

JULIO AUGUSTO MENDES DA SILVA

DESEMPENHO EXERGO-AMBIENTAL DO PROCESSAMENTO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

São Paulo
2013

JULIO AUGUSTO MENDES DA SILVA

DESEMPENHO EXERGO-AMBIENTAL DO PROCESSAMENTO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia

São Paulo
2013

JULIO AUGUSTO MENDES DA SILVA

DESEMPENHO EXERGO-AMBIENTAL DO PROCESSAMENTO DE
PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

Tese apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mecânica, Energia e Fluidos.

Orientador: Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr.

São Paulo
2013

*A humildade é a única base sólida
de todas as virtudes.*

Confúcio

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr que, além de orientador deste trabalho, se tornou um amigo que depositou a confiança necessária para que eu pudesse, além de desenvolver esta tese, crescer profissionalmente. Com o qual eu compartilhei bons momentos, em viagens, congressos, reuniões de projetos, almoços, jantares e até mesmo em festas.

À minha esposa, Joanna, pois o desejo de fazer pós-graduação juntos, em uma instituição que abrigasse as nossas diferentes áreas de atuação, foi um sonho que sonhamos juntos, planejamos, e estamos, agora, realizando uma parte importante do mesmo.

À minha família, pelo apoio incondicional à estranha ideia de voltar a ser estudante, mesmo após ter conquistado independência trabalhando como engenheiro.

Aos amigos, Prof. Dr. José Joaquim dos Santos, Prof. Dr. José Carlos Escobar e Dr. Luiz Pellegrini, com os quais tive a oportunidade de debater temas importantes para este trabalho.

Ao engenheiro da Petrobras Maurício Sugiyama por todos os esclarecimentos relativos às unidades de processo da refinaria analisada. Ao engenheiro da Petrobras Cláudio Plaza pelas informações relativas à planta de utilidades da refinaria e por ser um entusiasta do trabalho desenvolvido. Ao engenheiro da Petrobras Cláudio Rucker com o qual frutíferas discussões foram realizadas.

Aos engenheiros Daniel Florez, Bruno Mitsuo, Leandro Burkart e Daniel Bacellar que fazem ou fizeram parte do Laboratório de Engenharia Ambiental e Térmica - LETE e com os quais tive a oportunidade de trabalhar em diversos assuntos que contribuíram diretamente para esta tese.

Ao Prof. Dr. Ednildo Torres da UFBA, onde tudo começou. Ao Prof. Dr. Osvaldo Venturini e Prof. Dr. Electo Lora da UNIFEI, pela contribuição ao longo do caminho.

Aos amigos e companheiros de sala, Cadu, Juan Burbano, Roberto, Pablo, Izabela, Jamid e José, com os quais eu tive o prazer de conviver, debater, rir e aprender.

RESUMO

O processamento de petróleo e seus derivados é analisado pela aplicação combinada e sistemática da Primeira e da Segunda Lei da Termodinâmica, análise exergetica, permitindo a localização dos principais processos destruidores da capacidade de realização de trabalho ao longo da cadeia de processamento. Após a localização das irreversibilidades, diversas opções para melhoria dos processos são avaliadas. A exergia consumida nos processos é dividida em renovável e não renovável e posteriormente repartida, junto com as respectivas emissões de CO₂, entre as diversas correntes de cada unidade de processamento. Para uma repartição racional dos fluxos exergeticos e de CO₂, a análise exergoeconômica foi utilizada. Um sistema, que permite interações cíclicas entre a cadeia produtiva dos principais combustíveis utilizados no Brasil e a produção de eletricidade, foi elaborado a fim de permitir uma comparação entre os diversos combustíveis levando em consideração toda a cadeia produtiva. Esta comparação está fundamentada no consumo de exergia renovável e não renovável e nas emissões de CO₂. Pode-se concluir que o coque de petróleo é o combustível que mais emite CO₂, em seguida, encontram-se o carvão e a gasolina. O diesel hidrotratado vem após a gasolina, devido principalmente ao consumo de hidrogênio pelo hidrotratamento. Embora o diesel convencional emita mais SO_x e NO_x, este diesel exige menos exergia não renovável e emite menos CO₂ que o diesel hidrotratado. O hidrogênio, se produzido da forma convencional (reforma a vapor de hidrocarbonetos leves), é o combustível mais intenso em exergia não renovável e com emissão de CO₂ próxima ao valor da gasolina e maior que o valor obtido para o diesel convencional. O etanol se mostra uma boa alternativa ao uso dos derivados de petróleo, mesmo considerando configurações típicas para as usinas sucroalcooleiras.

Palavras-chave: Análise Exergetica. Análise Exergoeconômica. Combustíveis. Derivados de Petróleo. Exergia. Petróleo. Refinaria. Refino de Petróleo.

ABSTRACT

The oil processing is analyzed by the combined and systematic application of the First and Second Laws of Thermodynamics, exergy analysis, allowing the location of the processes responsible for the main destructions of work capability along the processing chain. After the location of irreversibilities, several options for improving processes efficiency are evaluated. The exergy consumed in the processes is divided into renewable and non-renewable and then distributed, along with their CO₂ emissions, among the various currents of each processing unit. For a rational distribution of the exergy and CO₂ flows, exergoeconomy analysis takes place. A system that allows cyclical interactions between the productive chain of the main fuels used in Brazil and electricity production, is designed to allow the comparison among different fuels taking into account the entire production chain. This comparison is based on renewable and non-renewable exergy consumption and CO₂ emissions. It can be concluded that the petroleum coke is the fuel that emits more CO₂ followed by coal and gasoline. The hydrotreated diesel comes after gasoline, mainly due to the consumption of hydrogen for hydrotreating. Although conventional diesel emit more NO_x and SO_x, this diesel requires less non-renewable exergy and emits less CO₂ than hydrotreated diesel. Hydrogen, if produced in the conventional way (steam reforming of light hydrocarbons) is the fuel most intense in non-renewable exergy consumption and has CO₂ emission near the value of gasoline and higher than the value obtained for conventional diesel. Ethanol is a good alternative to the use of petroleum derived fuels, even considering typical configurations for sugarcane mills.

Keywords: Exergy Analysis. Exergoeconomy Analysis. Fuels. Oil Products. Exergy. Oil Refinery. Oil Refining.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema representativo da origem biogênica do petróleo.	1
Figura 1.2 - Os fluxos de matéria e energia na Terra são dirigidos pelo contraste entre o Sol e Magma e o Espaço.....	5
Figura 1.3 - Consumo <i>per capita</i> de energia vs índice de desenvolvimento humano.....	6
Figura 1.4 - Componentes da exergia.....	13
Figura 1.5 - Diversos componentes da exergia total.	14
Figura 1.6 - Diferenças entre exergia química e energia livre de Gibbs em reações.	14
Figura 1.7 - Componentes dos balanços de energia, exergia e custo.	15
Figura 5.1 - Curvas PEV, ASTM 86, grau API, e polinomial representativa da curva PEV para o óleo cru analisado.	31
Figura 5.2 - Destilação a vácuo para análise das diversas formulações de eficiência exergetica.	41
Figura 5.3 - Curva PEV (<i>TBP</i>) para o óleo cru processado.....	42
Figura 5.4 - Curva PEV (<i>TBP</i>) para os produtos obtidos.	42
Figura 6.1 - Esquema simplificado de refino.	47
Figura 6.2 - Matriz exergetica da refinaria.	48
Figura 6.3 - Planta síntese da refinaria utilizada na análise exergoeconômica.	51
Figura 6.4 - Esquema simplificado de uma torre de destilação atmosférica.	54
Figura 6.5 - Esquema simplificado de uma torre de destilação a vácuo.	55
Figura 6.6- Diagrama de Grassmann da destilação combinada.....	59
Figura 6.7 - Esquema simplificado de um FCC "Lado a Lado".....	60
Figura 6.8 - Diagrama de Grassmann do FCC.	63
Figura 6.9 - Esquema simplificado do CQ.	65
Figura 6.10 - Processo de decoking.....	66
Figura 6.11 - Diagrama de Grassmann do coqueamento retardado.	69
Figura 6.12 - Planta síntese de uma UGH.	71
Figura 6.13 - Diagrama de Grassmann da UGH.	74

Figura 6.14 - Processo simplificado de um HDT de diesel.	76
Figura 6.15 - Diagrama de Grassmann da HDT.	79
Figura 6.16 - Processo de recuperação de enxofre.	82
Figura 6.17 - Planta síntese da planta de utilidades.	89
Figura 6.18 - Planta síntese simplificada de utilidades.	90
Figura 6.19 - Esquema da integração da planta de utilidades e das unidades de processo.	91
Figura 6.20 - Eficiência exergética e energética dos equipamentos presentes na planta de utilidades.	95
Figura 6.21 - Exergia destruída nos equipamentos da planta de utilidades.	95
Figura 6.22 - Esquema da refinaria para cálculo do rendimento exergético.	99
Figura 6.23 - Potência produzida pelo turbo-expansor e potência perdida no gás CO em função da vazão de gás CO.	101
Figura 6.24 - Ganho relativo de potência gerada pelo sistema com turbo-expansor em relação à potência que seria gerada pela mesma quantidade de gás combustível em um ciclo combinado de eficiência exergética igual a 60%.	102
Figura 6.25 - Modelo ORC utilizado na análise.	103
Figura 6.26 - Representação do ORC utilizado em um diagrama T-S.	103
Figura 6.27 - Classificação dos fluidos de trabalho para ORCs.	104
Figura 6.28 - Potência em função da temperatura da corrente quente e do fluido de trabalho.	106
Figura 6.29 - Uso da corrente de diesel leve para pré-aquecimento da água de alimentação.	108
Figura 6.30 - Uso da corrente de diesel leve para resfriamento do ar do compressor.	109
Figura 6.31 - Uso da corrente de diesel leve para resfriamento do ar do compressor e pré-aquecer a água de alimentação.	110
Figura 7.1 - Esquema representativo da modelagem exergoeconômica das unidades de processo.	114
Figura 7.2 - Custos exergéticos (kJ/kJ) unitários das correntes de utilidades.	122
Figura 7.3 - Custos exergéticos unitários (kJ/kJ) das correntes de combustíveis produzidas.	123
Figura 7.4 - Intensidade exergética (MJ/kg) das correntes produzidas.	124
Figura 7.5 - Intensidade exergética (azul) e custo exergético unitário (vermelho) das correntes produzidas.	125
Figura 7.6 - Metodologia utilizada para alocação das emissões de CO ₂	127
Figura 7.7 - Custo (CO ₂ /kJ) de produto de cada unidade de processo.	131

Figura 8.1 - Rotas para produção de energia elétrica.	134
Figura 8.2 – a) Etapa de processamento b) Custos da etapa de processamento c) Etapa de geração de eletricidade d) Custos da etapa de geração de eletricidade.	134
Figura 8.3 - Esquema representativo da rota de produção de combustíveis derivados do petróleo	136
Figura 8.4 - Alguns tipos de plataformas <i>offshore</i>	137
Figura 8.5 - FPSO (esquerda) durante operação de <i>offloading</i>	139
Figura 8.6 - Mapa dos oleodutos da região de São Paulo.	141
Figura 8.7 - Perfil de elevação genérico de um gasoduto.....	143
Figura 8.8 - Matriz elétrica nacional.	152
Figura 8.9 - Custos exergéticos e de CO ₂ para as fontes de geração de energia elétrica	153
Figura 8.10 - Valores para diferentes configurações de usinas de açúcar e álcool.	155
Figura 8.11 - Comparação entre diversos combustíveis.....	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resultados da análise exergética da refinaria de Tula.....	25
Tabela 5.1 - Alguns desvios presentes na formulação 1.....	38
Tabela 5.2 - Dados dos insumos e rejeitos de calor e eletricidade.	42
Tabela 5.3 - Propriedades termodinâmicas da destilação a vácuo simulada.	43
Tabela 5.4 – Valores das exergias das correntes da destilação a vácuo simulada.....	43
Tabela 5.5 - Métodos, resultados e fontes de incerteza.	44
Tabela 6.1 - Características da matriz exergética e de seus combustíveis.	48
Tabela 6.2 - Carga da destilação combinada.	55
Tabela 6.3 - Produtos da destilação combinada.	56
Tabela 6.4 - Fluxos consumidos na destilação combinada.....	56
Tabela 6.5 - Subprodutos da destilação combinada.	57
Tabela 6.6 - Resíduos da destilação combinada.	57
Tabela 6.7 - Utilização das torres, UTAA e URE.	57
Tabela 6.8 - Carga da unidade de craqueamento catalítico fluidizado.....	61
Tabela 6.9 - Produtos da unidade de craqueamento catalítico fluidizado.	61
Tabela 6.10 - Fluxos consumidos no craqueamento catalítico fluidizado.....	62
Tabela 6.11 – Subprodutos do craqueamento catalítico fluidizado.....	62
Tabela 6.12 - Resíduos do craqueamento catalítico fluidizado.	62
Tabela 6.13 - Utilização das torres, UTAA e URE.	63
Tabela 6.14 - Carga da unidade de coqueamento retardado.....	66
Tabela 6.15 - Produtos da unidade de coqueamento retardado.	67
Tabela 6.16 - Fluxos consumidos na unidade de coqueamento retardado.	67
Tabela 6.17 - Resíduos da unidade de coqueamento retardado.....	68
Tabela 6.18 - Utilização das torres, UTAA e URE.	68
Tabela 6.19 - Carga da unidade de geração de hidrogênio.....	72
Tabela 6.20 - Produto da unidade de geração de hidrogênio.....	72
Tabela 6.21 - Fluxos consumidos na unidade de geração de hidrogênio.	72
Tabela 6.22 - Subprodutos do processo de geração de hidrogênio.	72
Tabela 6.23 - Resíduos do processo de geração de hidrogênio.	73
Tabela 6.24 - Utilização das torres, UTAA e URE.	73
Tabela 6.25 - Carga da unidade de hidrotratamento.....	77

Tabela 6.26 - Produtos da unidade de hidrotratamento.	77
Tabela 6.27 - Fluxos consumidos na unidade de hidrotratamento.	78
Tabela 6.28 - Subprodutos da unidade de hidrotratamento.	78
Tabela 6.29 - Resíduos da unidade de hidrotratamento.....	78
Tabela 6.30 - Utilização das torres, UTAA e URE.	79
Tabela 6.31 - Carga da unidade de recuperação de enxofre.	83
Tabela 6.32 - Produto da unidade de recuperação de enxofre.....	83
Tabela 6.33 - Fluxos consumidos na unidade de recuperação de enxofre.	83
Tabela 6.34 - Subprodutos da unidade de recuperação de enxofre.	83
Tabela 6.35 - Resíduos da unidade de recuperação de enxofre.....	84
Tabela 6.36 - Carga da unidade de tratamento de águas ácidas.	85
Tabela 6.37 - Produto da unidade de tratamento de águas ácidas.	85
Tabela 6.38 - Fluxos consumidos da unidade de tratamento de águas ácidas.....	85
Tabela 6.39 - Subprodutos da unidade de tratamento de águas ácidas.....	85
Tabela 6.40 - Resíduos da unidade de tratamento de águas ácidas.	85
Tabela 6.41 – Taxas de transferência de exergia pela planta de utilidades.	92
Tabela 6.42 - Indicadores de desempenho energético e exergético aplicados aos equipamentos da planta de utilidades.	94
Tabela 6.43 - Fluxos que entram na refinaria.	96
Tabela 6.44 - Correntes que saem da refinaria sem passar pelo TE.....	97
Tabela 6.45 - Correntes que entram no TE.....	97
Tabela 6.46 - Correntes que saem do TE e retornam para os processos.	98
Tabela 6.47 - Resumo da análise exérgica nas unidades da refinaria.....	98
Tabela 6.48 - Cálculo do rendimento global da refinaria.	99
Tabela 6.49 - Correntes da destilação combinada resfriadas por água de resfriamento.....	102
Tabela 6.50 - Parâmetros fixos utilizados na avaliação do ORC	104
Tabela 6.51 - Parâmetros fixos utilizados na avaliação do ORC.	105
Tabela 6.52 - Correntes da destilação combinada resfriadas por água de resfriamento.....	106
Tabela 6.53 - Métodos para cálculo dos coeficientes convectivos.....	107
Tabela 6.54 - Parâmetros construtivos dos trocadores de calor.	108
Tabela 6.55 - Curva de desempenho da turbina a gás.	109
Tabela 6.56 - Curva de desempenho da turbina a gás.	111
Tabela 6.57 - Gases exaustos pelas unidades de processo	112

Tabela 7.1 - Coeficientes para cálculo do custos exergéticos em função do custo do petróleo e gás natural.....	126
Tabela 7.2 - Produção de combustível por unidade de processo.....	126
Tabela 7.3 - Produção de combustível por unidade de processo (agregado).	127
Tabela 7.4 - Composição molecular do gás ácido queimado na URE.	131
Tabela 7.5 - Coeficientes para cálculo do custo de emissão de CO ₂ em função do custo do petróleo e gás natural.....	132
Tabela 8.1 - FPSOs na bacia de Campos - RJ.	138
Tabela 8.2 - Resultados da etapa de processamento primário.....	139
Tabela 8.3 - Oleodutos Tebar - Refinaria.	141
Tabela 8.4 - Propriedades da tubulação.....	142
Tabela 8.5 - Propriedades do petróleo.....	142
Tabela 8.6 - Geração termelétrica por derivados de petróleo.....	144
Tabela 8.7 - Consumo fóssil e emissão de CO ₂ na produção de cana de açúcar.....	145
Tabela 8.8 – Matriz energética simplificada da construção da usina de Itaipu.....	147
Tabela 8.9 – Energia requerida para produção dos materiais utilizados para construção de geradores eólicos	148
Tabela 8.10 – Energia requerida para produção dos materiais utilizados para construção de termelétricas a carvão.	149
Tabela 8.11 – Consumo elétrico e térmico das etapas de mineração, conversão e fabricação.	150
Tabela 8.12 – Consumo elétrico e térmico das etapas de O&M, decomissionamento e disposição, e construção.	150
Tabela 8.13 – Matriz energética do Reino Unido e Alemanha.	151
Tabela 8.14 – Dados da matriz elétrica.	153
Tabela 8.15 – Diferentes configurações para a planta de utilidades de usinas sucro-alcooleiras.	154
Tabela 8.16 – Custos exergéticos e de emissão total de CO ₂ para os combustíveis analisados.	156
Tabela A.1 - Descrição, propriedades e quantidades dos fluxos da planta de utilidades	171
Tabela D.1 - Dados utilizados na Eq.D.1.	178
Tabela E.1 - Custos referentes à Fig.8.1	179

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ar Ambiente
AAD	Desvio Médio Absoluto (<i>Absolute Average Deviation</i>)
AC	Água Ácida
AD	Água Retificada
AI	Água Industrial
ANP	Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
AR	Água de Resfriamento
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AVM	Água de Vapor de Média Pressão
AVA	Água de vapor de Alta Pressão
B	Exergia/Caldeira (<i>Boiler</i>)
bdp	Barris por dia
BSW	Teor de água e sedimentos (<i>Basic Sediments and Water</i>)
C	Carbono
CC	Ciclo Combinado
COND	Condensado
COP	Coefficiente de desempenho
CQ	Coque de Petróleo
DE	Destilação Combinada
DEA	Dietanolamina/Desaerador (<i>Deaerator</i>)
DL	Diesel Leve
DP	Diesel Pesado
E	Energia
EDE	Equação de Estado
EE	Energia Elétrica
ETA	Estação de Tratamento de Água
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
FPS	<i>Floating Production System</i>
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i>
GA	Gás Ácido
GASBOL	Gasoduto Brasil- Bolívia
GC	Gás Combustível

GLN	Gasolina
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GN	Gás Natural
GO	Gasóleo
GOL	Gasóleo Leve
GOM	Gasóleo Médio
GOP	Gasóleo Pesado
GORT	Gasóleo Residual de Topo
GT	Turbina a Gas
GV	Gerador de Vapor
HDT	Hidrotratamento
HP	Alta Pressão (<i>High Pressure</i>)
HT	Troca de calor (<i>Heat Transfer</i>)
IP	Média Pressão (<i>Intermediate Pressure</i>)
KW	Fator de Watson
LP	Baixa Pressão (<i>Low Pressure</i>)
MDEA	Metil-Dietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MM	Massa Molar
MP	Potência Mecânica
IDH	Índice de desenvolvimento humano
N	Nafta, Nitrogênio
NL	Nafta Leve
NP	Nafta Pesada
NT	Número de tubos
O	Oxigênio
OC	Óleo Combustível
ODEC	Óleo Decantado
OLR	Óleo Leve de Reciclo
ORC	Ciclo Rankine Orgânico (<i>Organic Rankine Cycle</i>)
Q	Querosene
P	Bomba (<i>Pump</i>)
PA	Circulação de fração (<i>Pumparound</i>)
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PEV	Ponto de Ebulição Verdadeiro

PI	Sistema de informação (<i>Plant Information</i>)
PIB	Produto interno bruto
PNA	Parafínicos Naftênicos e Aromáticos
PT	Passo Transversal
RAT	Resíduo Atmosférico
RB	Caldeira de Recuperação (<i>Recovery Boiler</i>)
Re	Número de Reynolds
RV	Resíduo de Vácuo
SAL	Salmoura
SC	Superfície de Controle
T	Turbina
TBP	Ponto Verdadeiro de Ebulição (<i>True Boiling Point</i>)
TC	Trocador de Calor
TE	Transferência e Estocagem
TEG	Trietilenoglicol
tep	Tonelada equivalente de petróleo
TG	Turbina a gás
TV	Turbina a vapor
UGH	Unidade de Geração de Hidrogênio
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UT	Utilidades
UTAA	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas
UTGCA	Unidade de Tratamento de Gás de Caraguatatuba
V	Válvula
VA	Vapor de Alta Pressão
VABP	Média Volumétrica do Ponto de Ebulição (<i>Volumetric Average Boiling Point</i>)
VB	Vapor de Baixa Pressão
VC	Volume de Controle
VM	Vapor de Média Pressão
Vol	Volume
WTP	Unidade de tratamento de água (<i>Water Treatment Process</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

b	Exergia específica (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
B	Exergia (kJ), Fluxo de exergia (kW), Espaço entre chicanas (m)
C_p	Calor específico a pressão constante (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
c	Custo exergético unitário (kJ/kJ) ou (\$/kJ), custo de emissões (gCO ₂ /kJ)
C	Fluxo de custos (kW) ou (\$/s)
d	Diâmetro do tubo (m)
D	Diâmetro da carcaça (m)
f	Fator de atrito
g	Aceleração da gravidade (m/s ²)
G	Energia Livre de Gibbs (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
h	Entalpia específica (kJ/kg) ou (kJ/kmol) / Diferença de cota (m)
H	Entalpia (kJ), Hidrogênio
h _L	Perda de carga distribuída (m)
i	Corrente elétrica (Ampere)
k _L	Perda de carga localizada (m)
L	Comprimento (m) ou (km)
m	Massa (kg), Fluxo de massa (kg/s)
P	Pressão (kPa), (MPa) ou (bar)
PCI	Poder calorífico inferior (kJ/kg) ou (MJ/kg)
PCS	Poder calorífico superior (kJ/kg) ou (MJ/kg)
Q	Calor, (kJ), Taxa de transferência de calor (kW)
R	Resistência elétrica (Ohm)
Re	Número de Reynolds
s	Entropia específica (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
S	Entropia (kJ/K), Taxa de geração de entropia (kW/K), enxofre
S _g	Entropia gerada (kW/K) ou (kJ/kg.K) ou (kJ/kmol.K)
SG	Densidade Relativa (<i>Specific Gravity</i>)
T	Temperatura (K) ou (°C)
u	Energia interna (kJ/kg) ou (kJ/kmol)
V	Velocidade (m/s), (km/h) ou (nós) e Volume (m ³)
W	Trabalho (kJ), Potência (kW)
x	Fração mássica, título do vapor, coeficiente para distribuição de custos
y	Fração molar

Z Taxa de custos de equipamentos (\$/s), Altura (m)

Símbolos Gregos

γ Coeficiente de atividade
 δ Variação (função de linha)
 Δ Variação
 ε Rugosidade (m)/ Efetividade
 ρ Massa específica (kg/m³)
 μ Viscosidade dinâmica (Pa.s) ou (cP)
 η Eficiência
 φ Coeficiente para cálculo da exergia química
 ω Fator de acentricidade

Subscritos

0 Referência, externo
A Água
AC Água ácida
Amb Ambiente
b Exergia, evaporação (*boiling*)
B Exergia
br Evaporação reduzida (*boiling reduced*)
C Calculado/Carbono/Crítico/Consumida
Cond Condensado
CONS Consumido
D Destruída
Dest Destruída
e Equilíbrio com ambiente
Ger Gerada
GI Gás Ideal
H High/hidrogênio
i Interno, equilíbrio na mistura
M Mistura
N Nitrogênio
NR Não Renovável
O Oxigênio
P Produto
PC Pseudo Crítico
PROD Produto
Q Calor
R Renovável
S Enxofre
T Total

Sobrescritos

0	Ambiente
Abs	Absoluto
Qui	Química

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
Lista de Símbolos	xiv
Sumário	xvii
1. Introdução	1
1.1. <i>Formação do petróleo</i>	<i>1</i>
1.2. <i>Produção de petróleo (upstream).....</i>	<i>2</i>
1.3. <i>Refino de petróleo (downstream)</i>	<i>3</i>
1.4. <i>Sustentabilidade</i>	<i>4</i>
1.5. <i>Conceitos termodinâmicos</i>	<i>7</i>
1.5.1. Primeira Lei da Termodinâmica	7
1.5.2. Segunda Lei da Termodinâmica	9
1.5.3. Exergia.....	11
1.5.4. Análise exergoeconômica.....	15
1.5.5. Estrutura da tese.....	18
2. Revisão bibliográfica sobre processamento de petróleo	20
3. Objetivo	26
4. Metodologia	27

5. Cálculo de propriedades e eficiência exergética	30
5.1. <i>Caracterização do petróleo e de suas frações.....</i>	30
5.2. <i>Cálculo de propriedades termodinâmicas.....</i>	33
5.2.1. Exergia física	34
5.2.2. Exergia química.....	35
5.3. <i>Eficiência exergética em processos de separação de petróleo</i>	37
6. Refino de petróleo: análise exergética e possíveis melhorias.....	46
6.1. <i>Descrição global do processo</i>	46
6.2. <i>Coleta de dados e modelagem.....</i>	49
6.3. <i>Descrição e análise exergética das unidades.....</i>	50
6.3.1. Destilação combinada (DE).....	52
6.3.2. Craqueamento catalítico fluidizado (FCC).....	59
6.3.3. Coqueamento retardado (CQ).....	64
6.3.4. Unidade de geração de hidrogênio (UGH).....	69
6.3.5. Hidrotratamento (HDT).....	74
6.3.6. Unidade de recuperação de enxofre (URE).....	80
6.3.7. Unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA).....	84
6.3.8. Planta de utilidades (UT).....	86
6.4. <i>Eficiência global.....</i>	96
6.4.1. Refinaria como unidade de separação	99
6.5. <i>Possíveis melhorias</i>	100
6.5.1. Turbo-Expansor	100
6.5.2. Aproveitamento da exergia enviada ao sistema de resfriamento	102
6.5.3. Potencial de geração de potência dos gases de exaustão.....	111
7. Análise exergoeconômica e alocação de CO₂ no refino de petróleo	113
7.1. <i>Equacionamento exergoeconômico das unidades de processo.....</i>	113
7.1.1. Alocação de resíduos	113
7.1.2. Unidades de processo	116
7.2. <i>Equacionamento exergoeconômico da planta de utilidades.....</i>	117
7.2.1. Turbina a gás	117
7.2.2. Turbinas a vapor	118

7.2.3.	Geradores de vapor.....	119
7.2.4.	Bombas.....	119
7.2.5.	Trocadores de calor.....	119
7.2.6.	Compressores de ar.....	120
7.2.7.	Desaeradores.....	120
7.2.8.	Válvulas.....	120
7.2.9.	Unidade de tratamento de água.....	121
7.3.	<i>Resultados da análise exergoeconômica.....</i>	<i>121</i>
7.3.1.	Correntes de utilidades.....	121
7.3.2.	Produtos do refino.....	122
7.4.	<i>Alocação das emissões de CO₂.....</i>	<i>127</i>
7.4.1.	Unidades de processo.....	128
7.4.2.	Turbinas a gás.....	129
7.4.3.	Geradores de vapor.....	129
7.4.4.	Resultados.....	130
8.	Análise exérgica, de renovabilidade e de emissão de CO₂ para combustíveis.....	133
8.1.	<i>Rota do petróleo e gás.....</i>	<i>135</i>
8.1.1.	Separação primária.....	136
8.1.2.	Transporte marítimo de petróleo.....	139
8.1.3.	Transporte de petróleo por dutos.....	140
8.1.4.	Transporte de gás por dutos.....	143
8.1.5.	Refino de petróleo.....	144
8.1.6.	Geração termelétrica.....	144
8.2.	<i>Rota da biomassa.....</i>	<i>145</i>
8.3.	<i>Geração hidrelétrica.....</i>	<i>146</i>
8.4.	<i>Geração eólica.....</i>	<i>147</i>
8.5.	<i>Rota do carvão.....</i>	<i>148</i>
8.6.	<i>Rota do urânio.....</i>	<i>149</i>
8.7.	<i>Matriz elétrica nacional.....</i>	<i>152</i>
8.8.	<i>Comparação entre combustíveis.....</i>	<i>155</i>
8.8.1.	Limitações da análise.....	157
9.	Conclusão.....	159

9.1. <i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	161
Referências Bibliográficas	162
Apêndice A - Descrição dos fluxos da planta de utilidades	171
Apêndice B - Memorial de cálculo da exergia necessária ao transporte marítimo de petróleo e emissão de CO₂	175
Apêndice C - Memorial de cálculo da exergia necessária ao transporte dutoviário de petróleo	176
Apêndice D - Memorial de cálculo da variação de pressão durante o transporte de gás natural por gasodutos	177
Apêndice E - Tabela dos custos calculados para Fig. 8.1	179

1. INTRODUÇÃO

1.1. FORMAÇÃO DO PETRÓLEO

Petróleo está sendo continuamente criado e destruído (MILLER, 1996). De acordo com Hook et al. (2010), duas teorias geológicas tentam explicar como o petróleo é formado: a Teoria Biogênica e a Teoria Abiótica. A Teoria Biogênica defende que o petróleo é originário de matéria orgânica produzida com utilização da energia solar por meio da fotossíntese e transformada em petróleo como auxílio do calor transferido pelo magma, Fig.1.1. Enquanto a Teoria Abiótica, ou abiogênica, declara que o petróleo se origina de processos não biológicos que ocorrem a alta pressão e temperatura, como as encontradas nas proximidades do manto terrestre, nas quais o equilíbrio químico favorece a síntese de hidrocarbonetos. O primeiro grande defensor da Teoria Abiótica foi o cientista Russo Mendeleev (1877 a 1902), que propôs que o petróleo é formado por reações entre carbonatos de ferro e água em regiões próximas ao manto terrestre. Apesar das duas teorias possuírem respaldo científico, a Teoria Biogênica é a mais aceita devido à falta de descobertas comerciais de origem abiótica.

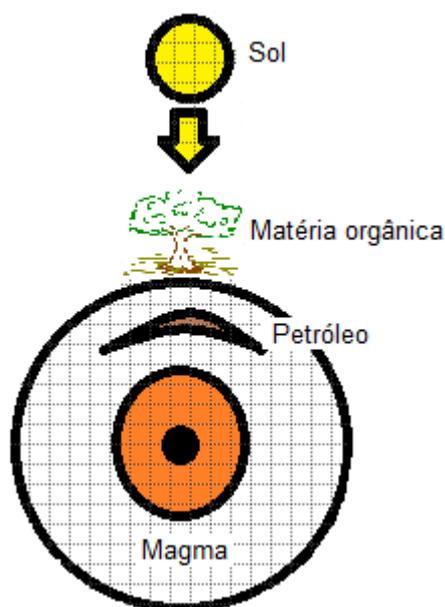


Figura 1.1 - Esquema representativo da origem biogênica do petróleo.

Nada impede porém, que as duas teorias sejam verdadeiras, ou mesmo que petróleo abiótico tenha suas características modificadas durante o período de migração e acumulação em rochas reservatório. De uma forma ou de outra, o processo de geração de petróleo é contínuo e a

maioria dos defensores das duas teorias concorda que a taxa do processo atual de extração é aparentemente muitas vezes superior à taxa de geração. Este mesmo raciocínio pode ser empregado aos combustíveis ditos "renováveis", que, se consumidos a uma taxa maior do que a taxa natural de reposição, causarão desequilíbrio no ecossistema por meio da degradação do solo e comprometimento da biodiversidade do planeta.

1.2. PRODUÇÃO DE PETRÓLEO (*UPSTREAM*)

O petróleo é extraído da rocha reservatório por elevação natural nos poços surgentes, ou por meio de métodos artificiais de elevação, como listado por Thomas (2001):

1. Gás *lift*: no qual gás comprimido é utilizado para aumentar a pressão no poço facilitando assim a elevação do petróleo;
2. Bombeamento centrífugo submerso: no qual a energia é transmitida através de um cabo elétrico para o fundo do poço, de onde a energia elétrica é transmitida para a bomba centrífuga que, por sua vez, transmite a energia ao fluido;
3. Bombeamento mecânico com hastes: método mais utilizado em todo o mundo, no qual o movimento rotativo de um motor é transformado em alternativo em uma unidade de bombeamento localizada próxima à cabeça do poço. Uma coluna de hastes transmite o movimento alternativo para o fundo do poço, acionando uma bomba que eleva os fluidos produzidos pelo reservatório para a superfície;
4. Bombeamento por cavidades progressivas: neste método, a transferência de energia para o fluido é feita por uma bomba de cavidades progressivas que trabalha imersa no poço;

A escolha do método de elevação está relacionada à profundidade do poço, viscosidade e composição do fluido produzido, que normalmente contém óleo, água, gás e areia.

Após a elevação do fluido produzido, o mesmo é direcionado ao processamento primário que pode ocorrer no mar, *offshore*, ou em terra, *onshore*. O processamento primário, segundo Cardoso (2005), tem como finalidades:

1. Promover a retirada de parte das impurezas em suspensão;
2. Tratar a água produzida de modo a devolvê-la livre de impurezas ao meio ambiente ou utilizá-la para reinjeção;

3. Facilitar o transporte para os terminais e refinarias;
4. Reduzir os problemas de corrosão e incrustação;
5. Aumentar a vida útil de equipamentos e catalisadores em processos de refino;

A depender do tipo de fluido produzido e da viabilidade técnico-econômica, uma planta de processamento primário pode ser simples ou complexa (THOMAS, 2001). O processamento primário pode ser simplificado descrito como: os fluidos produzidos por diversos poços entram no *manifold* da planta e são direcionados a um separador. Este separador tem a função de separar a água, o óleo e o gás. A água é tratada e descartada ou reinjetada. O gás é tratado, reinjetado ou transferido como gás natural liquefeito ou através de gasodutos. O óleo é tratado e armazenado para posterior transferência. O tratamento do óleo visa evitar problemas de corrosão no transporte e armazenamento e adequar o óleo aos teores de sal e ao BSW (*basic sediments and water*) requeridos pelas refinarias.

1.3. REFINO DE PETRÓLEO (*DOWNSTREAM*)

O óleo produzido no processamento primário, ao chegar à refinaria, é misturado a óleos produzidos em outras unidades de processamento primário e/ou comprados no mercado, a fim de adequá-lo à produção dos combustíveis finais requeridos.

O primeiro processo em uma refinaria é o processo de dessalgação para redução da água emulsificada e dos sais presentes. Neste processo, o óleo é aquecido e misturado à água retificada¹ que ajuda na absorção de sais e na coalescência das moléculas de água emulsificadas. Posteriormente, o petróleo dessalgado é enviado à unidade de destilação, normalmente composta pela torre de destilação atmosférica e pela torre de destilação a vácuo. O processamento subsequente depende do tipo de refinaria e dos produtos requeridos, podendo incluir processos como:

- Hidrotratamento e geração de hidrogênio, para produção de combustíveis com baixo teor de enxofre;
- Coqueamento, para aumento da relação H/C dos produtos remanescentes;
- Craqueamento catalítico para aumento da produção de médios e leves, entre outros.

¹ A água retificada é proveniente do processo de tratamento de águas ácidas produzidas pela refinaria.

Alguns dos produtos semi-acabados são misturados entre si e a alguns aditivos de forma a obter a maior quantidade possível de produtos de alto valor, obedecendo às especificações do mercado.

Os principais resíduos do processo de refino, segundo Fahim et al. (2010), são:

1. Água, lançada na atmosfera pelos processos de resfriamento evaporativo (torres de resfriamento);
2. Salmoura, resíduo do processo de dessalgação rico em sais e com teor de óleo de 100-300 mg/l;
3. Resíduos sólidos e lodo, considerados tóxicos devido principalmente ao alto teor de metais;
4. Compostos Orgânicos Voláteis.

Além dos resíduos citados, diversos tipos de combustível são utilizados extensamente nos fornos, refuladores, geradores de vapor e turbinas a gás, produzindo junto aos gases exaustos: CO₂, NO_x, SO_x e material particulado.

1.4. SUSTENTABILIDADE

A quantidade total de energia disponível no planeta, de uma forma ou de outra, está ligada à energia proveniente do Sol e à energia proveniente do magma, sendo que o fluxo destas energias e de suas derivações em direção à superfície do planeta é constante e finito. Fenômenos naturais como fotossíntese, ventos, marés, fluxo dos rios, formação de petróleo e urânio e radiação solar permitem ao homem, por meio de processos de conversão de energia, suprir suas necessidades.

A definição tradicional de sustentabilidade se aplica a estratégias e políticas que atendem às demandas atuais da sociedade sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender suas demandas (SCHMIDHEINY, 1992). A partir desta definição, qualquer combustível, de origem fóssil ou não, pode ser considerado sustentável a depender das taxas naturais de geração e de consumo dos mesmos e da taxa na qual os resíduos poluentes são transformados. É importante salientar que a taxa de geração natural não está relacionada ao tempo necessário

à formação do combustível (milhares de anos) e sim à quantidade por unidade de tempo na qual o mesmo está sendo continuamente gerado.

Segundo Wall (1977), o planeta Terra pode ser visto como um sistema operando em um ciclo termoquímico entre o Sol e o Espaço. Esta ideia pode ser estendida para incluir o magma terrestre, junto ao sol, como fonte de energia. Desta forma, a Terra operaria entre dois reservatórios: o reservatório quente composto pelo Sol e pelo magma terrestre e o reservatório frio composto pelo espaço, Fig. 1.2. Desta maneira, a Terra aproveita a energia do Sol e do magma para manter os ciclos naturais, a vida no planeta, o desequilíbrio químico entre os sistemas, podendo inclusive armazená-la (geração de combustíveis fósseis).

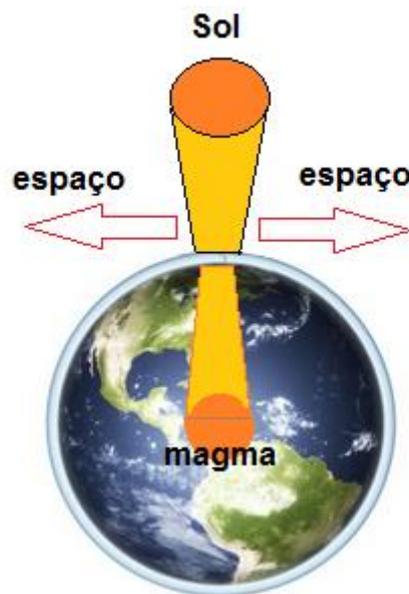


Figura 1.2 - Os fluxos de matéria e energia na Terra são dirigidos pelo contraste entre o Sol e Magma e o Espaço (adaptado de WALL, 1977).

Tendo em vista a necessidade de crescimento econômico dos países em desenvolvimento e não desenvolvidos e a forte relação entre o índice de desenvolvimento humano (IDH) e o consumo de energia *per capita*, ver Fig. 1.3, considerando ainda o aporte contínuo porém finito de energia fornecida ao planeta em conjunto com a impossibilidade de reciclagem contínua ou total da energia consumida, dada pela Segunda Lei da Termodinâmica, a questão energética mostra-se complexa e essencial ao desenvolvimento humano.

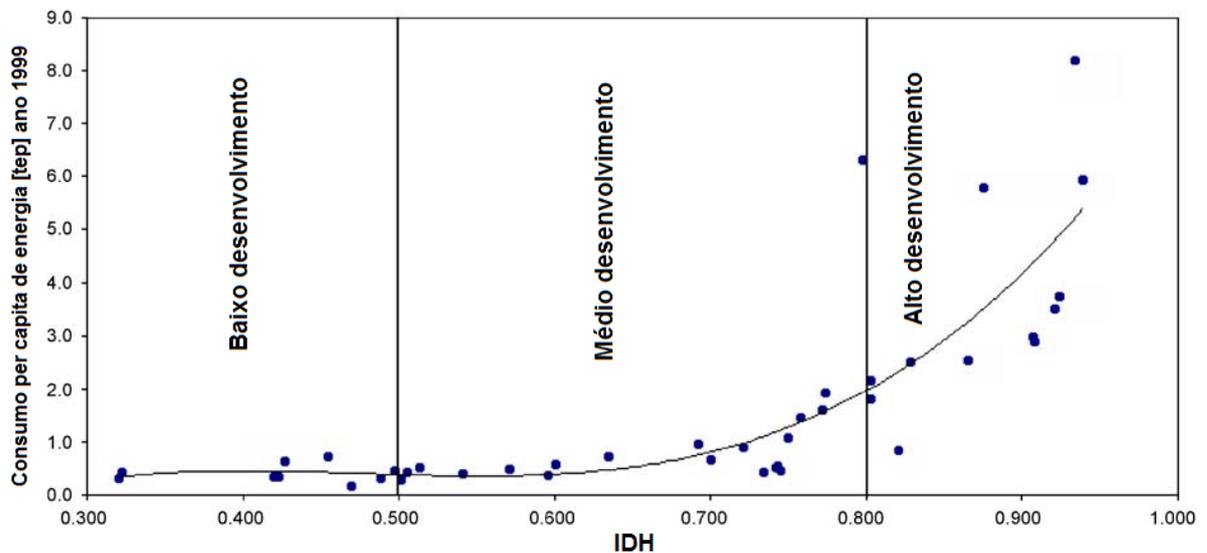


Figura 1.3 - Consumo *per capita* de energia vs índice de desenvolvimento humano (adaptado de Dias, Mattos e Balestieri, 2004).

Acredita-se, porém, que níveis de desenvolvimento comparáveis aos alcançados até o presente são possíveis sem que seja necessário um aumento semelhante na utilização de energia como se verificou no processo de desenvolvimento anterior (REIS, 2011).

Outro problema que pode afetar a capacidade das gerações futuras de atenderem suas necessidades é a elevação da temperatura terrestre devido ao aumento na concentração atmosférica dos gases que provocam o efeito estufa. Este efeito se deve ao uso de fontes energéticas com taxa de geração natural muito inferior à taxa de consumo. Um problema adicional causado pela elevação da temperatura terrestre média e pelo aumento na concentração de CO₂ é a diminuição da exergia de combustíveis (capacidade de realização de trabalho ou mudanças). Esta diminuição da exergia, para combustíveis fósseis, encontra-se entre 0,35% e 0,37% para uma variação de temperatura de 4°C e para uma concentração de CO₂ na atmosfera de 710 ppm (VALERO, VALERO, 2011).

Para lidar com os problemas citados, as duas estratégias listadas abaixo são importantes:

- Transferência da demanda: diminuição do consumo de fontes que possuem taxa natural de geração menor que a taxa de consumo com aumento das fontes que possuem taxa natural de geração maior que a taxa de consumo;
- Diminuição da demanda: por meio do aumento na eficiência dos processos de produção; políticas educacionais para fomento ao consumo racional de energia e bens, uma vez que os últimos necessitam de energia para serem produzidos e descartados;

planejamento familiar, diminuindo assim o número de seres humanos no planeta e consequentemente o consumo total de energia.

É importante salientar que a grande maioria da população, devido a questões culturais e por influência política, acredita que o desenvolvimento de uma nação pode ser medido por dados brutos, como o produto interno bruto (PIB). Com base em indicadores brutos busca-se sempre um grande crescimento econômico geral. Sob a ótica da sustentabilidade, o que é viável é o decréscimo econômico (diminuição do consumo de bens e energia em geral) seguido porém, por um decréscimo um pouco mais acentuado nas taxas de natalidade. Estas taxas negativas de crescimento causariam um aumento no PIB *per capita* simultaneamente a uma diminuição na necessidade global de consumo de energia, água, minerais, entre outros. A redução na taxa de natalidade encontra seus principais entraves em questões de ordem cultural e religiosa enquanto a redução do crescimento econômico encontra entraves de viés político e cultural. O decréscimo na taxa de natalidade não pode ser drástico de forma a evitar problemas previdenciários e os demais problemas relacionados ao rápido envelhecimento da população.

1.5. CONCEITOS TERMODINÂMICOS

1.5.1. Primeira Lei da Termodinâmica

A Primeira Lei da Termodinâmica confere o caráter conservativo à energia. Ou seja, a energia do universo é constante, não podendo ser destruída nem criada. A Primeira Lei, também é conhecida como equivalente mecânico (J) do calor (cal), visto que a equivalência entre as outras formas de energia mecânica como cinética e potencial já eram conhecidas de longa data.

A formulação geral do princípio de conservação da energia exigiu um longo processo de amadurecimento até ter sido demonstrado, de forma experimental, não apenas que a energia se conserva, mas que os diversos tipos de energia são equivalentes. Vários pesquisadores estiveram trabalhando, de forma mais ou menos independente, sobre o problema do equivalente mecânico do calor. Destaca-se a mente iluminada de Mayer que conseguiu, a partir dos fenômenos relacionados à fisiologia da respiração e da análise do corpo humano,

visto como uma máquina, generalizar o princípio de conservação da energia para diversos fenômenos. Mayer, porém, obteve menor reconhecimento que Joule, embora tenha enunciado o princípio da equivalência entre trabalho e calor, em maio de 1842, um ano e meio antes da publicação de Joule. Este último, apesar de ter publicado os resultados da sua análise sobre o princípio da equivalência, somente em agosto de 1843, realizou um meticuloso e criativo trabalho experimental que levou a comunidade científica a imortalizá-lo ao associar o seu nome à unidade de energia no sistema internacional de unidades (PASSOS, 2009).

A descoberta de Mayer se deu quando ele estava a serviço da marinha holandesa, na ilha de Java, e percebeu que o sangue de seus pacientes, no clima mais quente, era mais claro do que no clima mais frio da Europa, e associou esta diferença da cor a maior quantidade de oxigênio no sangue nas condições tropicais da ilha, causada pela menor combustão dos alimentos para manter o calor do corpo. Desta observação Mayer concluiu que a energia mecânica dos músculos provinha da energia química dos alimentos, sendo intercambiáveis a energia mecânica, o calor e a energia química (MASON, 2001 apud PASSOS, 2009).

Benjamin Thomson, o conde Rumford, nasceu nos EUA e realizou a maior parte de suas pesquisas em Munique. Sendo diretor do arsenal de Munique, concluiu que o aquecimento provocado pelo atrito entre a broca e o tubo do canhão podia gerar calor indefinidamente (PASSOS, 2009). Desta forma, conde Rumford contrariou a teoria dominante na época, que concedia ao calórico, um ente finito presente em cada uma das substâncias, o efeito do aumento de temperatura.

Já os experimentos de Joule foram baseados na dissipação de calor em um corpo atravessado por uma corrente elétrica², fenômeno hoje conhecido como efeito Joule. Medindo-se a variação de temperatura em diversas substâncias atravessadas pelo condutor, foi possível a determinação do calor específico das mesmas com relativa precisão e a equivalência entre o trabalho mecânico, necessário para geração da energia elétrica, e o calor, responsável pela variação na temperatura da substância analisada, $mgh= Ri^2t=mc_p\Delta T$.

A equação da conservação da energia pode então ser definida em termos de taxa como na Eq.(1.1). Esta equação indica que a taxa de variação de energia com o tempo em um volume

² Faraday criou o gerador elétrico em 1831.

de controle (VC) é igual à taxa na qual calor é fornecido ao volume de controle menos a taxa na qual trabalho é produzido pelo volume de controle somados aos fluxos mássicos de energia através da superfície de controle (SC).

$$\dot{Q} = \frac{d}{dt} \int_{VC} \left(u + gh + \frac{v^2}{2} \right) \cdot \rho \cdot dV + \int_{SC} \left(h + gh + \frac{v^2}{2} \right) \cdot \rho \cdot (\vec{n} \cdot \vec{v}) \cdot dA + \dot{W} \quad (1.1)$$

1.5.2. Segunda Lei da Termodinâmica

O nascimento da Segunda Lei da Termodinâmica se deu em 1824 com o trabalho do engenheiro francês, graduado na famosa École Polytechnique em Paris, Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), “Reflexões sobre o poder motriz do fogo e sobre as máquinas concebidas para utilizar este poder” traduzido em 1943 por Thurston (THURSTON, 1943). Em seu trabalho, Carnot, provavelmente inspirado pela obra de seu pai, Lázare Carnot, sobre a potência máxima que pode ser atingida por uma máquina hidráulica, publicou o famoso ciclo no qual um pistão percorre dois processos isotérmicos (compressão e expansão) alternados com dois processos adiabáticos (compressão e expansão). Este ciclo, que posteriormente ficou conhecido como ciclo de Carnot, estabelece o equivalente mecânico máximo do calor. Ainda neste trabalho Carnot cita que a potência motriz da “máquina de fogo” depende apenas da quantidade de calor fornecida e da temperatura na qual o calor é fornecido e rejeitado. Anunciou ainda, que a eficiência do ciclo depende apenas das temperaturas de operação. O trabalho de Carnot levou Thomson, lorde Kelvin, a desenvolver o conceito de temperatura absoluta e ao professor alemão Rudolf Clausius, em 1860, a introduzir o conceito de entropia (PASSOS, 2003).

De acordo com a maioria dos livros de termodinâmica empregados nos cursos de graduação em engenharia mecânica e química, como por exemplo Moran e Shapiro (2002), Van Wylen, Sonntag e Borgnakke (1998), Abbot, Smith e Van Ness (2006), dois são os enunciados da Segunda Lei da Termodinâmica:

- Enunciado de Clausius: É impossível para qualquer sistema operar de maneira que o único resultado seria a transferência de energia sob a forma de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente;

- Enunciado de Kelvin-Planck: É impossível para qualquer sistema operar em um ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de trabalho para suas vizinhanças enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório térmico.

Os dois enunciados são equivalentes, o que é provado pela verificação de que a violação de um deles sempre acarreta a violação do outro. Clausius também observou que a quantidade termodinâmica mostrada na Eq.(1.2), integral cíclica do calor pela temperatura na fronteira de fornecimento do mesmo, é igual a zero para ciclos reversíveis e menor que zero para ciclos irreversíveis. Verificou também que a quantidade $\delta Q/T$ depende apenas dos estados termodinâmicos³, é uma função de ponto⁴, e portanto, concluiu que se trata de uma propriedade termodinâmica, que foi denominada entropia.

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad (1.2)$$

A utilização desta propriedade é estendida de ciclos para processos e a desigualdade foi substituída pelo termo de geração de entropia, tal qual Eq. (1.3).

$$\Delta s = \int \frac{\delta Q}{T} + S_{gerado} \quad (1.3)$$

A verificação de que a entropia gerada é sempre maior que zero, conhecida como princípio do aumento de entropia ou princípio da impossibilidade de redução da entropia⁵ como em Gyftopoulos e Beretta (1991), possui fortes implicações filosóficas, como afirmado pelo próprio Clausius: "A entropia do universo tende sempre para um máximo" (BUTLER, 2007).

³ A entropia é calculada pela integração do calor sobre a temperatura em processos reversíveis, porém a variação desta propriedade entre dois estados termodinâmicos é dada para qualquer tipo de processo: reversível ou irreversível.

⁴ O conceito de função de ponto (propriedades termodinâmicas) e função de linha (calor e trabalho) está associado à necessidade ou não de conhecimento do processo para o cálculo da variação da quantidade em análise. As funções de ponto não necessitam de tal conhecimento e possuem propriedades matemáticas específicas, como a igualdade entre as derivadas cruzadas de segunda ordem, o que leva a uma série de relações entre as propriedades, conhecidas como relações de Maxwell.

⁵ Note que a entropia de um sistema pode ser reduzida, porém a entropia de universo não.

Este princípio é utilizado em diversas áreas do conhecimento como sociologia, filosofia, política ou mesmo em psicologia, como no trabalho de Morin (2005), no qual um conceito derivado do conceito de entropia, porém oposto ao mesmo, a negentropia, é utilizado para descrever a força motriz organizacional.

Alternativamente à definição clássica de entropia, Lieb e Yngvason (1999) apud Thess (2011) definem esta propriedade como a propriedade termodinâmica que quantifica a acessibilidade adiabática entre dois estados termodinâmicos. A acessibilidade adiabática consiste em uma interação, usando um dispositivo qualquer e um peso, de modo que o dispositivo sempre volte ao seu estado inicial ao final do processo enquanto o peso pode ter sua posição, energia potencial, modificada. Esta definição alternativa claramente relaciona a entropia à capacidade de migração entre estados termodinâmicos diferentes.

A Segunda Lei da Termodinâmica possui uma série de consequências de grande abrangência:

- Impõe limites aos processos de conversão térmica de energia;
- Impede a construção dos chamados moto-perpétuos de segunda ordem (máquinas que reutilizam indefinidamente a energia gerada por si próprias): daí nasce a impossibilidade de reciclagem total e contínua da energia utilizada no planeta;
- Define a direção na qual os processos devem ocorrer (flecha do tempo);
- Define o equilíbrio químico de reações e fases.

A possibilidade de geração de entropia em processos irreversíveis reflete um fenômeno físico que é fortemente distinto dos princípios de conservação que se aplicam aos fenômenos físicos da mecânica. Ela mostra a necessidade de considerar não somente as propriedades que são conservadas, como energia, massa, momento e cargas elétricas, mas também as propriedades que são espontaneamente criadas, como entropia (GYFTOPOULOS e BERETTA, 1991).

1.5.3. Exergia

De acordo com a impressão popular, todos os processos reais possuem perdas de energia. Entretanto esta interpretação não é satisfatória uma vez que a energia se conserva. Uma análise mais profunda revela que em processos reais a energia não é destruída e sim transformada em outras formas de energia menos adequadas à realização de trabalho. Assim,

além da energia, outra quantidade física deve ser introduzida para caracterizar a qualidade do tipo de energia em consideração (SZARGUT, 2005a).

Antes do termo exergia, que significa trabalho que pode ser extraído, sugerido pelo Iugoslavo Z. Rant em 1956, diversas nomenclaturas foram utilizadas para definir o conceito de exergia, cujos fundamentos teóricos foram expostos por Gibbs em 1875 no trabalho intitulado "*On the equilibrium of Heterogeneous Substances*" (RIVERO, MONTERO e PULIDO, 1990):

- Energia utilizável, por Gouy em 1889;
- Capacidade de trabalho técnico, por Bosnjakovic em 1935;
- Rendimento calórico, por Grigull em 1945;
- Disponibilidade, por Keenan em 1951;
- Trabalho técnico máximo, por Schmidt em 1953;
- Energia não degradada em calor, por Gibert em 1955;

O método da exergia refere-se à utilização conjunta da Segunda Lei da Termodinâmica, que mede o grau de degradação da energia, e da Primeira Lei da Termodinâmica, lei da conservação de energia, de forma sistemática.

Esta grandeza desempenha um papel fundamental na avaliação dos processos de conversão de energia, uma vez que a mesma permite a quantificação da capacidade de realização de mudanças. A capacidade de realização de mudanças, alterações, transformações, é o que realmente se espera da energia adquirida. Quando esta capacidade é diminuída, mais energia é necessária para suprir as mesmas necessidades. Desta forma, a medição da exergia destruída nos processos, bem como a quantidade de exergia destruída para obtenção de um combustível, é um parâmetro importante na escolha de processos e combustíveis a serem utilizados de forma a tornar a matriz energética realmente sustentável (PELLEGRINI, 2009).

Desconsiderando-se efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial, pode-se dividir a exergia em quatro componentes: exergia cinética, potencial, física e química, como mostrado na Fig. 1.4.

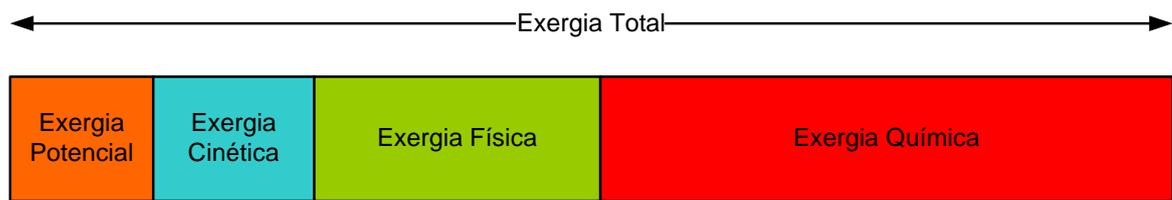


Figura 1.4 - Componentes da exergia (PELLEGRINI, 2009).

A exergia cinética e potencial equivalem, respectivamente, à energia cinética e potencial, pois teoricamente podem ser totalmente convertidas em trabalho. Na maior parte das análises de sistemas térmicos, os valores das exergias cinética e potencial podem ser desprezados. A exergia física equivale à máxima quantidade de trabalho possível de se obter quando uma substância passa de um estado inicial ao estado de referência restrito (P_0 e T_0), Eq.(1.4), caracterizado pela existência de equilíbrio térmico e mecânico com o meio ambiente, sem mudar sua composição. Já exergia química é o máximo trabalho possível de se obter quando uma substância é levada do estado de referência restrito ao estado morto, caracterizado pela existência de equilíbrio térmico, mecânico e químico, interagindo de forma reversível com componentes do meio ambiente para gerar componentes também presentes no meio ambiente, Eq.(1.5). Para a determinação da exergia química é necessário definir um modelo de meio ambiente padrão, como proposto por Szargut, Morris e Steward (1988).

$$b_{Física} = [h - h_0 - T_0(s - s_0)] \Big|_{composição} \quad (1.4)$$

$$b_{Química} = [h - h_0 - T_0(s - s_0)] \Big|_{T_0, P_0} \quad (1.5)$$

A exergia física pode ser desagregada em térmica e mecânica, devido aos termos dependentes da temperatura e pressão, enquanto a exergia química pode ser desagregada em reacional e concentracional, devido à necessidade de uma reação e posterior mudança de concentração para atingir o estado morto, ver Fig. 1.5.

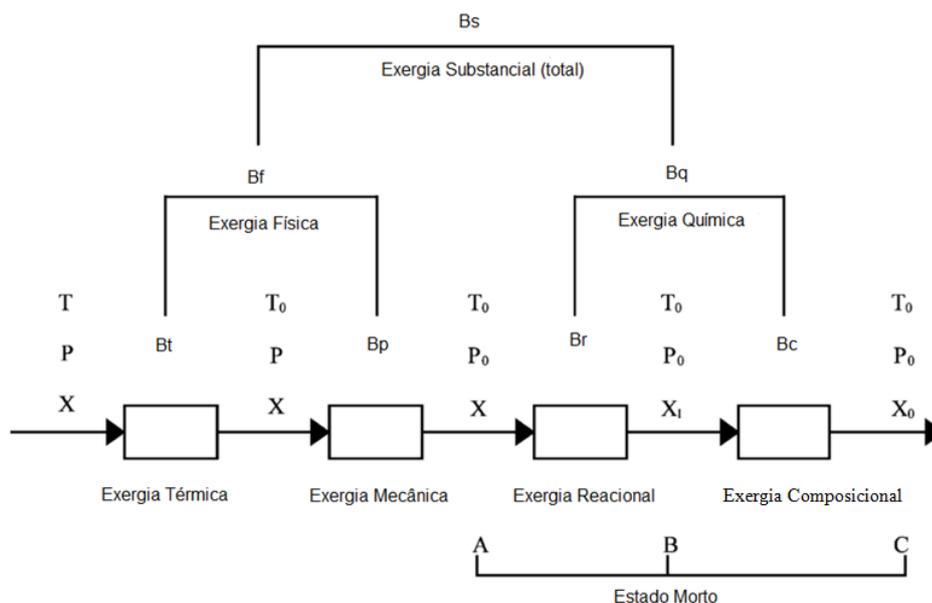


Figura 1.5 - Diversos componentes da exergia total (adaptado de Rivero, Rendón e Gallegos, 2004).

Existe, normalmente, uma dificuldade na distinção entre a exergia química e a energia livre de Gibbs fornecida por uma reação quando esta última é avaliada a T_0 e P_0 . A diferença é que a exergia química leva em conta a capacidade de geração de trabalho fornecida pela diferença de fração molar/mássica entre a composição dos produtos e a composição do ambiente. Esta capacidade é indicada pela diferença entre os termos de exergia química padrão⁶ dos reagentes⁷ e dos produtos, ver Fig. 1.6.

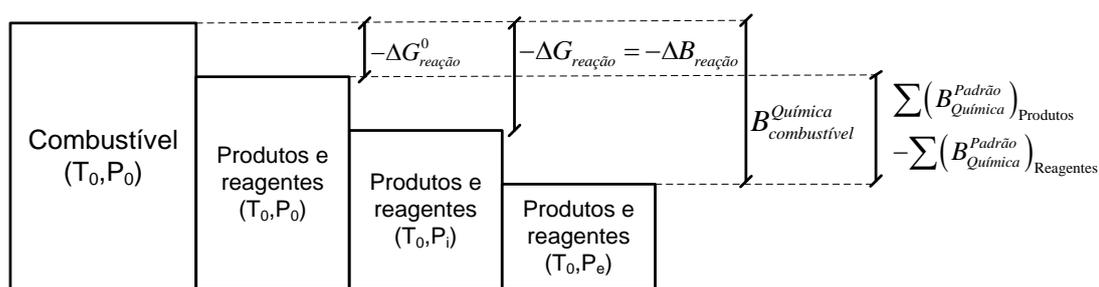


Figura 1.6 - Diferenças entre exergia química e energia livre de Gibbs em reações.

⁶ Exergia de substâncias avaliadas a P_0 e T_0 . Se a substância analisada está presente no ambiente de referência, este valor indica a possibilidade de realização de trabalho pela diferença de concentração entre o ambiente e a condição na qual a substância se encontra.

⁷ Não inclui o combustível, somente as substâncias presentes no ambiente que reagem com o mesmo.

Em resumo, a exergia é de fato o que a pessoa leiga considera energia, ou seja, a capacidade de se produzir um efeito útil (GAGGIOLI, 1983) e (GAGGIOLI, 1983 apud PELLEGRINI, 2009).

1.5.4. Análise exergoeconômica

O custo específico de produção de exergia utilizável aumenta ao longo dos processos de transformação de energia. Este efeito é resultado do decréscimo de exergia devido às irreversibilidades produzidas em cada etapa do processo (SZARGUT, 2005b).

Muitos autores têm utilizado a expressão termoeconomia para descrever a combinação das análises exérgicas e econômicas. Tsatsaronis propôs o termo exergoeconomia para caracterizar de maneira mais precisa esta combinação (RIVERO, MONTERO e PULIDO, 1990). Neste trabalho o termo exergoeconomia é utilizado para descrever o método de alocação de custos em base exérgica para os diversos produtos de uma determinada planta ou processo. Este tipo de análise pode ser considerada uma forma mais racional de atribuição de custos para processos com mais de um produto (TSATSARONIS, 1993). Na análise exergoeconômica os custos em base exérgica são repartidos para os produtos e rejeitos de acordo com a variação de exergia dos mesmos, visto que exergia ou capacidade de realizar trabalho é o que se espera de um determinado fluxo ou substância.

A análise exergoeconômica se caracteriza pela adição do balanço de custo aos balanços de energia e exergia de certo processo ou planta. O balanço de energia para o processo mostrado na Fig.1.7 é realizado de acordo com a Eq.(1.6), na qual se explicita o princípio de conservação de energia.

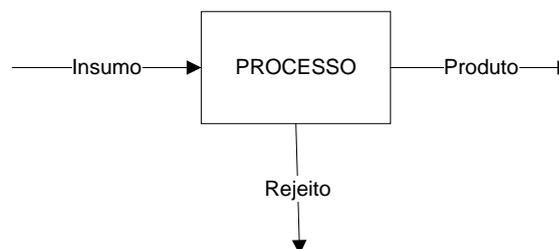


Figura 1.7 - Componentes dos balanços de energia, exergia e custo.

$$E_{\text{Insumo}} = E_{\text{Produto}} + E_{\text{Rejeito}} \quad (1.6)$$

Já o balanço de exergia para a Fig.1.5 é calculado de acordo com a Eq.(1.7), na qual o caráter conservativo não é observado devido à destruição de exergia inerente a qualquer processo irreversível.

$$B_{\text{Insumo}} = B_{\text{Produto}} + B_{\text{Rejeito}} + B_{\text{Destruída}} \quad (1.7)$$

No balanço de custos, Eq. (1.8), se insere o custo exergético unitário [kJ/kJ] de cada corrente. O custo exergético unitário representa a quantidade de exergia utilizada para produzir uma unidade de exergia da respectiva corrente. Desta forma, o combustível que entra na caldeira ou na turbina de uma determinada planta tem o custo exergético unitário igual a 1 (sendo este produzido fora da planta analisada), sendo a exergia deste combustível externo à planta distribuída através dos componentes para os demais fluxos da planta.

$$c_{\text{Insumo}} \cdot B_{\text{Insumo}} = c_{\text{Produto}} \cdot B_{\text{Produto}} + c_{\text{Rejeito}} \cdot B_{\text{Rejeito}} \quad (1.8)$$

A principal diferença entre a abordagem exergoeconômica e a termoeconômica⁸ é a presença dos custos em base monetária. Na análise termoeconômica o custo de operação, manutenção e de capital dos componentes é levado em consideração pelo uso da taxa de custo Z [\$/s], Eq. (1.9). O custo c na Eq.(1.9) passa a ser chamado de custo unitário e tem suas unidades alteradas de [kJ/kJ] para [\$/kJ]. Quando o custo Z é considerado igual a zero e os valores dos custos c , referentes aos combustíveis produzidos fora da planta, são considerados em base exergética, todo o equacionamento termoeconômico se iguala ao exergoeconômico.

$$c_{\text{Insumo}} \cdot B_{\text{Insumo}} + Z = c_{\text{Produto}} \cdot B_{\text{Produto}} + c_{\text{Rejeito}} \cdot B_{\text{Rejeito}} \quad (1.9)$$

⁸ Na nomenclatura utilizada neste trabalho o balanço termoeconômico é baseado em custos monetários e o exergoeconômico é baseado em custos exergéticos. Porém, não existe consenso na literatura a esse respeito.

Nota-se, porém, que na Eq. (1.8) existem duas incógnitas (c_{Produto} e c_{Rejeito}), uma vez que c_{Insumo} foi calculado no componente anterior, ou caso este seja um fluxo de combustível proveniente de fora da planta, seu custo exerético unitário será 1. Deste modo, faz-se necessária a definição de equações auxiliares para resolver o sistema matemático. Neste exemplo, duas equações auxiliares são descritas. A Eq.(1.10) pode ser usada se a hipótese de que o insumo entra no processo e cede parte de sua exergia para formar o produto e sai como rejeito for racional, como no caso do vapor que entra em uma turbina, gera eletricidade e sai como vapor saturado, $x \approx 90\%$. Já a Eq. (1.11) pode ser usada se o rejeito estiver mais próximo da definição de subproduto do que da definição de rejeito, como no caso de uma coluna de destilação que separa petróleo em vários produtos úteis e mesmo o resíduo, de vácuo ou atmosférico, é um importante subproduto.

$$c_{\text{Insumo}} = c_{\text{Rejeito}} \quad (1.10)$$

$$c_{\text{Produto}} = c_{\text{Rejeito}} \quad (1.11)$$

Apesar de todas as metodologias partirem do pressuposto que a exergia, e não a energia, é a única base racional para a atribuição de custos a fluxos energéticos e a "perdas" energéticas, como em Tsatsaronis (1993), existem grandes divergências a respeito das equações auxiliares necessárias para a solução do sistema de equações lineares que compõe a abordagem exergoeconômica. Outro ponto de divergência entre as diversas abordagens é referente aos resíduos e aos equipamentos dissipativos.

Como exemplo deste tipo de divergência pode-se citar os critérios utilizados para alocar os custos referentes ao condensador, equipamento dissipativo, de um ciclo Rankine:

- Torres et al. (2008) consideram que a função deste componente é a dissipação de exergia, sendo seus custos alocados para os componentes que aumentam a exergia do fluido de trabalho;
- Lazzaretto e Tsatsaronis (2006) sugerem que os custos deste equipamento devem ser distribuídos de acordo com o aumento de entropia nos demais equipamentos, visto que o condensador diminui a entropia do fluido de trabalho;

- Frangopoulos (1987) sugere que o condensador produz um fluxo fictício chamado negentropia ($T_0\Delta S$) que deve ser alocado para os componentes que aumentam a entropia do fluido de trabalho;
- Santos et al. (2009) também utiliza o conceito de negentropia, porém combinado à entalpia e não à exergia como proposto por Frangopoulos, uma vez que a negentropia é um componente já presente na exergia;
- Silva, Santos e Oliveira (2010) consideram que o produto do condensador é a eletricidade gerada pela turbina a vapor entre a pressão atmosférica e a pressão de condensação, alocando então os custos de condensação para esta energia.

Vários trabalhos compararam diversas das metodologias desenvolvidas e/ou critérios de alocação de custos, como: Cerqueira e Nebra (1999); Santos, Nascimento, Lora e Reyes (2009); Silva, Santos e Oliveira (2010). As comparações, normalmente, mostram pequenas divergências nos resultados das diversas metodologias.

No presente trabalho os critérios de partição necessários à elaboração das equações auxiliares seguirão de modo geral a metodologia SPECO, desenvolvida por Lazzaretto e Tsatsaronis (2006), e serão informados na respectiva seção.

1.5.5. Estrutura da tese

Além dos conceitos básicos introduzidos, faz parte desta tese a revisão bibliográfica dos trabalhos sobre de refino de petróleo (capítulo 2), objetivo do trabalho (capítulo 3), seguido por um capítulo sobre a metodologia desenvolvida para comparação exergo-ambiental de combustíveis (capítulo 4). O cálculo de propriedades termodinâmicas para misturas de hidrocarbonetos e a influência deste cálculo no método utilizado para a avaliação da eficiência exergética em processos de separação são tópicos discutidos no capítulo 5. O capítulo 6 descreve a aplicação da análise exergética em uma refinaria de petróleo incluindo a descrição e os resultados para cada unidade de processo, além da análise de possíveis melhorias. No capítulo 7 a análise exergoeconômica é aplicada à refinaria com a intenção de dividir os insumos exergéticos entre os diversos produtos produzidos. Um método para distribuição racional das emissões de CO₂, usando os princípios exergoeconômicos, é proposto e implementado. Uma vez calculados os custos exergéticos e as emissões de CO₂ necessárias à produção dos combustíveis produzidos na refinaria, as demais etapas da cadeia

de produção (separação primária, transporte, etc.) são analisadas (capítulo 8). Ainda no capítulo 8, as principais interações existentes entre a produção de diversos tipos de combustível e a produção de energia elétrica são analisadas. Os custos exergéticos, divididos em renováveis e não renováveis, em conjunto com as emissões de CO₂ são utilizados para uma efetiva comparação entre diversos tipos de combustível. Um sistema iterativo que considera toda a cadeia de produção dos combustíveis analisados é utilizado para o cálculo dos custos exergéticos e emissões de CO₂ de forma cumulativa. Após análise dos resultados obtidos no capítulo 8 tem-se a conclusão da tese no capítulo 9.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO

Diversos trabalhos tratam do tema de conservação de energia em refinarias. Szklo e Schaeffer (2007) chamam a atenção para o aumento do consumo de energia e conseqüente aumento da emissão de CO₂ nas refinarias decorrentes de especificações ambientais mais severas em relação à quantidade de enxofre na gasolina e no diesel. A adição de biodiesel e álcool ao diesel e à gasolina, respectivamente, é sugerida como uma solução viável e processos alternativos de dessulfurização são discutidos. Castelo Branco, Gomes e Szklo (2010) sugerem o uso da gaseificação do coque de petróleo como uma alternativa para a produção do hidrogênio necessário aos processos de hidrodessulfurização da refinaria Gabriel Passos - REGAP. Algumas tecnologias foram listadas por Gomes, Szklo e Schaeffer (2009) para redução da emissão de CO₂, tendo em vista uma provável taxa destas emissões:

- Substituição de combustíveis intensivos em carbono por gás natural;
- Uso do hidrogênio também como combustível, os processos de hidrotratamento ganham importância enquanto o FCC perde importância devido à alta intensidade energética do último.

Castelo Branco et al. (2011) calcularam o preço relativo à emissão de CO₂ que viabiliza a implementação de medidas de redução de emissões. Os valores indicados foram: 100 US\$/tCO₂ para plantas novas, considerando uma taxa de atratividade de 15% ao ano, e 50 US\$/tCO₂ considerando uma taxa de atratividade de 8% ao ano. A alternativa mais barata foi o gerenciamento de energia térmica: 20 US\$/tCO₂ e 80 US\$/tCO₂ para taxas de atratividade de 8% e 15% ao ano respectivamente. O impacto da implantação de uma planta de transformação de gás natural em combustíveis líquidos, *GTL (gas to liquid)*, foi estudado por Szklo et al. (2005) e Tavares et al. (2006), visto que, o Brasil importa uma quantidade significativa de óleo diesel e nafta petroquímica e possui uma previsão de excedente de gás natural.

A análise exérgica e exergoeconômica ainda é pouco usada no setor de petróleo, sendo a grande maioria de suas aplicações em plantas de cogeração. A maior parte das aplicações no setor de petróleo restringem-se ao conceito de exergia utilizado no método *pinch*

(LINNHOFF et al., 1984) para otimização de redes de trocadores de calor e em processos unitários.

Rivero et al. (1989) analisaram a planta de destilação atmosférica de uma refinaria mexicana através do uso da análise exérgica. Primeiro, a planta de destilação foi representada por um diagrama de blocos. A eficiência exérgica foi definida como exergia que sai do volume de controle dividida pela exergia que entra no volume de controle⁹ e os valores verificados para coluna primária e torre atmosférica foram de 97% e 86% respectivamente.

Rivero e Anaya (1990) avaliaram uma coluna de destilação atmosférica de petróleo e realizaram uma análise de sensibilidade da mesma usando análise exérgica e diagrama de blocos. Verificou-se que a eficiência exérgica da torre aumenta com o aumento do número de bandejas e diminui com a quantidade de vapor de *stripping*. A eficiência máxima observada foi de 1,34%, sendo esta definida como o acréscimo exérgico na corrente processada pela exergia consumida para esta finalidade. As eficiências são também apresentadas como exergia de saída pela exergia de entrada e os valores são os mesmos dos apresentados em Rivero et al. (1989).

Sauar et al. (1997) utilizaram uma torre de separação de etanol/água para comparar a otimização de uma coluna diabática¹⁰ com a otimização *isoforce*. O método *isoforce*, utilizando perdas uniformes, possui como resultado 14,24 kJ/h de perdas em base exérgica. Já o método de perdas mínimas produziu 12,92 kJ/h de perdas. As perdas exérgicas para a destilação adiabática foram de 44,23 kJ/h.

Rivero, Rendon e Monroy (1999) apresentaram uma metodologia para cálculo da exergia química e física de misturas de hidrocarbonetos, formada por componentes reais e por

⁹ A eficiência foi definida como aumento desejado na exergia da corrente processada pela exergia gasta para obtenção deste aumento. Entretanto, os produtos não foram subtraídos da carga no numerador e a última foi somada no denominador da equação de rendimento, configurando desta forma a razão entre exergia de saída pela exergia de entrada.

¹⁰ Destilação diabática é um processo de destilação no qual calor é trocado em todas as bandejas de uma coluna de destilação. No processo comum, adiabático, só há troca interna de calor, com exceção para o condensador, refulverdor, *pumparounds* e *pump-backs*.

pseudo-componentes, e a aplicaram em uma unidade de destilação combinada. Foi concluído que para a aplicação em questão:

- A exergia física corresponde a somente 4% da exergia total de uma mistura de hidrocarbonetos a 1.000°C;
- O fator de correção do poder calorífico inferior (PCI) para obtenção da exergia química ficou entre 1,068 e 1,075;
- A influência do coeficiente de atividade no cálculo da exergia química para mistura de hidrocarbonetos é desprezível.

O valor reportado para eficiência exergética, definida como efeito útil pela exergia consumida, foi de 3,6% para destilação combinada.

Rivero (2001) avaliou, pelo uso da análise exergética, sistemas de separação binária usando torres diabáticas e adiabáticas e concluiu que a equipartição das perdas exergéticas nas colunas diabáticas permite uma aproximação do ótimo termodinâmico. Este ponto de ótimo, porém, depende do formato da curva de operação e do afastamento da mesma em relação à curva de equilíbrio. Para um dado número de bandejas, existe uma distância mínima entre as curvas de equilíbrio e operação que corresponde ao ponto de ótimo exergético.

Koeijer e Rivero (2003) compararam a geração de entropia (destruição de exergia) de uma destilação diabática com uma destilação adiabática, usando métodos da termodinâmica dos processos irreversíveis, aplicada a uma coluna de retificação de mistura água/etanol. Foi verificado que o fenômeno de transferência de massa é o principal contribuinte para geração de entropia e que é possível obter uma redução de 39% nas perdas exergéticas pelo uso da destilação diabática em substituição à destilação adiabática. É importante notar que uma das hipóteses feita pelos autores é altamente relevante na análise: a água de resfriamento que deixa a coluna adiabática possui uma temperatura de 67 °C e foi considerada como exergia perdida. Já a água de resfriamento, que deixa a destilação diabática a 97 °C, foi considerada com produto útil devido à sua maior temperatura. Os rendimentos exergéticos observados foram de 1,79% e 2,68% para destilação adiabática e diabática respectivamente.

Rivero, Rendón e Gallegos (2004) avaliaram a destilação combinada da refinaria de Cadereyta, que possui uma produção de 120.000 barris por dia (bpd). Eficiências exergéticas de 24,48% e 44,69% foram reportadas para destilação atmosférica e a vácuo respectivamente.

A eficiência exergética global da destilação combinada, torre atmosférica, a vácuo, pré-aquecimento, dessalgação, estabilização, entre outros, foi de 13,56%. Quando a exergia dos gases de exaustão não é subtraída da exergia dos combustíveis consumidos, o valor da eficiência exergética diminui para 11,75%. É importante resaltar que esta avaliação foi feita para um modelo simulado no ASPEN Plus e, portanto, grande parte do consumo de utilidades, devido a sistemas secundários, não está sendo considerada.

Rivero, Garcia e Urquiza (2004) avaliaram uma torre de depentanação localizada em uma refinaria da PEMEX. Como a utilização de pseudo-componentes se faz necessária, a equação de estado BK10 foi utilizada para o cálculo de propriedades residuais. Levando em conta somente as correntes de entrada e saída, análise "caixa preta", foi verificado um ganho na eficiência exergética¹¹ de 23,6% para 36,91% pelo uso de uma destilação diabática em lugar da destilação adiabática.

Faria e Zemp (2005) propuseram um método de análise de processos de destilação que tem como base a perda de exergia em cada estágio de uma torre de destilação. Foi verificado que uma distribuição uniforme da exergia destruída ao longo de uma torre de separação metanol/água produz uma menor destruição global de exergia. Foi verificado também que o cálculo de propriedades em misturas reais é de extrema importância e pode levar a resultados errôneos.

Al-Muslim e Dincer (2005) avaliaram a destilação combinada da refinaria saudita de Aramco-Ras que possui uma capacidade de processamento de 300.000 bpd. Os autores definiram eficiência exergética como exergia que sai do volume de controle pela exergia que entra no volume de controle, observando os valores de 43,3% e 51,1% para os processos de destilação atmosférica e a vácuo, respectivamente. Aparentemente, a exergia química das correntes não foi computada neste trabalho. Isso diminui drasticamente os valores de eficiência exergética, definida como exergia que sai do volume de controle dividida pela exergia que entra no volume de controle, e não contabiliza o ganho na exergia química devido à separação.

¹¹ Eficiência exergética definida como ganho exergético dos produtos em relação à carga da unidade pela exergia consumida.

Al-Muslim, Dincer e Zubair (2005) verificaram o efeito da variação da temperatura de referência na eficiência exergética, definida como exergia que sai pela exergia que entra, em unidades de destilação de um e dois estágios. Foi reportada uma variação na eficiência exergética entre aproximadamente 20%-37% para 0%-25% decorrente da variação na temperatura de referência de 15°C para 40°C, para as unidades de um e dois estágios, respectivamente.

Khamo e Hamadi (2010) analisaram a unidade fracionadora de petróleo da refinaria árabe Al-Daura, 100.000 bpd, e reportaram uma eficiência exergética, definida como exergia de fluxos de saída pela exergia dos fluxos de entrada, de 63,4%.

Tarighaleslami, Omidkhan e Sinaki (2011) e Tarighaleslami et al. (2012) utilizaram o método das perdas exergéticas para avaliar opções de melhorias na torre de destilação atmosférica da refinaria de Tabriz. Neste caso não há definição de indicadores e sim a simples soma das irreversibilidades geradas e tentativa de otimização pela redução das mesmas. Para cálculo das propriedades residuais, a equação de estado BK10 foi utilizada. A principal modificação proposta foi a inclusão do vapor separado no pré-*flash* em uma bandeja superior ao invés de misturá-lo à carga aquecida após o forno.

Khoa et al. (2010) desenvolveram um método gráfico para otimização de colunas de destilação. O efeito dos parâmetros de projeto e operação na destruição de exergia de uma coluna pode ser visualizado em um gráfico contendo três dimensões.

Já a análise exergoeconômica e/ou termoeconômica tem sido aplicada basicamente em plantas de utilidades para cálculo dos custos da produção combinada de vapor, energia elétrica, potência de eixo, ar comprimido, entre outros. Cooper (1989) apresentou uma análise crítica dos métodos de alocação de custos em base energética e exergética defendendo que o cálculo deve ser feito utilizando as variações marginais dos custos de produção (custo marginal). Outros autores como Rivero e Hernández (1995), Frangopoulos et al. (1996), Silva et al. (2010) e Silva et al. (2011) utilizaram a exergia das correntes para ponderar a repartição dos custos de produção.

Dinçer e Erkan (1986) analisaram uma refinaria completa e concluíram que a eficiência exergética prevista é de 5,9%. Estes autores concluíram também que 59% da energia presente

nos combustíveis queimados nos fornos é perdida na forma de gases de exaustão. Este trabalho limita-se a uma análise global e não mostra detalhes dos processos.

Rivero (2002) aplicou a análise exérgica à refinaria de Tula, que possui uma capacidade de processamento de 150.000 bpd. A Tab. 2.1 apresenta os resultados para diversas unidades de processo analisadas por simulação.

Tabela 2.1 - Resultados da análise exérgica da refinaria de Tula (RIVERO, 2002)

Processos	Insumo (MW)	Produto (MW)	η_B	B_{DEST} (MW)
Destilação combinada	18,2	1,6	8,79%	16,6
HDS das correntes pesadas	2,7	0,1	3,70%	2,6
Reforma de nafta	9,6	0,7	7,29%	8,9
HDS dos intermediários	2,8	0,02	0,71%	2,78
FCC	18,8	2,9	15,43%	15,9
Visco-Redução	3	0,7	23,33%	2,3
Utilidades	44,9	12,5	27,84%	32,4
Total	100	18,52	18,52%	81,48

Diversas melhorias foram propostas: pré-aquecimento de ar de combustão, modernização da rede de trocadores de calor utilizando o método *pinch*, aumento de área para alguns trocadores de calor, caldeira de CO para queima do resíduo do craqueamento catalítico rico em monóxido de carbono e pré-aquecimento da água de alimentação na planta de utilidades, entre outros.

3. OBJETIVO

Esta tese tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para avaliação exergo-ambiental do processamento de petróleo e seus derivados permitindo uma comparação efetiva entre os combustíveis derivados de petróleo e os demais combustíveis utilizados no Brasil.

Por meio da aplicação sistemática da 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica (análise exérgica) os processos responsáveis pelas principais irreversibilidades no processamento de petróleo serão determinados e possíveis melhorias serão propostas. Uma detalhada explanação sobre cálculo de propriedades e eficiência exérgica em processos de separação de hidrocarbonetos será conduzida.

De forma complementar à análise exérgica, a análise exergoeconômica será realizada. A análise exergoeconômica permite repartir a exergia gasta em um determinado processo entre os vários produtos do processo de forma racional, sob o ponto de vista termodinâmico. Esta repartição permite o cômputo da quantidade total de exergia necessária para obtenção de cada produto, o custo exérgico. A fim de permitir uma análise ambiental detalhada, o custo exérgico será dividido em custo exérgico proveniente de fontes renováveis e proveniente de fontes não renováveis. As emissões de CO₂ serão, também, distribuídas utilizando as hipóteses estabelecidas na análise exergoeconômica.

Os custos exérgicos serão considerados na comparação entre os combustíveis renováveis, como o etanol de cana de açúcar, a eletricidade, e os derivados de petróleo, de forma a contemplar não só a renovabilidade do combustível, mas também a eficiência termodinâmica de produção do mesmo, além das respectivas emissões de CO₂.

Para o cálculo do consumo exérgico renovável e não-renovável englobando as principais etapas da cadeia produtiva dos diversos combustíveis um sistema iterativo, que engloba as diversas inter-relações entre as cadeias produtivas e a produção de energia elétrica, será desenvolvido.

4. METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida para avaliação exergo-ambiental dos combustíveis derivados de petróleo e posterior comparação com os demais combustíveis utilizados no Brasil consiste em uma análise exergoeconômica, estendida a toda a cadeia de produção, e modificada de forma a indicar a exergia renovável, não renovável e as emissões de CO₂ que ocorrem durante a produção e combustão dos combustíveis analisados.

Os critérios utilizados na análise exergoeconômica permitem uma repartição termodinamicamente racional da exergia consumida e do CO₂ emitido nos processos que possuem mais de um produto, como a produção de petróleo e gás, o refino de petróleo e a produção combinada de etanol, eletricidade e açúcar.

No intuito de obter dados indicativos do sistema brasileiro de produção de combustíveis derivados de petróleo, processos representativos foram escolhidos:

- Sistema de produção de petróleo e gás por navios FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*);
- FPSO localizado na bacia de Campos;
- Transporte de petróleo por navio e por dutos utilizando distâncias típicas;
- Transporte de gás natural por dutos utilizando distâncias típicas;
- Esquema de refino de petróleo da maior refinaria do Brasil;
- Energia elétrica (consumida no transporte de petróleo por dutos): os custos exergo-ambientais referentes à eletricidade consumida foram obtidos pela ponderação dos custos calculados para usinas típicas (citadas abaixo) usando a produção de eletricidade por fonte, fornecida no balanço energético nacional para o ano de 2011.
 - Hidrelétricas (usina hidrelétrica de Itaipú);
 - Eólicas (geradores fabricados e instalados na região nordeste);
 - Nucleares (usina nuclear de Angra dos Reis);
 - Usinas termelétricas a gás natural, óleo combustível, carvão paranaense (valores típicos de eficiência foram utilizados);

- Usinas termelétricas a biomassa (usinas utilizando bagaço de cana foram consideradas como representativas. Os valores utilizados para as usinas de açúcar, etanol e eletricidade foram obtidos de trabalhos atualizados e que englobam 168 usinas).

A etapa mais complexa deste trabalho é a elaboração do modelo exergoeconômico para o refino de petróleo. O primeiro passo para aplicação da análise exergoeconômica em uma refinaria consiste na elaboração de plantas síntese (processo de refino e planta de utilidades) e no cálculo da exergia de todas as correntes que atravessam os volumes de controle, correspondentes às unidades de processo, definidos pelas plantas síntese. Uma vez calculada a exergia de todas as correntes, uma avaliação exérgica pode ser executada e oportunidades para possíveis melhorias podem ser localizadas. Utilizando as plantas síntese da refinaria e da planta de utilidades e a exergia das correntes é possível implementar a metodologia exergoeconômica para o processo de refino. O modelo exergoeconômico modificado foi desenvolvido utilizando o programa EES (KLEIN, 2012).

Dados da literatura foram utilizados para comparação do etanol e da eletricidade com os combustíveis derivados de petróleo. Estes dados foram tratados de forma a converter valores de consumo energético em exérgico. Para tanto, foi necessário o conhecimento dos combustíveis consumidos em cada etapa de cada processo. Uma vez identificados os combustíveis consumidos, é possível calcular o consumo exérgico e as emissões de CO₂. Nas etapas de produção combinada de etanol, eletricidade e açúcar e de produção de petróleo o gás, que são as únicas etapas além do refino de petróleo nas quais a produção combinada de diversos produtos ocorre, foram utilizados dados de análises exergoeconômicas feitas por outros autores e modificadas de forma a separar o consumo exérgico em renováveis e não renováveis e incluir as emissões de CO₂.

Devido às diversas interações entre as etapas de produção dos combustíveis, como por exemplo, o uso de diesel e gás natural na produção agrícola da cana de açúcar, o uso de eletricidade no transporte dutoviário de petróleo e no processamento do urânio, uso de *bunker* no transporte marítimo de petróleo, um modelo exergoeconômico iterativo foi desenvolvido para todo o sistema de rotas de produção de combustíveis. Este modelo, além de considerar as diversas interações existentes entre as etapas de produção dos combustíveis, calcula o custo exérgico renovável e não renovável médio e as emissões médias de CO₂ para eletricidade

produzida no Brasil. Calculado o custo exergético renovável e não renovável e as emissões de CO₂ para toda cadeia de produção de cada combustível, incluindo a eletricidade, é possível comparar os combustíveis de forma racional, considerando a eficiência de processamento e o impacto ambiental.

5. CÁLCULO DE PROPRIEDADES E EFICIÊNCIA EXERGÉTICA

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E DE SUAS FRAÇÕES

Logo que o petróleo é retirado do poço o mesmo é elevado através dos *risers* para o processo de separação primária que normalmente ocorre junto ao poço. As três fases presentes (sólida, líquida e gasosa) são separadas através de uma bateria de separadores que podem ser bifásicos ou trifásicos e podem atuar em série ou paralelo (THOMAS, 2001). Após a separação em fases, cada constituinte tem sua própria destinação e tratamento. A água oleosa é tratada por hidrociclones e flutadores para retirada do óleo, reinjetada no poço ou descartada. O gás é queimado em uma tocha (*flare*), reinjetado no poço, ou secado através de vasos secadores e torres de TEG (trietilenoglicol), e comprimido para uso posterior. O óleo é tratado para enquadramento no teor de água e sedimentos (BSW) e condicionado para posterior transporte até a refinaria. Desta forma, o óleo que chega à refinaria, óleo cru, é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, com resquícios de sal e água, além de outros contaminantes como enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais.

Os gases presentes no óleo cru, remanescentes da separação primária, têm sua composição molecular observada através do uso de técnicas de cromatografia. A parte líquida, porém, tem sua composição molecular indefinida. Uma das poucas propriedades inicialmente conhecidas para o óleo cru é a densidade relativa, normalmente medida com o óleo e a água a 60 °F (15,6°C). O grau API, ver Eq.(5.1), é a unidade de densidade relativa (SG) normalmente utilizada.

$$API = \frac{141,5}{SG(60/60)} - 131,5 \quad (5.1)$$

Além da informação de densidade relativa, curvas de destilação são obtidas para o óleo cru através de experimentos. Entre as possíveis curvas de destilação, a curva PEV (ponto de ebulição verdadeiro), obtida usando o procedimento descrito na ASTM D2892 (ASTM

D2892-11a, 2011), é a curva de destilação que fornece a informação mais direcionada à destilação, pois o experimento é feito utilizando coluna de destilação e taxa de refluxo. O percentual volumétrico separado em cada temperatura de corte (representativa do ponto de ebulição normal da fração evaporada) é medido. As frações mais pesadas do óleo cru são destiladas a vácuo e as temperaturas de corte são convertidas, por correlações, em pontos de ebulição normais, dando continuidade à curva de ebulição. Pode-se também obter outras curvas de destilação através de experimentos mais simples, sem coluna de destilação, como a ASTM D86 (ASTM D86-11b, 2011), que emprega uma destilação simples (com equipamentos típicos de laboratório) operando à pressão atmosférica, e a ASTM D1160 (ASTM D1160-06, 2013), que emprega pressões subatmosféricas. Todas estas curvas de destilação podem ser relacionadas por meio do uso de correlações experimentais como as dadas em Riazi (2005). A curva PEV, ASTM D86 (obtida por correlações) e a curva API da mistura de crus processada no estudo de caso encontram-se na Fig. 5.1.

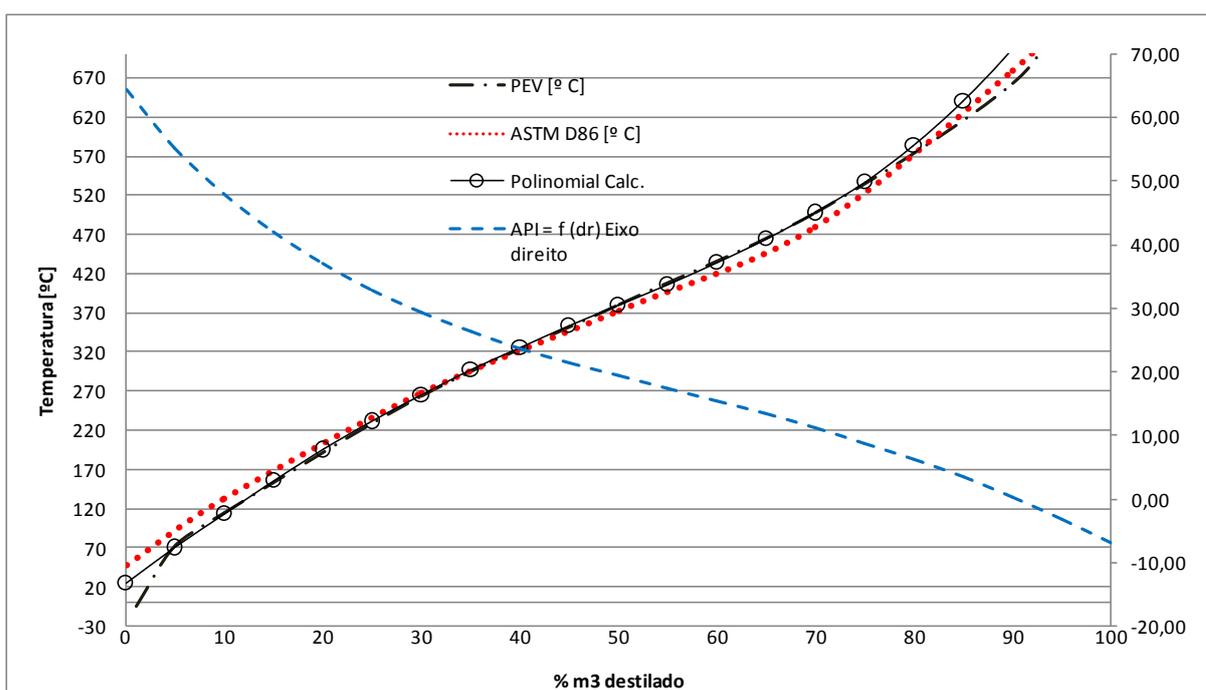


Figura 5.1 - Curvas PEV, ASTM 86, grau API, e polinomial representativa da curva PEV para o óleo cru analisado.

Pela aproximação da curva PEV por um polinômio, Eq.(5.2), a análise de cortes (pontos normais de ebulição) intermediários e extrapolados torna-se possível. Este polinômio possibilita também a divisão da curva de PEV em um grande número de cortes, entre faixas mais estreitas de temperatura e conseqüentemente com maior uniformidade química e física.

$$\begin{aligned} \text{vol\%} &= 2E-05T^4 - 0,001T^3 - 0,015T^2 + 10,84T + 0,756 \\ R^2 &= 0,998 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Um importante fator de caracterização é o fator de Watson (K_W), Eq.(5.3). Este fator é função da densidade relativa e da temperatura normal de evaporação (T_b).

$$K_W = \frac{(T_{b[\text{Rankine}]})^{1/3}}{SG_{60/60}} \quad (5.3)$$

O fator de Watson pode ser calculado para o óleo cru utilizando a temperatura normal de evaporação do volume médio (VABP) dada pela Eq.(5.4). T_{10} , T_{30} , T_{50} , T_{70} e T_{90} representam as temperaturas nas quais 10%, 30%, 50%, 70% e 90% do volume foi destilado, sendo estas temperaturas dadas em °F.

$$VABP = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad (5.4)$$

O ponto normal de ebulição (T_b) é calculado pela Eq.(5.5), sendo os parâmetros Δ e SL calculados pelas Eq.(5.6) e Eq.(5.7), respectivamente.

$$T_b = VABP - \Delta \quad (5.5)$$

$$\ln(\Delta) = -0,94402 - 0,00865 \cdot (VABP - 32)^{0,6667} + 2,99791 \cdot SL^{0,333} \quad (5.6)$$

$$SL = \frac{T_{90} - T_{10}}{90 - 10} \quad (5.7)$$

Uma vez obtido o valor do fator de Watson (K_W) para o cru, as densidades relativas das frações podem ser calculadas mantendo-se o K_W constante e utilizando a Eq.(5.3) com a temperatura normal de ebulição dada pela curva de destilação para cada fração (RIAZI, 2005) e (FAHIM, AL-SAHHAF E ELKILANI, 2010). Outras correlações para obtenção da densidade relativa podem ser encontradas em Albahri (2012).

5.2. CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

A principal dificuldade relacionada ao cálculo de propriedades termodinâmicas para o petróleo e suas frações está relacionada à indefinição da estrutura molecular. Ou seja, são conhecidas algumas propriedades globais do petróleo e de suas frações, porém não se conhecem as moléculas que formam as misturas. Muitos pacotes comerciais fazem uso de *pseudo/hypo-components* para simular as frações desconhecidas. As únicas frações conhecidas são as frações mais leves, normalmente até C5, para as quais a análise cromatográfica é viável.

Portanto, devido ao desconhecimento da estrutura molecular do petróleo e de suas frações, os valores de densidade relativa (SG) e temperatura normal de ebulição (T_b) são utilizados para correlacionar a composição elementar. A relação mássica entre carbono e hidrogênio é dada pela Eq.(5.8), (RIAZI e DAUBERT, 1986 apud RIAZI, 2005). Esta equação é válida para C20-C50 e possui um desvio absoluto médio (AAD) de 2%.

$$CH = 8,7743 \cdot 10^{-10} \left[\exp \left(7,176 \cdot 10^{-3} \cdot T_b + 30,06242 \cdot SG - 7,35 \cdot 10^{-3} \cdot T_b \cdot SG \right) \right] \cdot T_b^{-0,98445} \cdot SG^{-18,2753} \quad (5.8)$$

A quantidade de enxofre, nitrogênio e metais pode ser dada por análise laboratorial das diversas frações. Há, porém, curvas que correlacionam a quantidade de enxofre com a quantidade de aromáticos, proveniente de uma análise PNA (Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos), ou com parâmetros utilizados para correlacionar a composição PNA como em Riazi et al. (1999). A concentração de nitrogênio nas frações de petróleo pode ser correlacionada pela temperatura normal de ebulição e pela concentração de nitrogênio no óleo cru como em Baird (1981) apud Riazi (2005). Note que se por um lado este tipo de correlação diminui o trabalho laboratorial por outro aumenta o desvio na definição da composição elementar.

A temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o fator de acentricidade (ω) de cada fração podem ser obtidos por equações semelhantes à Eq.(5.8), ver Eq. (5.9) recomendada pela API, Eq.(5.10) (RIAZI, 2005), Eq.(5.11) (LEE E KESLER, 1975 apud RIAZI, 2005) e Eq.(5.12) (KESLER E LEE, 1976 apud RIAZI, 2005).

$$T_c = 35,9413 \cdot \left[\exp(-6,9 \cdot 10^{-4} \cdot T_b - 1,4442 \cdot SG + 4,91 \cdot 10^{-4} \cdot T_b \cdot SG) \right] \cdot T_b^{0,7293} \cdot SG^{1,2771} \quad (5.9)$$

$$P_c = 6,9575 \cdot \left[\exp(-1,35 \cdot 10^{-2} \cdot T_b - 0,3129 \cdot SG + 9,174 \cdot 10^{-3} \cdot T_b \cdot SG) \right] \cdot T_b^{0,6791} \cdot SG^{-0,6807} \quad (5.10)$$

A Eq.(5.9) e Eq. (5.10) possuem um desvio absoluto médio de 0,4% e 5,8%, respectivamente e são indicadas para uma faixa entre C5 e C50.

$$\omega = \frac{-\frac{\ln P_c}{1,01325} - 5,92714 + 6,09648 + 1,28862 \cdot \ln T_{br} - 0,169347 \cdot T_{br}^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{T_{br}} - 13,4721 \cdot \ln T_{br} + 0,43577 \cdot T_{br}^6} \quad (5.11)$$

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{br} + \frac{1,408 - 0,01063K_w}{T_{br}} \quad (5.12)$$

Note que na Eq.(5.11) e na Eq.(5.12) T_{br} é a temperatura reduzida, $T_{br}=T_b/T_c$, e K_w é o fator de Watson.

Outras metodologias foram desenvolvidas para o cálculo das propriedades críticas. Hemptinne e Béhar (2006) listaram: Riazi (1998), Twu (1984), Cavett (1964) e Winn (1952).

Pelo uso das propriedades calculadas: T_c , P_c e ω e utilizando uma regra de mistura e uma equação de estado conveniente como, por exemplo, Peng-Robson, é possível calcular as propriedades termodinâmicas como entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e Helmholtz.

5.2.1. Exergia física

Uma vez calculadas as entalpias e entropias, o cálculo da exergia física se faz pela Eq.(5.13).

Note que a composição deve ser mantida constante.

$$b_{física} = \left[h - h_0 - T_0(s - s_0) \right]_{\text{composição}} \quad (5.13)$$

5.2.2. Exergia química

A exergia química é obtida pelo cálculo da entropia e entalpia em composições diferentes: composição atual da mistura e composição obtida quando a mistura é transformada em componentes presentes no ambiente de referência por reação com componentes do ambiente de referência, Eq. (5.14), sendo ambos, mistura e ambiente, mantidos à T_0 e P_0 .

$$b_{química} = [h - h_0 - T_0(s - s_0)] \Big|_{T_0, P_0} \quad (5.14)$$

Em casos de misturas complexas em que a estrutura molecular é desconhecida, torna-se impossível determinar as reações necessárias para levar a mistura a componentes presentes no ambiente de referência. Desta forma, uma maneira prática para obtenção da exergia química é pelo uso da Eq.(5.15).

$$b_{química} = \varphi \cdot PCI \quad (5.15)$$

O parâmetro φ é correlacionado à composição elementar mássica (x) ou molar (y) e é dado por diversos autores:

1. (KOTAS, 1995) desvio de 0,38%.

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \frac{x_H}{x_C} + 0,0432 \frac{x_O}{x_C} + 0,2169 \frac{x_S}{x_C} \left(1 - 2,0628 \frac{x_H}{x_C} \right) \quad (5.16)$$

2. (SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988) para hidrocarbonetos líquidos: desvio de 0,21%.

$$\varphi = 1,0406 + 0,0144 \frac{y_H}{y_C} \quad (5.17)$$

3. (SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988) para hidrocarbonetos contendo, O e S: desvio de 0,5%, e aplicação para $O/C \leq 1$.

$$\varphi = 1,0407 + 0,0154 \frac{y_H}{y_C} + 0,0562 \frac{y_O}{y_C} + 0,5904 \frac{y_S}{y_C} \left(1 - 0,175 \frac{y_H}{y_C} \right) \quad (5.18)$$

4. (RIVERO, RENDÓN e MONROY, 1999) desvio não determinado, porém leva em conta a fração de nitrogênio no combustível além do oxigênio e enxofre.

$$\varphi = 1,0401 + 0,1728 \frac{x_H}{x_C} + 0,0432 \frac{x_O}{x_C} + 0,2169 \frac{x_S}{x_C} \left(1 - 2,0628 \frac{x_H}{x_C} \right) + 0,0428 \frac{x_N}{x_C} \quad (5.19)$$

O poder calorífico, quando não aferido experimentalmente, também pode ser correlacionado à composição elementar, como em Channiwala e Parikh (2002), Eq.(5.20), para combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, com desvio total máximo de 1,45%.

$$PCS \left[\frac{MW}{kg} \right] = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot A \quad (5.20)$$

Stepanov (1995) comparou diversas formulações usadas para o cálculo da exergia química em combustíveis com estruturas moleculares desconhecidas e observou um desvio máximo de 4% entre os diversos métodos.

Quando as moléculas da mistura são conhecidas, a Eq.(5.21) pode ser usada. A influência do coeficiente de atividade foi verificada por Rivero et al. (1999) pelo uso do modelo de Scatchard-Hildebrand. Foi concluído que a consideração dos coeficientes de atividade iguais a 1 provê um desvio negligenciável (0,0052%) na exergia química de hidrocarbonetos.

$$b_{Química} = \sum_i x_i b_{Química i}^{Padrão} + RT_0 \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i \quad (5.21)$$

A forma mais precisa para cálculo da exergia química em misturas de hidrocarbonetos de estrutura molecular desconhecida é a aplicação da Eq. (5.8) aos pseudo-componentes que formam a mistura, de forma a utilizar temperaturas normal de ebulição, T_b , obtidas em faixas estreitas de evaporação. A partir da composição obtida para cada pseudo-componente, a

exergia química dos mesmos pode ser calculada, sendo a exergia química da corrente obtida pela aplicação da Eq.(5.21) à mistura de pseudo-componentes e componentes reais.

5.3. EFICIÊNCIA EXERGÉTICA EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE PETRÓLEO

O uso da análise exergética em processos de separação visa à localização das principais fontes de irreversibilidades de modo a explicitar pontos para melhoria e otimização. A eficiência exergética permite a comparação entre o desempenho de diferentes sistemas e tecnologias em uma base termodinâmica comum. Entretanto, não há consenso na literatura sobre o equacionamento para medição da eficiência em processos de separação. Os trabalhos que tratam de análise exergética em processos de separação podem ser divididos em três grupos:

1. Cômputo da exergia destruída para verificação de perfis de destruição de exergia e otimização: Sauar et al. (1997), Faria e Zemp (2005), Tarighaleslami, Omidkhan e Sinaki (2011) e Tarighaleslami et al. (2012);
2. Eficiência exergética definida como $\eta_b = B_{saída}/B_{entrada}$: Rivero et al. (1989), Al-Muslim e Dinçer (2005), Al-Muslim, Dinçer e Zubair (2005) e Khamo e Hamadi (2010);
3. Eficiência exergética definida como $\eta_b = (B_{produtos}-B_{carga})/B_{consumida}$: Dinçer e Erkan (1986), Rivero e Anaya (1990), Rivero, Rendon e Moroy (1999), Rivero (2002), Koeijer e Rivero (2003), Rivero, Garcia e Urquiza (2004), Rivero, Rendon e Gallegos (2004).

Além da diferença entre os tipos de eficiência exergética, há também diferentes formas de cálculo para o mesmo tipo de eficiência. Estes diferentes tipos de cálculo implicam incertezas diferentes, uma vez que propriedades diferentes são utilizadas. Estas incertezas são de grande importância devido à diferença de magnitude entre a exergia das correntes processadas e a exergia consumida para o processo, e também, devido à pequena diferença entre a exergia das correntes processadas (produtos) e a exergia da carga da unidade.

Para verificação da influência das incertezas provenientes do cálculo de propriedades na eficiência exergética cinco formulações são testadas nesta tese:

1. Eficiência de processos de separação 1: diferença entre a exergia dos produtos ($\sum B_{P_i}$) e da carga do processo (B_M), mistura, dividida pela exergia consumida para separação

(B_C). Esta eficiência está baseada em Kotas (1995), e normalmente resulta em valores inferiores a 10% (KOTAS, 1995).

$$\eta_b = \frac{\sum_i B_{Pi} - B_M}{B_C} \quad (5.22)$$

Note que o cálculo desta eficiência passa pelo cálculo de h , s , PCI , e φ para todas as correntes. Estas propriedades são obtidas por correlações que têm como ponto de partida a temperatura normal de ebulição (T_b) e a densidade relativa (SG) e, portanto uma grande incerteza está associada a esta formulação. A Tab.5.1 explicita alguns dos desvios presentes.

Tabela 5.1 - Alguns desvios presentes na formulação 1.

EQUAÇÃO	AAD	Autor
(5.16)	0.38%	Kotas (1995)
(5.8)	2%	Riazi (2005)
(5.9)	0.4%	Riazi (2005)
(5.10)	5.8%	Riazi (2005)
(5.20)	1.4%	Channiwala (2002)

2. Eficiência de processos de separação 2: neste método a variação de exergia entre os produtos e a carga do processo é diretamente calculada pela diferença entre a grandeza $H-T_0S$ das correntes processadas. Esta abordagem só é possível pois não há reação no processo de separação. De outra forma, a entalpia e a entropia utilizadas teriam que ser absolutas. Observe a separação simplificada da mistura de hidrocarbonetos $C_{a1}H_{b1} + C_{a2}H_{b2}$ na Eq.(5.23). A variação de $H-T_0S$ engloba a exergia química e física, pois nem a temperatura nem a pressão são mantidas constantes. Na Eq. (5.23) todos os termos que representam componentes do ambiente (termos em vermelho) se cancelam devido à conservação das moléculas no processo de separação.

$$\begin{aligned}
& \sum_i B_{saída_i} - B_M = \\
& \left[\left(h_{C_{a_1H_{b_1}}}^{saída} + \left(a_1 + \frac{b_1}{4} \right) h_{o_2}^{amb.} - a_1 h_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_1}{2} h_{H_2O}^{amb.} \right) - T_0 \cdot \left(s_{C_{a_1H_{b_1}}}^{saída} + \left(a_1 + \frac{b_1}{4} \right) s_{o_2}^{amb.} - a_1 s_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_1}{2} s_{H_2O}^{amb.} \right) + \right. \\
& \left. \left(h_{C_{a_2H_{b_2}}}^{saída} + \left(a_2 + \frac{b_2}{4} \right) h_{o_2}^{amb.} - a_2 h_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_2}{2} h_{H_2O}^{amb.} \right) - T_0 \cdot \left(s_{C_{a_2H_{b_2}}}^{saída} + \left(a_2 + \frac{b_2}{4} \right) s_{o_2}^{amb.} - a_2 s_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_2}{2} s_{H_2O}^{amb.} \right) \right]_{produtos} - \\
& \left[\left(h_{C_{a_1H_{b_1}}}^{entrada} + \left(a_1 + \frac{b_1}{4} \right) h_{o_2}^{amb.} - a_1 h_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_1}{2} h_{H_2O}^{amb.} \right) - T_0 \cdot \left(s_{C_{a_1H_{b_1}}}^{entrada} + \left(a_1 + \frac{b_1}{4} \right) s_{o_2}^{amb.} - a_1 s_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_1}{2} s_{H_2O}^{amb.} \right) + \right. \\
& \left. \left(h_{C_{a_2H_{b_2}}}^{entrada} + \left(a_2 + \frac{b_2}{4} \right) h_{o_2}^{amb.} - a_2 h_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_2}{2} h_{H_2O}^{amb.} \right) - T_0 \cdot \left(s_{C_{a_2H_{b_2}}}^{entrada} + \left(a_2 + \frac{b_2}{4} \right) s_{o_2}^{amb.} - a_2 s_{CO_2}^{amb.} - \frac{b_2}{2} s_{H_2O}^{amb.} \right) \right]_M = \quad (5.23)
\end{aligned}$$

$$h_{C_{a_1H_{b_1}}}^{saída} - T_0 \cdot s_{C_{a_1H_{b_1}}}^{saída} + h_{C_{a_2H_{b_2}}}^{saída} - T_0 \cdot s_{C_{a_2H_{b_2}}}^{saída} - \left[\left(h_{C_{a_1H_{b_1}}}^{entrada} - T_0 \cdot s_{C_{a_1H_{b_1}}}^{entrada} \right) + \left(h_{C_{a_2H_{b_2}}}^{entrada} - T_0 \cdot s_{C_{a_2H_{b_2}}}^{entrada} \right) \right]$$

$$n_b = \frac{\sum_i (H_{Pi} - T_0 \cdot S_{Pi}) - (H_M - T_0 \cdot S_M)}{B_C} \quad (5.24)$$

3. Eficiência de processos de separação 3: o terceiro método consiste na aplicação do balanço de exergia ao volume de controle e posterior substituição da variação de exergia entre as frações separadas e a carga da unidade pela exergia consumida menos a exergia destruída, ver Eq.(5.25) e Eq.(5.26). Note que a exergia destruída pode ser avaliada pela equação de Gouy-Stodola, $B_D = T_0 \cdot Sg$, fazendo uso da entropia¹² para todas as correntes que atravessam o volume de controle (incluindo calor e trabalho) e da exergia total apenas para as correntes consumidas (calor, vapor, eletricidade), que são de cálculo, normalmente, mais direto e com menos incertezas.

$$\sum_i B_{Pi} - B_M = +B_C - B_D \quad (5.25)$$

$$\eta_b = 1 - \frac{B_D}{B_C} \quad (5.26)$$

¹² Note que quando há reação a entropia absoluta é requerida e esta é raramente fornecida pelos pacotes comerciais de simulação de processos químicos.

4. Eficiência de processos de separação 4: este método leva em conta apenas a variação de exergia química entre as frações separadas e a carga da unidade, Eq.(5.27). Desta forma o objetivo da separação é definido pelo termo logarítmico da Eq.(5.21), chamado por Rivero, Rendón e Gallegos (2004) de exergia composicional.

$$n_b = \frac{\sum_i B_{Pi}^{Química} - B_M^{Química}}{B_C} \quad (5.27)$$

5. Eficiência de processos de separação 5: este método considera a eficiência exergética como a exergia das correntes separadas pela exergia da carga somada à exergia consumida, Eq. (5.28). Este método é um índice de conservação de exergia e indica o percentual da exergia que foi conservada em relação ao total que entrou no volume de controle.

$$\eta_b = \frac{\sum B_{Saída}}{\sum B_{Entrada}} \quad (5.28)$$

Os cinco métodos foram aplicados a uma separação a vácuo de um óleo cru pesado em: gasóleo leve (GOL), para ser transportado até a refinaria, gasóleo pesado (GOP), para ser utilizado localmente e resíduo de vácuo (RV). A corrente de topo é composta por água ácida. Ver Fig. 5.2.

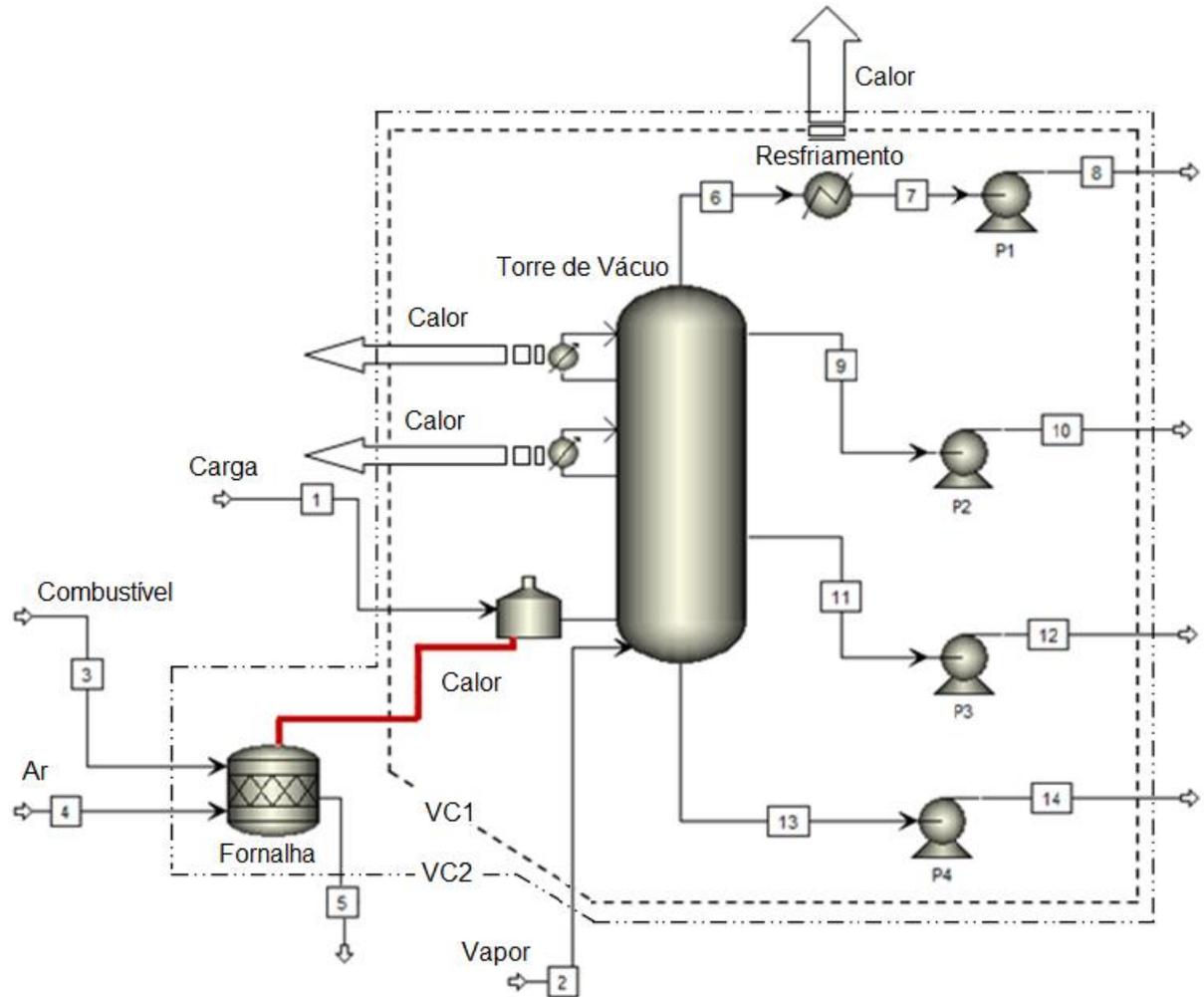


Figura 5.2 - Destilação a vácuo para análise das diversas formulações de eficiência exergética.

As curvas de destilação, baseadas no ponto verdadeiro de ebulição (PEV) do óleo cru processado e dos produtos podem ser vistas na Fig. 5.3 e Fig. 5.4. É importante salientar que todas as propriedades foram calculadas a partir da curva TBP e da densidade do cru, 16,5°API. O cálculo das propriedades foi feito utilizando BK10, indicada por Carlson (1996) para processos incluindo pseudo-componentes e em vácuo parcial.

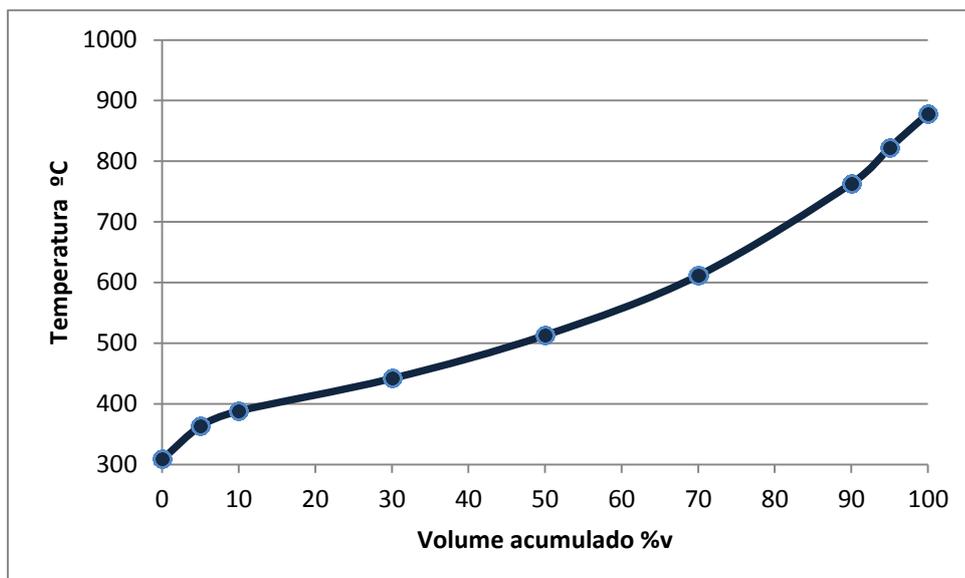


Figura 5.3 - Curva PEV (*TBP*) para o óleo cru processado.

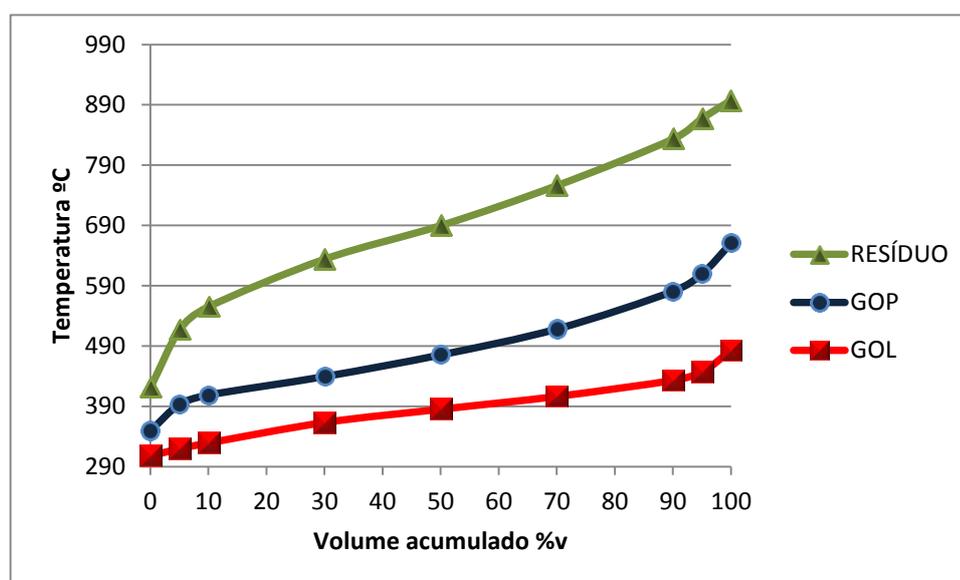


Figura 5.4 - Curva PEV (*TBP*) para os produtos obtidos.

A energia elétrica requerida para as bombas P1, P2, P3 e P4, bem como o calor rejeitado no condensador e nos *pumparounds* (PA1 e PA2), além do calor fornecido à fornalha encontram-se na Tab. 5.2.

Tabela 5.2 - Dados dos insumos e rejeitos de calor e eletricidade.

Eletricidade Requerida	kW	Calor fornecido/rejeitado	kW
P1	0,48	PA1	-5.399,64 (@ 25°C)
P2	7,87	PA2	-23.446,08 (@ 25°C)
P3	29,55	Condensador	-6.554,39 (@ 25°C)
P4	23,70	Fornalha	28.331,35 (@ 459,85°C)

As propriedades bem como as exergias de cada corrente da planta descrita na Fig. 5.3 podem ser vistas nas Tab. 5.3 e Tab. 5.4 respectivamente.

Tabela 5.3 - Propriedades termodinâmicas da destilação a vácuo simulada.

Linha	Descrição	m(kg/s)	T(K)	P(kPa)	h(kJ/kg)	h ₀ (kJ/kg)	s(kJ/kgK)	s ₀ (kJ/kgK)	s ^{abs} (kJ/kgK) ¹³
1	Cru	60,64	610,41	14,00	-1.205,70	-1.953,90	3,93	2,06	5,58
2	Vapor	2,52	477,15	413,69	-13.083,00	-15.857,00	7,17	0,37	11,63
3	Comb.	1,00	729,72	303,98	-859,24	-1.606,30	4,42	2,19	6,00
4	Ar	26,009	298,15	101,33	-0,28	-0,28	6,59	6,59	6,36
5	Exaustão	27,00	727,90	101,33	-1.081,10	-2.747,48	7,80	6,41	7,87
6	Off-gas 1	2,52	338,71	8,00	-13.339,00	-15.962,00	1,87	1,62	13,03
7	Off-gas 2	2,52	303,15	8,00	-15.939,00	-15.962,00	1,66	1,62	12,91
8	Off-gas 3	2,52	302,99	158,00	-15.939,00	-15.962,00	1,65	1,62	11,53
9	GOL 1	8,46	409,35	8,27	-1.750,10	-1.968,20	2,43	1,77	4,16
10	GOL 2	8,46	406,30	616,22	-1.749,20	-1.968,20	2,41	1,77	4,14
11	GOP 1	29,17	576,33	8,80	-1.315,20	-1.955,10	3,50	1,96	5,18
12	GOP 2	29,17	576,05	616,75	-1.314,20	-1.955,10	3,50	1,96	5,18
13	Resíduo 1	23,00	733,03	9,33	-860,27	-1.947,60	4,43	2,19	6,02
14	Resíduo 2	23,00	729,63	617,28	-859,24	-1.947,60	4,42	2,19	6,00

Tabela 5.4 – Valores das exergias das correntes da destilação a vácuo simulada.

Linha	Descrição	b _{fis} (MJ/kg)	b _{qui} (MJ/kg) ¹⁴	b _{tot} (MJ/kg)	H(MW)	B(MW)	S ^{abs} (MW/K)	H-T ₀ S(MW)
1	Cru	0,19	45,62	45,81	-73,11	2.777,60	338,04	-144,12
2	Vapor	0,75	0,05	0,80	-32,97	2,00	29,31	-38,36
3	Comb.	0,08	44,64	44,72	-0,86	44,53	5,98	-2,17
4	Ar	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,12	165,34	-51,10
5	Exaustão	1,25	0,02	1,27	-29,19	34,39	212,52	-91,97
6	Off-gas 1	2,55	0,08	2,63	-33,63	6,64	32,85	-35,04
7	Off-gas 2	0,01	0,08	0,10	-40,18	0,25	32,55	-41,43
8	Off-gas 3	0,01	0,08	0,10	-40,18	0,25	29,07	-41,43
9	GOL 1	0,02	46,78	46,80	-14,81	396,06	35,16	-20,93
10	GOL 2	0,03	46,78	46,81	-14,80	396,12	35,01	-20,88
11	GOP 1	0,18	46,05	46,23	-38,36	1.348,47	151,101	-68,82
12	GOP 2	0,18	46,05	46,23	-38,33	1.348,50	151,081	-68,78
13	Resíduo 1	0,42	44,64	45,06	-19,79	1.036,54	138,45	-50,20
14	Resíduo 2	0,42	44,64	45,06	-19,77	1.036,67	138,08	-50,07

Quando o volume de controle 1 (VC 1), Fig. 5.2, é utilizado, o processo de combustão presente na fornalha não é incluído no volume de controle. Isso permite o uso de entropias

¹³ A entropia absoluta foi calculada separadamente pela Eq.(5.30).

¹⁴ Obtida a partir da exergia química de cada pseudo-componente pela Eq.(5.21).

relativas no método 3. A exergia consumida é então calculada em função do calor fornecido, ver Eq.(5.29). A temperatura utilizada foi a temperatura do petróleo no estágio de entrada na coluna em lugar da temperatura média logarítmica, desta forma, toda irreversibilidade associada ao processo de combustão e à troca térmica com diferença finita de temperatura é mantida fora do volume de controle VC 1.

$$B_{Q_{FORNOLHA}} = Q_{FORNOLHA} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_{Entrada}} \right) \quad (5.29)$$

Já para incluir a fornalha no volume de controle a entropia absoluta foi calculada pela Eq.(5.30), fornecida por Song et al. (2012). O resultado da aplicação dos 5 métodos no sistema descrito na Fig.5.2 pode ser visto na Tab.5.5.

$$s^{abs} = 0,0068C + 0,1567H + 0,0268O + 0,0551N + 0,0329S \quad (5.30)$$

Tabela 5.5 - Métodos, resultados e fontes de incerteza.

Equação/ Método	Valor (VC 1)	Valor (VC 2)	Fontes de incerteza
(5.22)/método 1	11,49%	4,34%	ϕ , LHV, h e s para correntes processadas
(5.24)/método 2	7,86%	2,97%	h e s para correntes processadas
(5.26)/método 3	7,50%	2,50%	s para correntes processadas
(5.27)/método 4	0,99%	0,004%	ϕ , PCI para correntes processadas
(5.28)/método 5	99,46%	98,48%	ϕ , LHV, h e s para correntes processadas

O cálculo da exergia consumida é igual para todos os métodos. Excluindo-se os combustíveis com composição molecular indeterminada, cuja exergia química é calculada pela correção que utiliza o ϕ e o PCI, a exergia consumida de fontes como combustíveis gasosos, vapor de água, calor, eletricidade é de cálculo simples e relativamente preciso.

Os métodos 1, 2 e 3 indicam o percentual de exergia consumida que efetivamente serviu para o aumento da exergia dos produtos e devem, à exceção das incertezas nos cálculos de propriedades, apresentar o mesmo valor. Estes métodos também representam a exergia mínima necessária à separação sobre a exergia utilizada para separação. Para estes casos, o método 3 é o mais preciso, visto que depende somente da entropia nas correntes processadas.

Note porém, que quando a fornalha é adicionada ao volume de controle e as entropias absolutas são requeridas, uma grande fonte de incertezas é adicionada pela Eq.(5.30), AAD de 10,63%. Se o combustível utilizado fosse um combustível gasoso de composição molecular definida, os valores tabelados de entropia absoluta poderiam ser somados às entropias das moléculas do combustível e dos gases exaustos, evitando assim o acréscimo de incertezas ao método.

O método 4 é o que melhor traduz a finalidade de um processo de separação quando a exergia física das correntes não é utilizada nos processos seguintes à separação, ou a separação se dá por meio de remoção e dissipação da exergia, condensação, por exemplo. O único produto neste caso é o ganho na parcela composicional da exergia, deixando de fora a exergia física, e tendo em vista que a variação do primeiro termo do lado direito da Eq. (5.21) se anula em processos de separação nos quais não há reação. Os resultados obtidos por este método, principalmente quando o volume de controle engloba os processos de combustão, são de baixa magnitude, 10^{-5} , o que dificulta a comparação entre diversos processos e tecnologias uma vez que o valor da eficiência será sempre muito próximo a zero.

O método 5 indica o percentual de exergia que se conservou durante determinado processo. Como a exergia química da carga e dos produtos em processos de separação de hidrocarbonetos é muito grande em comparação à exergia consumida, os valores de eficiência assim calculados são normalmente muito altos. Embora este indicador forneça menos informação que os outros aqui definidos, ele permite a avaliação dos outros tipos de processos como polimerização, craqueamento, condicionamentos de correntes, entre outros. Tendo em vista a aplicabilidade do método 5 em todas as unidades de processo de uma refinaria o mesmo será utilizado para comparação entre os processos de refino.

6. REFINO DE PETRÓLEO: ANÁLISE EXERGÉTICA E POSSÍVEIS MELHORIAS

A Refinaria do Planalto situada no município de Paulínia (REPLAN) foi utilizada como estudo de caso. Com uma capacidade de refino de 415 mil barris por dia (bpd), a REPLAN é a maior refinaria em operação no Brasil.

6.1. DESCRIÇÃO GLOBAL DO PROCESSO

A refinaria em análise possui todas as principais unidades de refino duplicadas. Somente uma unidade de cada tipo foi analisada, sendo que o esquema simplificado de refino de uma das duas metades da refinaria pode ser visto na Fig. 6.1. O petróleo entra na destilação combinada (DE) que corresponde aos processos de dessalgação, destilação atmosférica e destilação a vácuo. O resíduo da destilação a vácuo (RV), parcela pesada do petróleo, é enviado ao processo de coqueamento retardado (CQ), onde a parte mais pesada deste resíduo é transformada em coque de petróleo e as frações mais leves são destiladas e separadas em: gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta leve (NL), nafta pesada (NP) e gasóleo leve (GOL), médio (GOM) e pesado (GOP). O craqueamento catalítico fluidizado (FCC) é alimentado por uma mistura de naftas (N) e gasóleos (GO) produzidos pela destilação combinada e pelo coqueamento retardado. Os produtos do FCC são: GLP, gasolina (GLN), óleo leve de reciclo (OLR) entre outros. Grande parte do gasóleo produzido pelo coqueamento retardado e do OLR produzido pelo FCC é tratado na unidade de hidrotratamento (HDT) para produção de diesel com baixo teor de enxofre (S10 e S50). O HDT faz uso de hidrogênio produzido pela reforma a vapor de gás natural na unidade de geração de hidrogênio (UGH).

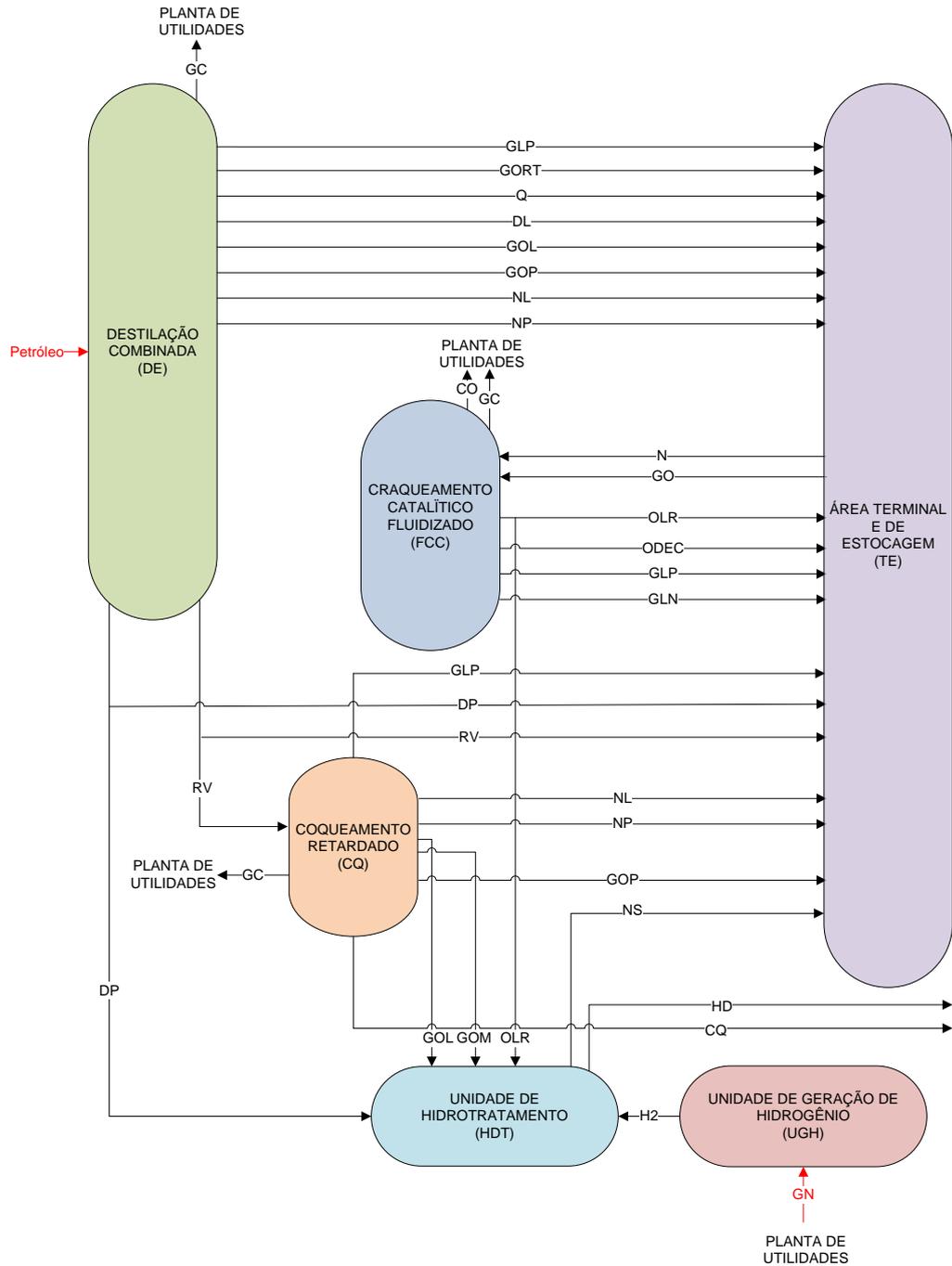


Figura 6.1 - Esquema simplificado de refino.

Gás natural proveniente do gasoduto Brasil-Bolívia, gás combustível produzido pela DE, FCC e CQ, gás CO (gás rico em monóxido de carbono e hidrogênio proveniente da queima parcial do coque que adere ao catalisador do FCC) e óleo combustível compõem a matriz exérgica da refinaria, Fig. 6.2.

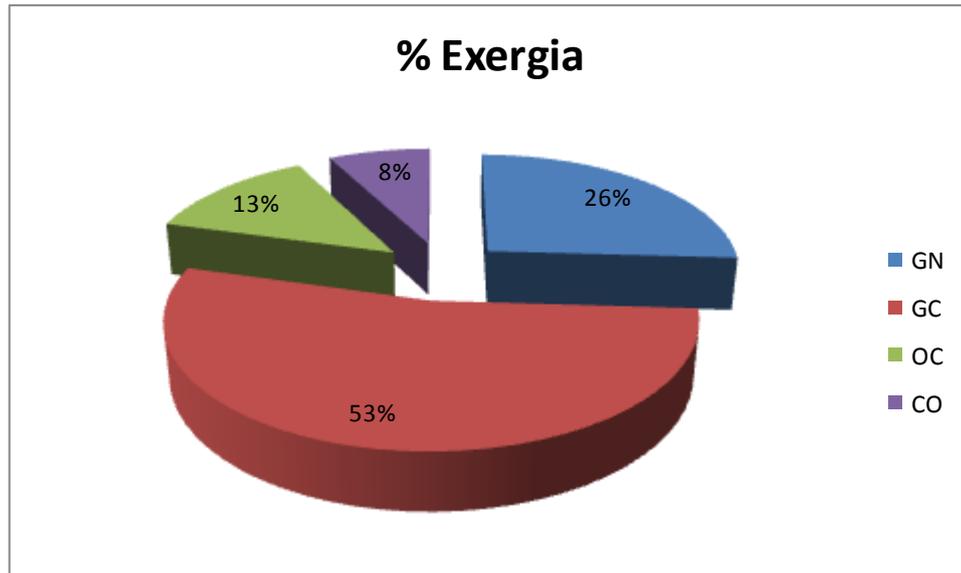


Figura 6.2 - Matriz exergética da refinaria.

Os principais consumidores de gás natural (GN) são as turbinas a gás e a unidade de geração de hidrogênio (UGH), enquanto os principais consumidores de gás combustível (GC) são os geradores de vapor da planta de utilidades e os fornos de processo. O óleo combustível (OC) é queimado de forma suplementar ao gás combustível (GC) em alguns geradores de vapor. O gás CO é queimado em geradores de vapor utilizando gás combustível de forma suplementar. Note na Tab. 6.1 que embora o GC seja o principal responsável pelas emissões de CO₂ na refinaria, este é o combustível que possui a menor relação massa de CO₂ por unidade de exergia, sendo portanto pouco danoso. Já o gás CO é o que possui a maior relação massa de CO₂ por unidade de exergia.

Tabela 6.1 - Características da matriz exergética e de seus combustíveis.

Combustível	m(kg/s)	b (kJ/kg)	B (MW)	% Exergia	(%kg C)	(gCO ₂ /kJ)	(kgCO ₂ /s)
GN	4,68	49.376,90	231,08	0,26	0,75	5,59E-02	12,92
GC	9,63	49.401,00	475,68	0,53	0,72	5,34E-02	25,42
OC	2,60	44.628,29	116,03	0,13	0,87	7,15E-02	8,29
CO	58,07	1.171,00	68,00	0,08	0,08	2,57E-01	17,46

6.2. COLETA DE DADOS E MODELAGEM

Os dados utilizados na análise correspondem a um dia típico de operação e foram obtidos de duas maneiras:

- Vazão mássica e composição: dada a vazão nominal e a curva de destilação da carga da unidade, a vazão e a composição elementar de cada produto foram obtidas usando um simulador de processo (Petro-Sim);
- Temperaturas e pressões: devido à dificuldade inerente à simulação de toda a bateria de trocadores de calor entre a carga e os produtos de cada unidade de processo, um grande volume de controle (limite de bateria) foi utilizado e as temperaturas e pressões das correntes cruzando o limite de bateria foram obtidas pelo sistema de informação da refinaria (*PI*);
- Utilidades consumidas: dado o grande número de pequenos consumidores de vapor, energia elétrica e potência mecânica, estes consumos não foram modelados e sim obtidos diretamente do *PI* para cada unidade de processo.

A modelagem das unidades auxiliares (planta de utilidades, tratamento de águas ácidas e recuperação de enxofre) foi feita considerando-se a eficiência dos equipamentos e dos processos constantes. Portanto, apesar de receberem aproximadamente metade da demanda usual, estas unidades mantêm seus rendimentos globais aproximadamente constantes.

6.3. DESCRIÇÃO E ANÁLISE EXERGÉTICA DAS UNIDADES

Para avaliação exergética das unidades de processo, todas as correntes que entram e saem de cada unidade, incluindo correntes de utilidades, de resíduos e de subprodutos precisam ser consideradas. Por este motivo, uma planta síntese para refinaria em análise foi elaborada, Fig.6.3. Note que além das unidades de refino apresentadas na Fig.6.1, as unidades de tratamento de resíduos (UTAA e URE) e a planta de utilidades estão incluídas na Fig.6.3.

A simbologia utilizada a seguir ">" indica a origem e o destino de uma determinada corrente. Por exemplo, se as correntes que entram no hidrotreamento de diesel (HDT) estão sendo analisadas, a simbologia "DE>DP" é usada para descrever a corrente de diesel pesado proveniente da destilação combinada. Se os resíduos do HDT estiverem sendo analisados, a simbologia "AC>UTAA" indica uma corrente de água ácida encaminhada para a unidade de tratamento de águas ácidas.

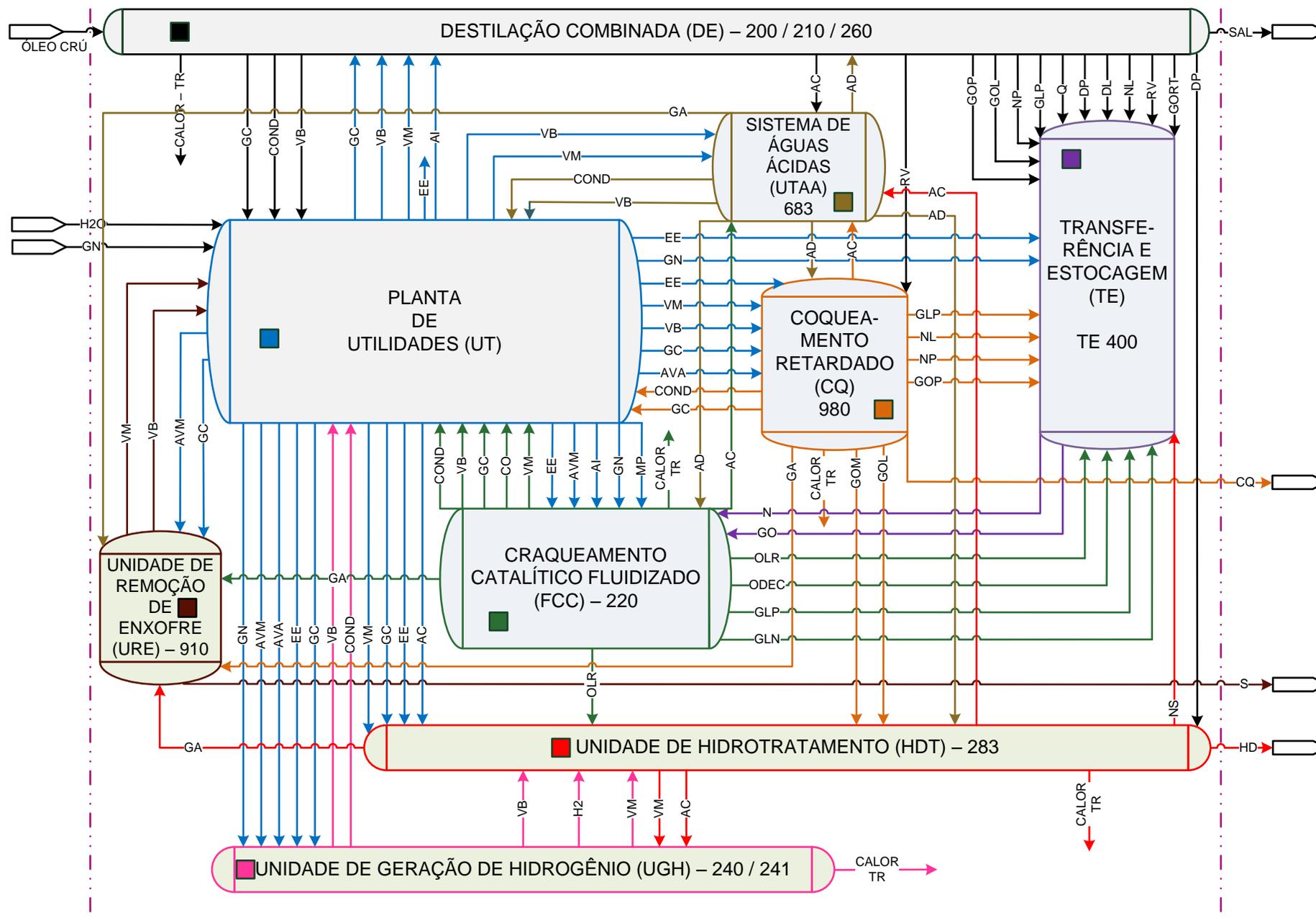


Figura 6.3 - Planta síntese da refinaria utilizada na análise exergoeconômica.

6.3.1. Destilação combinada (DE)

O volume de controle considerado para a unidade de destilação combinada abrange três processos: dessalgação, destilação atmosférica e destilação a vácuo. As unidades de destilação constituem processos físicos de separação.

As unidades de destilação de uma refinaria, destilação atmosférica e a vácuo, representam a principal fonte de resíduos líquidos em termos volumétricos, totalizando cerca de 100 litros de resíduo líquido por barril processado e são também energo-intensivas, sendo responsáveis por um consumo em torno de 40% de toda energia consumida nas unidades de processo (SZKLO e ULLER, 2008).

O processo de dessalgação é o primeiro tratamento dado ao petróleo, óleo cru, em uma refinaria. Normalmente o petróleo que chega a uma refinaria tem um percentual volumétrico máximo de água, *Basic Sediments and Water (BSW)*, de até 1%, e um teor de sais de até 285mg/l (THOMAS, 2001). O processo de dessalgação é então utilizado para retirada de sais, dissolvidos ou em forma de cristais, do óleo cru. Estes sais são retirados para evitar incrustações e corrosão nos equipamentos da refinaria. Além disso, sais de sódio também estimulam a formação indesejada de coque, sendo que sais em geral afetam o desempenho de catalisadores.

Para dessalgação, água é misturada ao óleo cru em uma proporção que varia de 3% a 10% do volume de cru processado (SZKLO e ULLER, 2008), a depender do grau API do mesmo. A água adicionada é retirada com os sais dissolvidos, compostos metálicos e sólidos suspensos, por coalescência de suas moléculas. A água forma emulsões junto ao petróleo, estas emulsões são desestabilizadas pela ação de calor, eletricidade e agentes desemulsificantes. A aplicação de uma diferença de potencial elétrico de 15 kV a 50 kV faz com que as gotículas de água dispersas no petróleo se aglutinem devido à sua natureza polar, provocando coalescência das mesmas. O campo elétrico contínuo provoca coalescência por eletroforese e o campo elétrico alternado por dipolo induzido (THOMAS, 2001). Normalmente a unidade de dessalgação é operada sob pressão, 12 bar, para que todo o petróleo se encontre em fase líquida na temperatura de operação, 50 a 150 °C. Quando funcionando adequadamente, 90% dos sais

presentes no petróleo que entra na refinaria são removidos (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010).

O processo de destilação está baseado no aumento do ponto de ebulição com o aumento da massa molecular, o que permite a separação de misturas de massa molar média diferentes. Após a dessalgação do petróleo, o mesmo é pré-aquecido e enviado a um vaso de pré-flash onde o petróleo é separado de suas frações mais leves, que evaporam. Desta forma, a torre atmosférica pode ser dimensionada para uma carga menor. As frações mais pesadas seguem para um forno, onde são aquecidas a uma temperatura entre 300°C e 400°C e injetadas juntamente com vapor na torre de destilação atmosférica (Fig. 6.4). O vapor possui a função de reduzir a pressão parcial dos compostos em mistura facilitando assim a evaporação dos mesmos. A torre possui diversos estágios, normalmente de 30 a 50, que correspondem a temperaturas de condensação diferentes.

A distribuição de temperatura na torre é controlada pelos circuitos de resfriamento, *pumparounds (PA)*, e pelas pequenas torres fracionadoras, *strippers*, onde vapor é injetado ou há um pequeno forno (*reboiler*). Os circuitos de resfriamento transferem parte do calor da torre para o pré-aquecimento do petróleo, além de aumentar o refluxo dentro da torre, visto que, após a retirada de calor, o fluxo é devolvido à torre em um estágio mais alto do que o de retirada. Assim, os cortes mais leves saem pelos estágios mais elevados onde a temperatura é menor e, conseqüentemente, somente cortes com baixo ponto de evaporação conseguem alcançar. Da mesma forma, os cortes mais pesados são retirados por estágios mais baixos.

A temperatura mínima na torre atmosférica, temperatura de topo, é controlada para evitar a condensação de água na torre. O resíduo não evaporado da destilação atmosférica (RAT) é enviado para a destilação a vácuo. Os cortes retirados lateralmente seguem para as torres de *stripping*, onde cada corte é novamente fracionado. Normalmente o vapor e os componentes mais leves das torres de *stripping* retornam em um anel superior ao anel de retirada do corte, enquanto a parte condensada é enviada aos processos a jusante ou diretamente para os tanques de mistura na área de estocagem. O vapor e os gases mais leves saem pela parte superior da torre de destilação atmosférica para o condensador de topo, onde o vapor é condensado e separado dos hidrocarbonetos líquidos (nafta) e gasosos (gás combustível). Este vapor condensado é normalmente contaminado por enxofre, amônia, mercaptanas, hidrocarbonetos, entre outros, e é chamado de água ácida (AC).

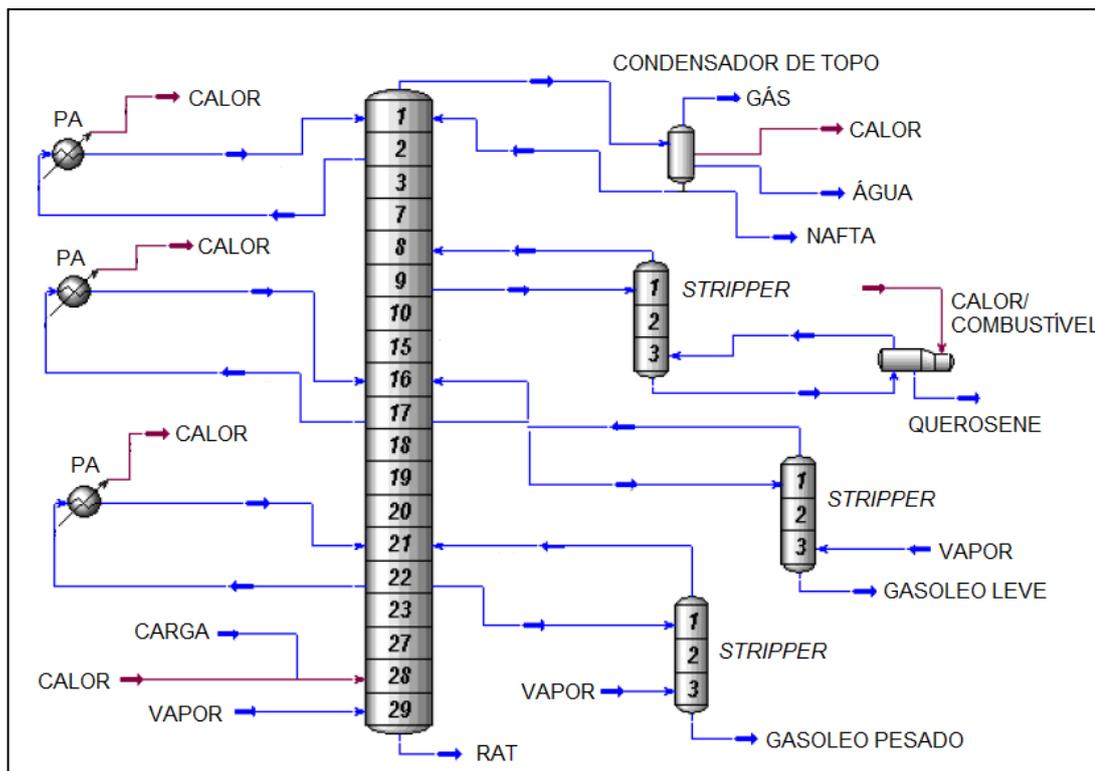


Figura 6.4 - Esquema simplificado de uma torre de destilação atmosférica (adaptado de Hysys, 2006).

O resíduo atmosférico (RAT) é enviado para destilação a vácuo, onde é evaporado mais facilmente em temperaturas de 380°C a 415 °C (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010), devido à pressão sub-atmosférica de operação. A temperatura de operação dificilmente ultrapassa os 415°C para evitar o coqueamento da carga. O processo de destilação a vácuo é equivalente ao processo de destilação atmosférica, porém com pressão reduzida, 40 a 100 mbar (SZKLO e ULLER, 2008), por ejetores e/ou bombas de vácuo. Os produtos mais comuns da destilação a vácuo são gás combustível, gásóleo leve, gásóleo pesado e resíduo de vácuo, Fig. 6.5. O primeiro é normalmente consumido na refinaria, os gásóleos são enviados para o craqueamento catalítico (FCC) ou para o hidrotreatamento (HDT), enquanto o resíduo de vácuo (RV) é normalmente enviado para a unidade de coqueamento retardado (CQ).

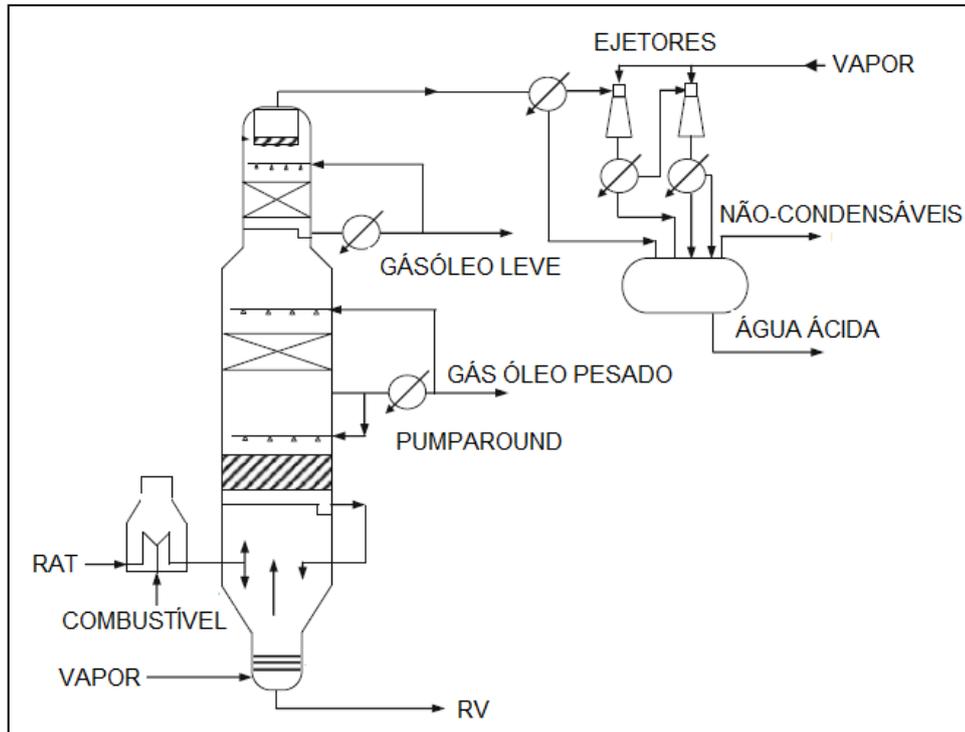


Figura 6.5 - Esquema simplificado de uma torre de destilação a vácuo (adaptado de Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani, 2010).

6.3.1.1. Análise exérgica da DE

A carga da unidade de destilação combinada é o óleo cru, produzido no processo de separação primária. Esta corrente ainda possui um resíduo de água de 0,55%, o que condiz com a especificação de BSW<1%. As características do óleo cru podem ser observadas na Tab. 6.2.

Tabela 6.2 - Carga da destilação combinada.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
Óleo Cru	315,28	30	600	-2197,47	41.977,93	1,067	44.789,14	-692.827,65	14.121.470

O BSW de 0,55% implica 1,75 kg/s de água na carga. Desta forma, o somatório das vazões mássicas dos produtos produzidos é igual à vazão mássica da carga subtraída de 1,75 kg/s que sai com a salmoura. As características dos produtos da destilação combinada podem ser visualizadas na Tab. 6.3. Nesta tabela e nas demais tabelas a seguir “A>B” indica uma corrente “A” enviada a uma unidade de processo “B” ou uma corrente “B” proveniente da unidade de processo “A”, o contexto indicará a nomenclatura.

Tabela 6.3 - Produtos da destilação combinada.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
GC>UT	1,68	36	500,00	-2.722,67	45.658,03	1,08	49.142,79	-4.577,20	82.688,06
GLP>TE	1,21	39	500,00	-2.282,61	46.003,51	1,0774	49.562,18	-2.764,14	60.105,61
RV>CQ	71,75	170	500,00	-1.786,05	40.541,10	1,0671	43.260,56	-128.144,95	3.107.897,66
RV>TE	25,62	172	500,00	-1.781,40	40.541,10	1,0671	43.260,56	-45.637,78	1.109.780,51
GOP>TE	44,60	108	500,00	-1.943,68	41.490,88	1,0656	44.214,51	-86.678,94	1.972.645,82
GOL>TE	3,28	125	500,00	-1.918,59	41.741,74	1,0656	44.480,53	-6.299,97	146.152,73
NP>TE	12,43	25	500,00	-2.182,08	43.822,94	1,0692	46.854,10	-27.115,17	582.222,46
NL>TE	20,82	25	500,00	-2.247,89	44.289,90	1,0717	47.464,62	-46.795,67	988.099,05
DL>TE	66,18	125	500,00	-1.945,21	42.671,70	1,0666	45.514,46	-128.738,86	3.014.270,86
DP>HDT	22,28	163	500,00	-1.839,35	42.027,50	1,0657	44.788,86	-40.975,49	998.982,21
Q>TE	22,44	25	500,00	-2.180,33	43.314,46	1,0679	46.253,41	-48.926,50	1.037.922,99
GORT>TE	8,43	25	500,00	-2.185,18	41.966,70	1,0656	44.719,65	-18.428,78	377.144,80
DP>TE	12,82	163	500,00	-1.839,35	42.027,50	1,0657	44.788,86	-23.587,53	574.831,44

Para retirada do excesso de sais do óleo cru, grande quantidade de água retificada (AD) proveniente da unidade de tratamento de águas ácidas é utilizada. Além da água retificada, vapor é utilizado em turbo máquinas para injeção nos fornos e torres com objetivo de diminuir a pressão parcial dos componentes da mistura, para transferência de energia e também para geração de vácuo nos ejetores da destilação a vácuo. Uma grande quantidade de gás combustível é utilizada nos fornos da destilação. As correntes consumidas no processo de destilação combinada são mostradas na Tab.6.4.

Tabela 6.4 - Fluxos consumidos na destilação combinada.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
UT>GC	3,26	36	500,00	-2.797,07	49.142,79	-9.118,45	160.205,48
UT>VM	10,42	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-134.791,67	10.608,85
UT>VB	7,56	165	4,00	-15.270,00	751,16	-115.373,33	5.675,43
UTAA>AD	28,99	25	101,33	-15.890,00	50,00	-460.699,65	1.449,65
UT>EE	-	-	-	-	-	6.690,00	6.690,00
UT>AI	1,18	25	101,33	-15.890,00	50,00	-18.750,20	59,00

Além do processamento da carga, a destilação combinada produz vapor de baixa pressão, Tab.6.5, gerado por turbinas de contra pressão a partir de vapor de média pressão.

Tabela 6.5 - Subprodutos da destilação combinada.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
VB>UT	2,47	165	400,00	-13.170,00	751,16	-32.529,90	1.855,37

Além da salmoura, que é o principal resíduo da destilação combinada, uma quantidade significativa de água ácida (AC) é gerada, Tab.6.6. Uma pequena quantidade de condensado retorna para a planta de utilidades e uma grande quantidade de calor é retirada do processo pelo uso do circuito de resfriamento (torres de resfriamento). Os gases de exaustão listados na Tab.6.6 são provenientes da queima de gás combustível nos fornos. A exergia do condensado que retorna à planta de utilidades (COND>UT) é subtraída da exergia que entra no processo na forma de vapor, no cálculo da eficiência exergética da unidade.

Tabela 6.6 - Resíduos da destilação combinada.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
Salmoura	30,74	25	101,325	-15.850,46	50,00	-487.216,66	1536,92
AC>UTAA	15,50	51	298,00	-15.850,46	50,00	-245.717,32	775,11
COND>UT	1,18	95	400,00	-15.557,16	87,90	-18.357,45	103,72
Calor Dissipado	-	-	-	-	-	138.834,30	4.538,65
Gases Exaustão	65,85	200	101,33	-2.020,20	91,25	-133.034,21	6.009,00

Como consequência do envio de calor às torres de resfriamento e da geração de águas ácidas, a destilação combinada é responsabilizada por parte do consumo de exergia na unidade de tratamento de águas ácidas e nas torres de resfriamento, ver Tab.6.7. Também como consequência da produção de águas ácidas, parte da exergia gerada pela UTAA é alocada na mesma proporção para a destilação combinada (DE).

Tabela 6.7 - Utilização das torres, UTAA e URE.

Unidade	Participação	Bcons.(kW)	Bprod.(kW)
UTAA	24,86%	5.000,38	3.584,69
URE	0	0,00	0,00
TORRE	43,73%	7.142,26	0,00

É importante ressaltar que o processo de retificação de águas ácidas gera uma quantidade substancial de gás ácido que é tratado na URE. Desta forma, os custos e benefícios exergéticos relativos ao processo de tratamento do gás ácido produzido na retificação de águas ácidas está incluso na exergia consumida e produzida para UTAA na Tab.6.7.

A eficiência exergética das unidades de processo foi calculada de acordo com a Eq.(6.1), método 5. Nesta equação os insumos englobam a carga da unidade e as utilidades consumidas. É importante observar que a exergia produzida e consumida pela URE, UTAA e torres de resfriamento, Tab.6.7, está incluída nos produtos produzidos e nas utilidades consumidas respectivamente.

$$\eta_b = \frac{B_{produtos}}{B_{insumos}} = \frac{\sum B_{produtos} + \sum B_{sub-produtos}}{\sum B_{carga} + \sum B_{utilidades\ consumidas} - B_{condensado}} \quad (6.1)$$

A eficiência exergética calculada para DE foi de 98,18%. Outros indicadores importantes são:

- Aproximadamente 1 kg de salmoura é gerado para cada quilo de petróleo processado;
- 202 kWh de exergia são destruídos para o processamento de 1 m³ de petróleo (massa específica de 882,9 kg/m³ foi considerada);

A representação gráfica dos fluxos de exergia que entram e saem da destilação combinada pode ser vista na Fig.6.6.

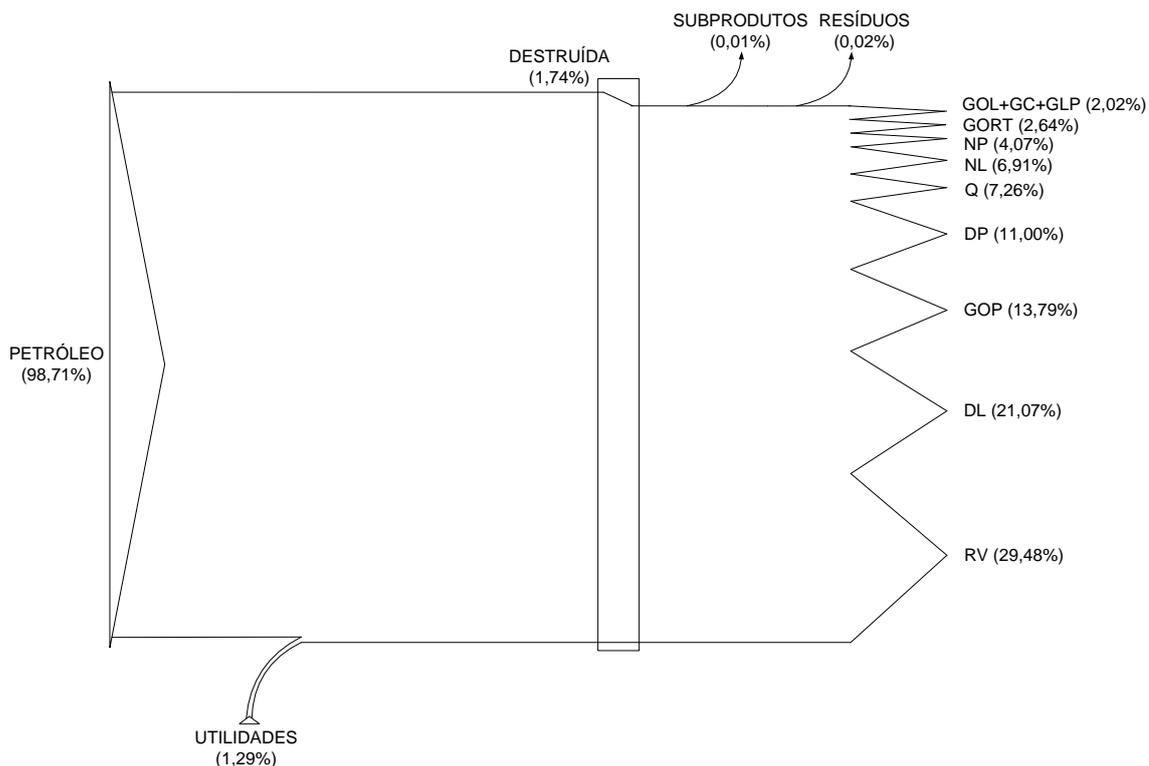


Figura 6.6- Diagrama de Grassmann da destilação combinada.

Apesar do alto rendimento, 260 MW de exergia são destruídos. Esse valor compreende a exergia destruída internamente e externamente. A taxa de destruição de exergia pelos gases de exaustão, 6 MW (200 °C), representa 2,3% de toda exergia destruída nesta unidade.

6.3.2. Craqueamento catalítico fluidizado (FCC)

O processo de craqueamento catalítico fluidizado é um processo de conversão química e um dos processos mais importantes de uma refinaria, pois converte correntes pesadas de baixo valor agregado, geralmente gasóleos da destilação combinada e coqueamento, em correntes mais leves de alto valor agregado, como gasolina e olefinas.

Este processo de craqueamento usa como catalisador zeólitos como sílica-alumina cristalina ou sílica-alumina amorfa. O diagrama do processo pode ser visto na Fig.6.7. O catalisador aquecido (em torno de 700 °C) se junta à carga pré-aquecida (em torno de 400 °C) e ao vapor, por alguns segundos, no reator. A carga craqueada em frações mais leves é enviada a uma torre fracionadora e o catalisador vai para o regenerador, onde o coque depositado em sua superfície é parcialmente queimado. O processo ocorre a pressões de 1,5 bar a 4 bar e a

temperatura de reação varia de 490°C a 660°C a depender da corrente que se deseja maximizar: maiores temperaturas aplicadas para maximização de correntes mais leves, como as de propeno e eteno, e menores temperatura para correntes mais pesadas como nafta. A razão entre o catalisador e a carga é de grande importância, visto que, o catalisador também é responsável pela adição de energia na reação. O catalisador, regenerado através da queima parcial do coque que o impregna, retorna quente ao ambiente reacional e fornece a energia necessária para que as reações endotérmicas aconteçam. A queima parcial do coque que impregna o catalisador fornece o gás CO utilizado em caldeiras para geração de vapor, muito importante na matriz energética da refinaria.

Segundo Szklo e Uller (2008), o FCC gera consideráveis volumes de água ácida, em torno de 50 litros por barril (0,159 m³) processado.

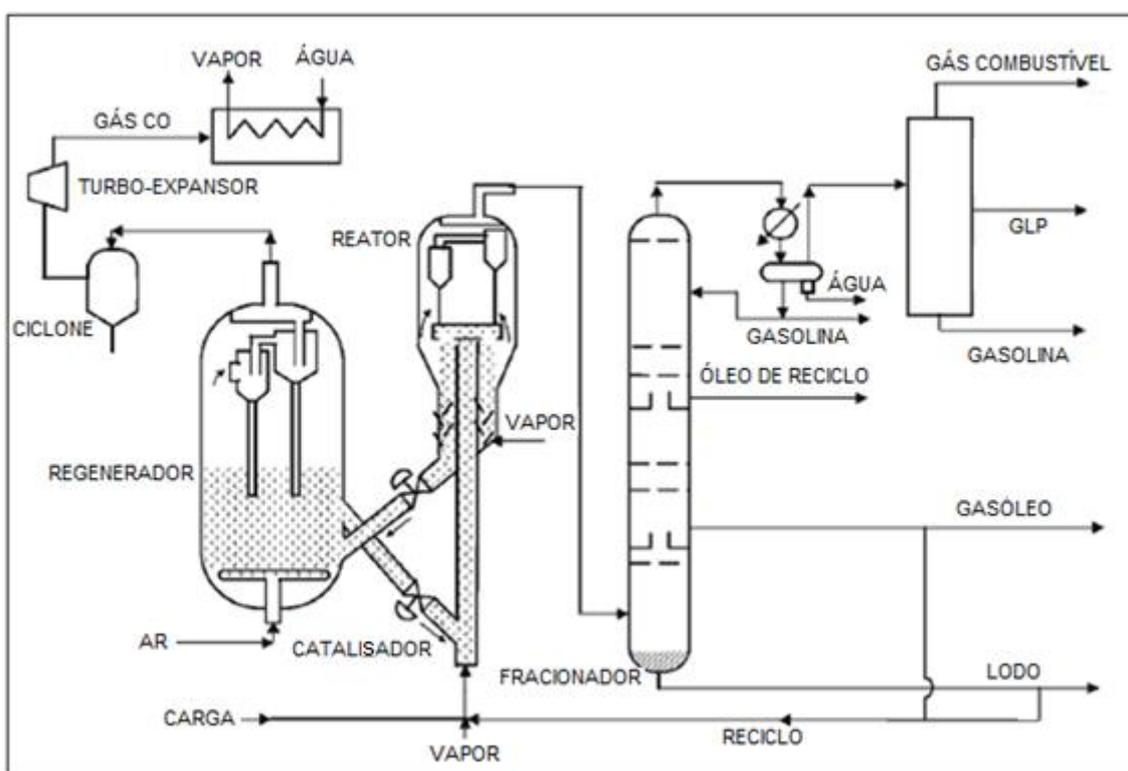


Figura 6.7 - Esquema simplificado de um FCC "Lado a Lado" (adaptado de Fahim, Al-Sahhaf e Elkilani, 2010).

6.3.2.1. Análise exergetica do FCC

A carga do craqueamento catalítico fluidizado é uma mistura de gasóleos e naftas, produzidos no coqueamento retardado e na destilação, ver Tab.6.8.

Tabela 6.8 - Carga da unidade de craqueamento catalítico fluidizado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
TE>Gasóleo	58,08	25	101,325	-2.105,14	41.379,98	1,066	44.113,98	-122.261,28	2.562.032,35
TE>Nafta	17,31	25	101,325	-2.214,09	43.973,41	1,071	47.080,65	-38.316,01	815.173,36

Os produtos do FCC estão listados na Tab.6.9. Note que aproximadamente 60% da carga é transformada em gasolina (GLN). É importante ressaltar que a grande fonte de energia no processo de craqueamento catalítico fluidizado é proveniente da própria carga, uma vez que, a regeneração do catalisador é feita pela queima parcial do material (coque) que o impregna. Este catalisador quente é regenerado e entra em contato com a carga fornecendo a energia necessária à reação. Logo, 6,2% da massa da carga é queimada parcialmente e sai na forma de gás CO.

Tabela 6.9 - Produtos da unidade de craqueamento catalítico fluidizado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
GC>UT	5,326593	25	101,325	-1.638,49	45.915,24	1,093	50.173,77	-8.727,55	267.255,22
OLR>HDT	7,087284	37	101,325	-2.196,00	41.158,88	1,063	43.739,12	-15.563,69	309.994,74
OLR>TE	0,000251	25	101,325	-2.214,25	41.158,88	1,063	43.739,12	-0,55	10,96
ODEC>TE	7,757161	25	101,325	-2.164,71	40.069,33	1,060	42.466,83	-16.791,97	329.422,03
GLP>TE	7,756671	25	101,325	-688,27	45.731,88	1,072	49.024,47	-5.338,66	380.266,72
GLN>TE	42,381407	25	101,325	-2.031,57	43.975,97	1,069	47.003,78	-86.100,72	1.992.086,14

Como a maior parte da energia necessária no FCC vem da própria carga, o consumo de energia externa limita-se à potência mecânica (MP) para os compressores de gás e para os sopradores de ar (as turbinas que fornecem a potência mecânica foram consideradas pertencentes à planta de utilidades), energia elétrica, uma pequena quantidade de gás natural para tocha e água, ver Tab.6.10.

Tabela 6.10 - Fluxos consumidos no craqueamento catalítico fluidizado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
UT>GN	0,170322	13	4054,00	-4.512,00	49.376,90	-768,49	8.409,98
UT>MP	-	-	-	-	-	17.350,00	17.350,00
UT>EE	-	-	-	-	-	1.716,00	1.716,00
UT>AI	36,02	25	101,33	-15.890,00	50,00	-572.357,80	1.801,00
UTAA>AD	6,60	25	101,33	-15.890,00	50,00	-104.874,00	330,00
UT>AVM	18,22	143	28,93	-15.370,00	81,48	-280.109,71	1.484,93

O principal subproduto do FCC é o gás CO que é re-oxidado nas caldeiras de CO. Este gás é um gás a alta temperatura (729 °C) com a seguinte composição volumétrica: 77% N₂, 13% CO₂, 6,6% CO, 0,2% H₂. Além do gás CO, vapor de média e baixa pressão também são gerados, ver Tab.6.11.

Tabela 6.11 – Subprodutos do craqueamento catalítico fluidizado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
VM>UT	17,03	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-220.368,20	17.344,20
CO*>UT	58,01	729	260,00	-1.912,80	1.171,49	-110.970,56	67.963,71
VB>UT	1,19	165	400,00	-13.170,00	751,16	-15.730,83	897,22

O processo de craqueamento catalítico fluidizado gera uma grande quantidade de água ácida além de gás ácido e condensado. Uma grande quantidade de calor é enviada às torres de resfriamento (38% do total dissipado nas mesmas), ver Tab.6.12 e Tab.6.13.

Tabela 6.12 - Resíduos do craqueamento catalítico fluidizado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
AC>UTAA	26,67	50	300	-15.780	54,35	-420.852,60	1.449,51
GA>URE	0,39	25	39,70	-3.093,00	16.722,80	-1.212,33	6.554,65
Calor Dissipado	-	-	-	-	-	121.372,47	4.412,76
COND>TE	15,95	95	400,00	-15.580,00	87,49	-248.501,00	1.395,48

Tabela 6.13 - Utilização das torres, UTAA e URE.

Unidade	Participação	Bcons.(kW)	Bprod.(kW)
UTAA	42,77%	8.602,64	6.167,09
URE	20,11%	0,00	7.554,63
TORRE	38,23%	6.243,94	

A eficiência exergética do FCC, assim como dos demais processos, foi calculada pela Eq.(6.1). O FCC se mostra significativamente eficiente, pois o resíduo proveniente de sua principal fonte de energia, gás CO, é considerado um subproduto por conta de sua utilização nos geradores de vapor. Deste modo, a eficiência obtida foi de 98,93%. A representação gráfica dos fluxos exergéticos que entram e saem do FCC pode ser vista na Fig.6.8.

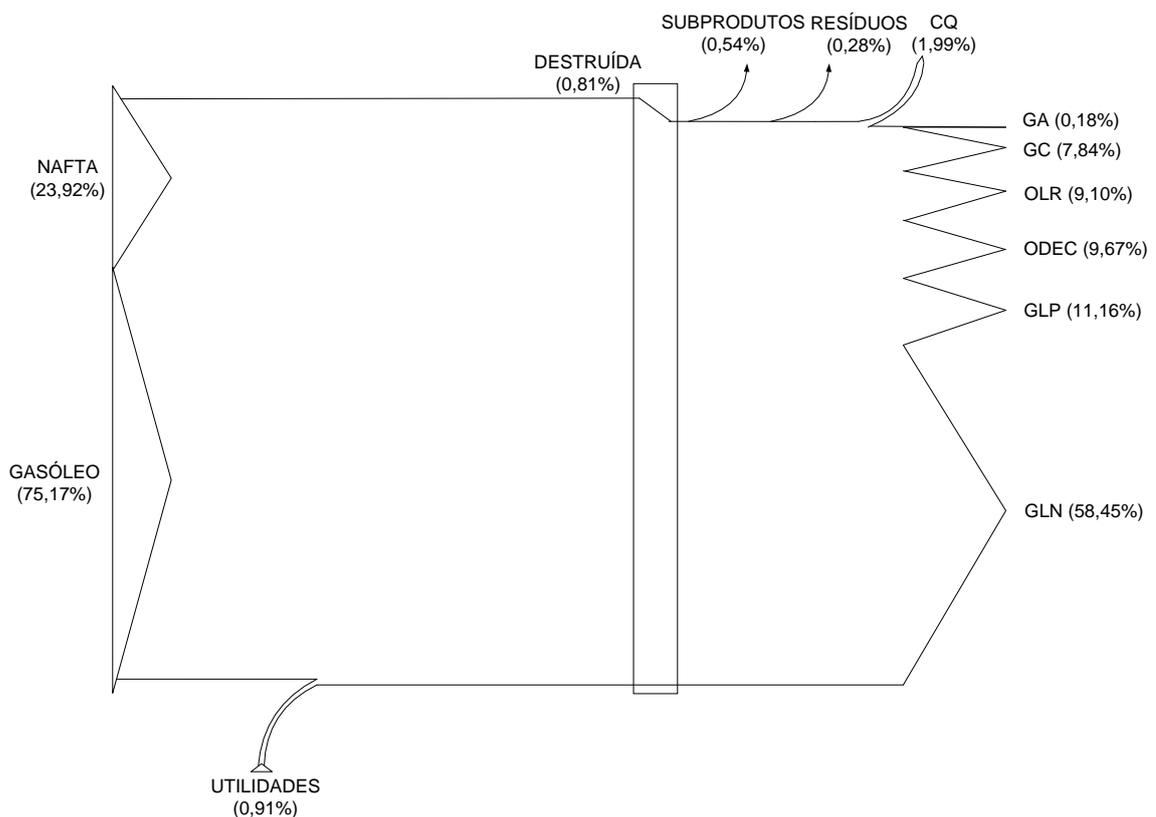


Figura 6.8 - Diagrama de Grassmann do FCC.

6.3.3. Coqueamento retardado (CQ)

O coqueamento retardado é uma forma de craqueamento térmico não catalítico. O processo de coqueamento retardado, mostrado na Fig.6.9, começa pelo pré-aquecimento da carga, normalmente resíduo da destilação a vácuo (RV), pelo sistema de recirculação (*pumparounds*), condensadores e outros trocadores de calor que operam entre os produtos e a carga da unidade, até temperaturas em torno de 350 °C. Após o pré-aquecimento, a carga é enviada para uma coluna de fracionamento onde as frações leves evaporam. A fração que não é evaporada passa pelo forno para completar o aquecimento até uma temperatura próxima a 500°C (SPEIGHT, 2004), para suprir a energia necessária às reações altamente endotérmicas. A carga é então levada aos tambores de coqueamento onde ocorre a reação por um tempo controlado (o coqueamento é "retardado" até a entrada nos tambores). Quando o primeiro tambor é cheio, a carga é direcionada para o segundo tambor em paralelo. Os gases gerados nos tambores são direcionados à coluna fracionadora. Quando a capacidade dos tambores é atingida, vapor é injetado em todo o sistema para remoção dos hidrocarbonetos gasosos, e água a alta pressão é injetada para o resfriamento do coque que é então removido. Os produtos de processo são altamente olefínicos, aromáticos e com alto teor de enxofre. O aumento da pressão de operação causa um aumento na formação de coque e este mesmo efeito é observado quando há um aumento na taxa de recirculação. Quanto maior o *Conradson Carbon Test (CCR)*¹⁵ da carga do coqueamento, maior a produção de coque (SZKLO e ULLER, 2008). Quando se objetiva a formação de coque agulha, pressões de até 11 bar são utilizadas. Existem várias unidades operando em pressões de 2 bar e taxas de recirculação de somente 3%. O consumo de energia de uma unidade de coqueamento gira em torno de 1500MJ/t de carga (CHEN et al., 2004).

O coque é um produto sólido composto basicamente de carbono (SPEIGHT, 2004). Uma unidade produtora de coque pode produzir até 30% em massa de coque (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010). Os tipos mais comuns de coque são:

¹⁵ Teste que mede o resíduo carbonoso formado após a evaporação e a pirólise de um derivado de petróleo.

1. Coque esponja: normalmente usado como combustível em fornos de cimenteiras. Se possuir teor de enxofre abaixo de 2,5%, em massa e baixo teor de metais, pode ser usado na fabricação de ânodos para indústria de alumínio (SZKLO e ULLER, 2008).
2. Coque agulha: é um coque de alta qualidade, que é empregado na produção de eletrodos de grafite para fornos em arco elétrico da indústria siderúrgica e na produção de fósforo, dióxido de titânio e carbetto de cálcio (SZKLO e ULLER, 2008).
3. Coque *shot*: este tipo de coque não é desejável e é produzido quando a carga é asfáltênica ou quando a temperatura no tambor de coqueamento é excessivamente alta. Pequenas esferas (2 a 5 cm) são produzidas. As técnicas mais utilizadas para evitar este tipo de coque são a introdução de frações aromáticas na carga, diminuição da temperatura e aumento da pressão e da taxa de recirculação (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010).
4. Coque favo de mel: possui poros elipsoidais, que lembram um favo de mel, qualidade intermediária, normalmente utilizado para fabricação de ânodos (UFPB, 2011).

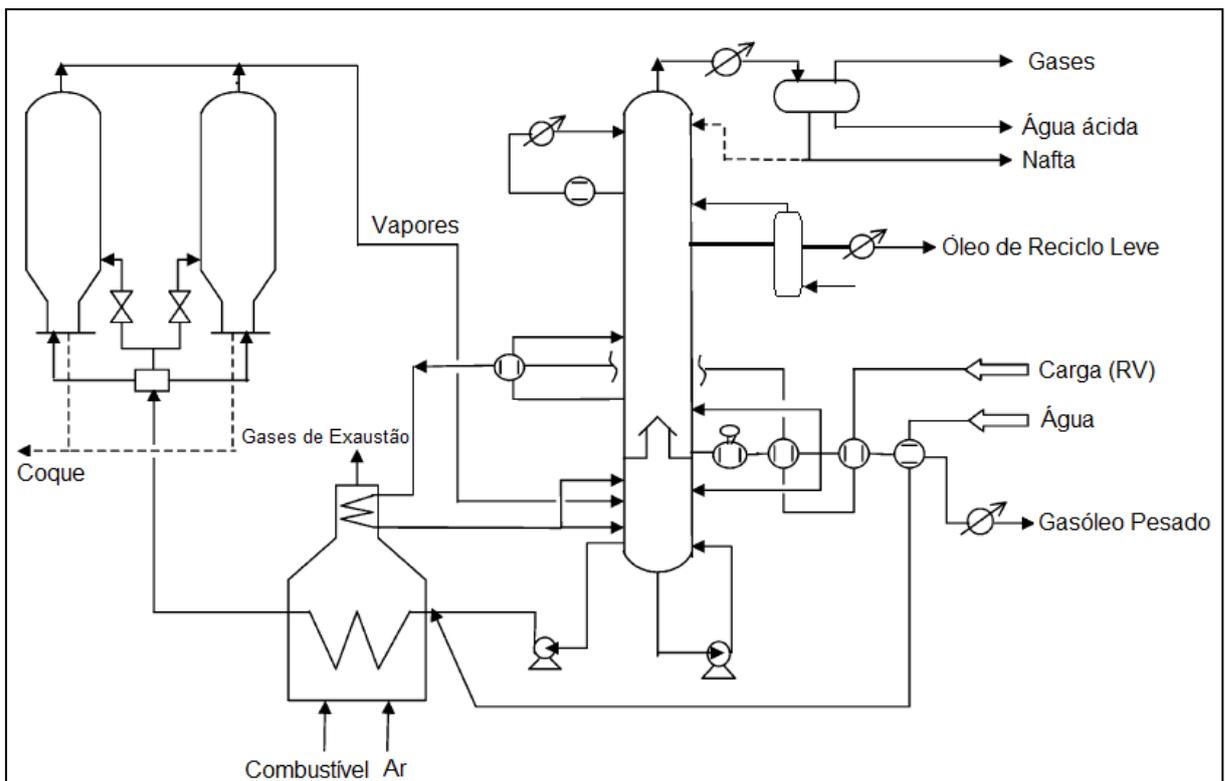


Figura 6.9 - Esquema simplificado do CQ (adaptado de Chen et al., 2004).

No processo de retirada do coque do tambor, *decoking*, uma broca é utilizada para fazer um furo vertical, Fig.6.10, após o resfriamento do coque, em seguida uma ferramenta de corte hidráulico é utilizada para remover o coque remanescente.

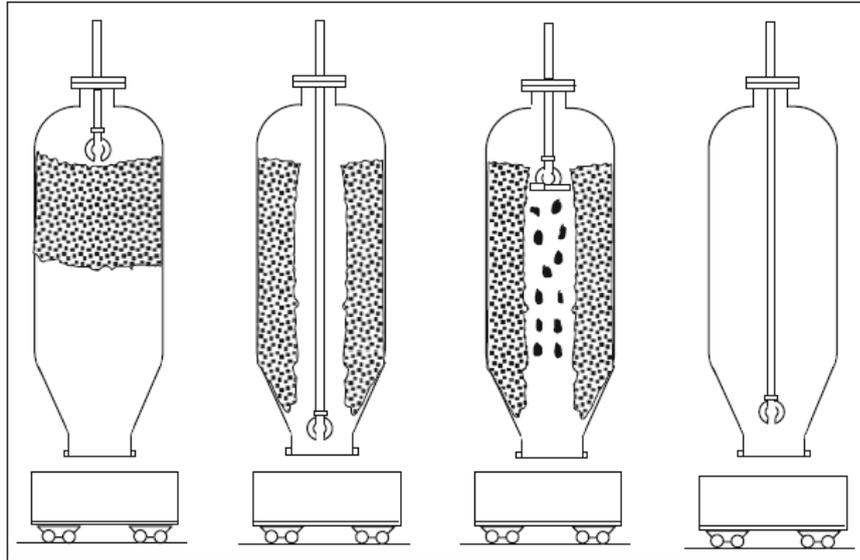


Figura 6.10 - Processo de decoking (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010).

6.3.3.1. Análise exérgica do CQ

O coqueamento retardado processa o resíduo de vácuo proveniente da destilação combinada, Tab.6.14, e o transforma em uma corrente com baixa relação H/C (coque) e em correntes nobres com alta relação H/C, ver Tab.6.15.

Tabela 6.14 - Carga da unidade de coqueamento retardado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
DE>RV	69,73	170	500,00	-1.786,05	40.541,10	1,07	43.260,56	-124.537,24	3.020.400,01

Tabela 6.15 - Produtos da unidade de coqueamento retardado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
CQ>Mercado	15,59	25	101,33	-1.093,80	36.000,00	1,05	37.800,00	-17.051,05	589.257,21
GOL>HDT	12,21	194	1.800,00	-1.816,06	42.235,84	1,0657	45.011,47	-22.169,30	548.436,54
GOL>TE	0,00	29	1.800,00	-2.162,57	42.235,84	1,0657	45.011,47	0,00	0,00
GOM>HDT	16,58	188	1.800,00	-1.832,82	41.228,39	1,0643	43.880,05	-30.392,36	728.780,95
GOM>TE	0,00	68	1.800,00	-2.076,61	41.228,39	1,0643	43.880,05	0,00	0,00
GOP>TE	11,60	35	1.800,00	-2.128,33	40.706,71	1,0630	43.269,37	-24.689,76	501.974,57
NL>TE	6,48	35	271,00	-2.200,76	43.558,72	1,0676	46.502,34	-14.256,56	301.243,28
NP>TE	2,52	205	275,00	-1.832,70	42.326,81	1,0647	45.063,83	-4.623,59	113.905,00
GC>UT	2,55	35	1.400,00	-3.742,85	50.601,72	1,0968	55.501,30	-9.536,61	135.354,20
GA>URE	0,10	35	1.400,00	-603,12	15.265,07	1,0401	15.877,20	-58,89	1.568,04
GA>HDT	0,00	35	1.400,00	-603,12	15.265,07	1,0401	15.877,20	0,00	0,00
GLP>TE	2,10	35	1.300,00	-1.643,34	44.217,16	1,0811	47.805,14	-3.454,86	100.623,68
GLP>FCC	0,00	35	1.300,00	-1.643,34	44.217,16	1,0811	47.805,14	0,00	0,00

O processo de coqueamento faz grande uso de gás combustível, apesar de produzir um valor líquido positivo deste energético, e de vapor para aquecimento da carga. Além disso, uma quantidade substancial de água também é utilizada na remoção e no resfriamento do coque, ver Tab.6.16.

Tabela 6.16 - Fluxos consumidos na unidade de coqueamento retardado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
UT>GC	1,23	25	101,33	-2.797,07	37.800,00	-3.433,46	46.400,30
UT>VB	5,47	165	4,00	-15.270,00	751,16	-83.572,71	4.111,10
UT>VM	10,41	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-134.705,40	10.602,06
UT>AVA	0,0860	143	117,51	-15.360,00	131,48	-1.320,96	11,31
UTAA>AD	6,94	25	101,33	-15.890,00	50,00	-110.340,16	347,20
UT>EE	-	-	-	-	-	6.390,00	6.390,00

O processo de coqueamento retardado também é um grande produtor de água ácida, Tab.6.17, e também produz uma quantidade substancial de gás ácido como resíduo.

Tabela 6.17 - Resíduos da unidade de coqueamento retardado.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
Gases de Exaustão	30,20	300	101,33	-1.880,50	139,87	-56.785,50	4.223,66
GA>URE	0,10	35	1.400,00	-603,12	16.059,95	-58,89	1.568,04
Cond>TE	13,35	95	400,00	-15.580,00	87,49	-208.036,85	1.168,25
Calor Dissipado	-	-	-	-	-	16.485,88	395,45
AC>UTAA	9,56	40	2.500,00	-15.820,00	1,68	-151.242,13	16,03

Para processamento do gás ácido e da água ácida produzida pelo coqueamento o mesmo utiliza a URE e a UTAA respectivamente. O coqueamento retardado também faz uso do circuito de resfriamento, enviando 5,2% de todo calor dissipado nas torres, ver Tab.6.18.

Tabela 6.18 - Utilização das torres, UTAA e URE.

Unidade	Participação	Bcons.(kW)	Bprod.(kW)
UTAA =	15,33%	3.083,72	2.210,67
URE =	5,01%	0,00	1.881,85
TORRE =	5,19%	848,11	

O rendimento exergético do processo de coqueamento retardado, calculado pela Eq. (6.1) é de 98,00%. O diagrama de Grassmann representativo deste processo pode ser visto na Fig.6.11.

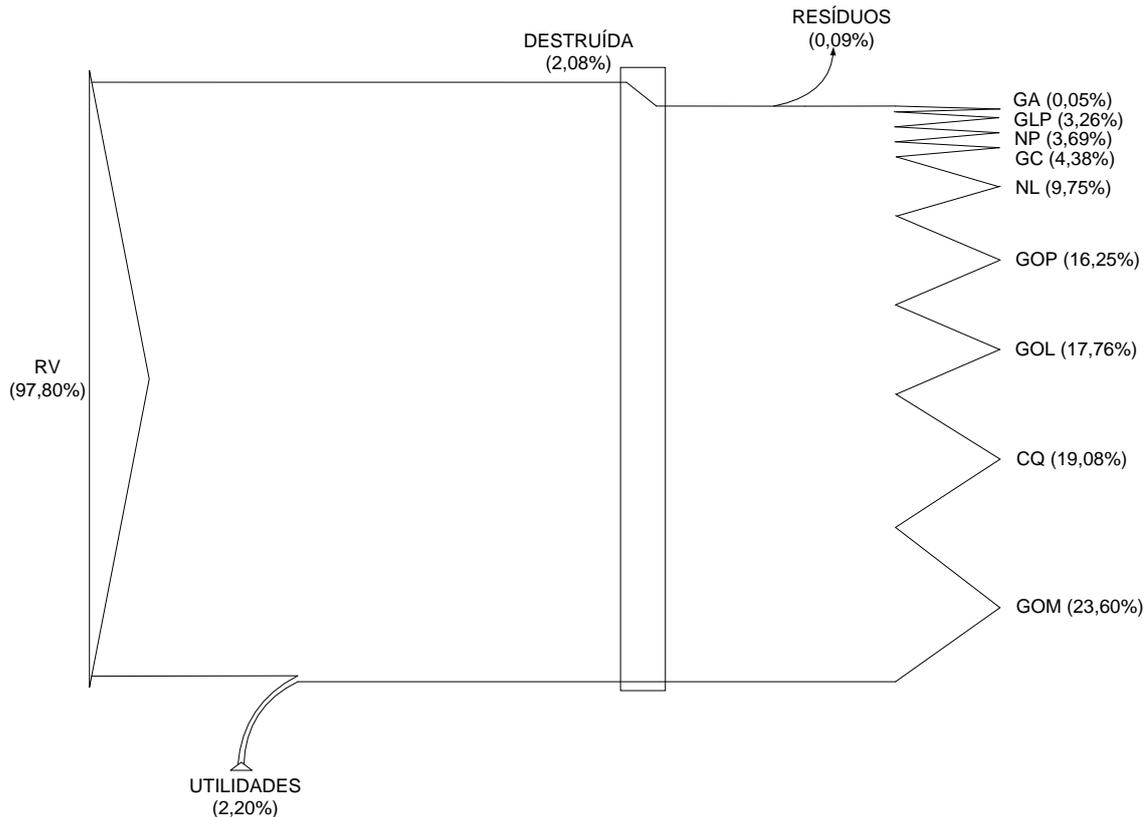


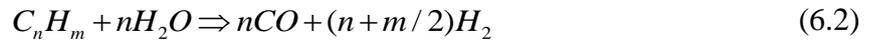
Figura 6.11 - Diagrama de Grassmann do coqueamento retardado.

Apesar do alto rendimento, 62 MW de exergia são destruídos. A taxa de exergia dos gases de exaustão é de 4.2 MW (300 C), que representa 6,8% de toda exergia destruída nesta unidade.

6.3.4. Unidade de geração de hidrogênio (UGH)

O processo mais comum para geração de hidrogênio nas refinarias brasileiras é por meio da reforma de hidrocarbonetos leves, como o gás natural ou mesmo uma nafta leve, com a utilização de vapor de água (reforma a vapor). Este processo consiste na produção de gás de síntese pela reação entre o vapor e o hidrocarboneto, reação dada pela Eq.(6.2), gerando monóxido de carbono e hidrogênio. A reação descrita pela Eq.(6.2) é altamente endotérmica, $\Delta H = +206$ kJ/kmol para reforma com metano. Posteriormente, ocorre a reação de deslocamento (*shift*) Eq.(6.3), que é uma reação exotérmica, $\Delta H = -41$ kJ/kmol, na qual o monóxido de carbono formado na primeira reação é transformado em dióxido de carbono e mais hidrogênio pela adição, novamente, de vapor de água (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010). Posteriormente, há um processo de purificação do hidrogênio para remoção do CO₂. O processo de purificação mais utilizado é por absorção usando aminas (DEA, MEA, MDEA, entre outras) que permite uma pureza de 95% a 98%. Nas instalações

mais recentes o processo de purificação é feito por adsorção usando variação de pressão (PSA), que permite uma pureza de 99,9%.



Conforme mostrado na Fig.6.12, o gás natural utilizado (GN) para geração de hidrogênio possui seus próprios contaminantes, compostos sulfurosos e clorídricos, sendo necessária uma etapa de dessulfurização, com operação a 400°C e 30 bar, usando parte do hidrogênio produzido para tratar a carga, antes da primeira reação de conversão. Na primeira fase de tratamento da carga, o leito do reator é composto por óxido de zinco (ZnO) que serve como absorvente do enxofre ativo. Em um segundo reator, um catalisador à base de CoO-MoO₃ é utilizado para hidrogenação do enxofre não reativo (cíclico). Em um terceiro leito, à base de alumina ativada (Al₂O₃) é realizada a remoção do cloro. O último leito é constituído por uma camada de ZnO que absorve o H₂S produzido nas reações anteriores.

Após o tratamento da carga, a primeira reação de reforma ocorre a temperaturas próximas a 830 °C e pressões em torno de 25 bar (CRUZ, 2010). A reação ocorre na parte radiante do forno reformador, na presença de catalisador à base de níquel (NiO-K₂O) contido nos tubos de metal de alta liga (AITANI, 1996) com excesso de vapor em uma razão molar vapor/carbono de 2,5 a 5 (BOURNONNEUX, 2001 apud FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010). Após a primeira reação o gás de síntese formado (C_nH_m, CO₂, CO e H₂) é resfriado, até 371 °C e enviado para o reator da reação de deslocamento, onde o monóxido de carbono formado na primeira reação, e os hidrocarbonetos remanescentes reagem para produzir mais hidrogênio e dióxido de carbono. Dois catalisadores são normalmente utilizados na reação de deslocamento: um à base de ferro e cromo (Fe₃O₄-Cr₂O₃) e um a base de óxido de cobre e zinco (CuO-ZnO). A partir deste ponto, o gás formado, basicamente CO₂ e H₂, é resfriado e enviado para tratamento (CRUZ, 2010).

O consumo de hidrogênio para dessulfurização de gasóleo varia de 0,15% a 0,35% da massa da carga, a depender da quantidade de enxofre na mesma (AITANI, 1996).

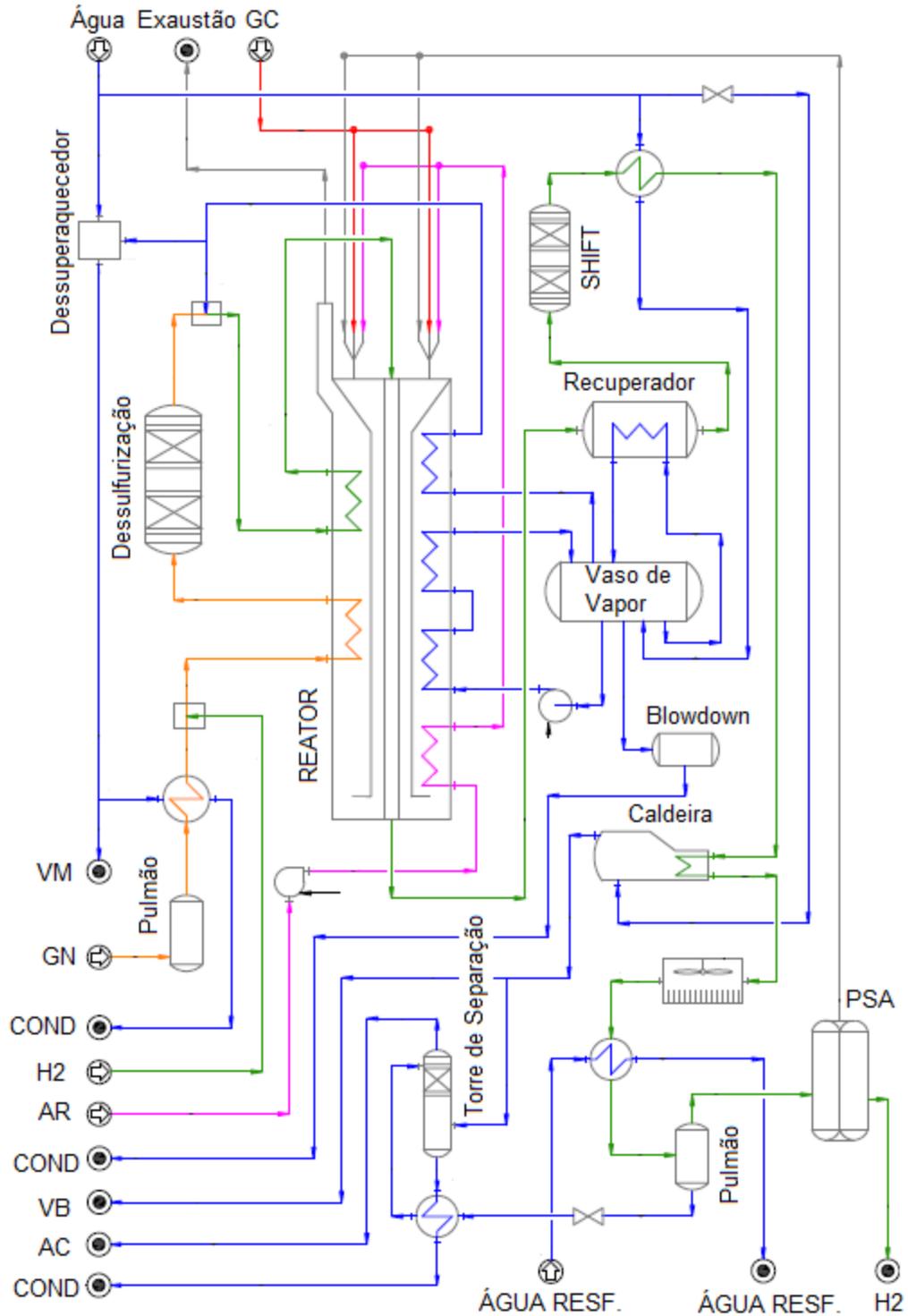


Figura 6.12 - Planta síntese de uma UGH (adaptado de Cruz, 2010).

6.3.4.1. Análise exérgica da UGH

O processo de geração de hidrogênio analisado se dá por reforma a vapor de gás natural. Portanto, possui uma corrente de gás natural como carga, Tab.6.19, e tem como produto uma

corrente de hidrogênio, Tab.6.20, que é enviada ao processo de hidrotratamento. Como essas correntes são gasosas e de estrutura molecular conhecida, o cálculo da exergia pode ser feito usando a hipótese de mistura de gases ideais.

Tabela 6.19 - Carga da unidade de geração de hidrogênio.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
UT>GN	2,49	24	3.044,25	-4.418,84	-	-	48.873,19	-10.985,65	122.657,26

Tabela 6.20 - Produto da unidade de geração de hidrogênio.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
H2>HDT	0,65	35	1.964,59	140,85	-	-	117.116,58	0,00	78.479,33

O grande insumo exergético consumido no processo de geração de hidrogênio é o gás de purga proveniente da própria carga e gerado durante o processo de purificação do hidrogênio via variação de pressão (PSA). Além do gás de purga, uma quantidade significativa de gás combustível e de água de alta pressão são consumidos, ver Tab.6.21.

Tabela 6.21 - Fluxos consumidos na unidade de geração de hidrogênio.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
HDT>AC	23,94	50	300,00	-15.780,00	54,35	-377.773,20	1.301,14
UT>AVM	3,87	143	2.893,00	-15.370,00	131,48	-59.405,05	508,17
UT>AVA	15,29	143	11.751,00	-15.360,00	139,95	-234.854,40	2.139,84
UT>EE	-	-	-	-	-	730,07	730,07
UT>GC F2402	0,20	26	591,00	-3.090,00	47.978,51	-607,54	9.433,33
UT>GC F2401	0,07	26	591,00	-3.090,00	47.978,51	-216,30	3.358,50
HDT>VM	0,11	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-1.423,40	112,03

A grande quantidade de água de alta pressão consumida é utilizada para geração de vapor, visto que, a reação de deslocamento (*shift*) é uma reação exotérmica e a temperatura no reator precisa ser controlada. Desta forma, o processo de geração de hidrogênio gera também vapor de média e baixa pressão exportados principalmente para o HDT, vide Tab.6.22.

Tabela 6.22 - Subprodutos do processo de geração de hidrogênio.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
-------	---------	-------	--------	----------	----------	-------	-------

VB>UT	8,034	165	4,00	-15.270,00	751,16	-122.679,18	6.034,82
VB>HDT	17,83	165	4,00	-15.270,00	751,16	-272.264,10	13.393,18
VM>HDT	4,41	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-57.065,40	4.491,36

A UGH gera pequena quantidade de resíduos, além dos gases de exaustão provenientes de gás combustível e gás de purga queimados nos fornos, ver Tab.6.23. Desta forma, a UGH não faz uso dos processos de tratamento de resíduos como pode ser observado na Tab.6.24.

Tabela 6.23 - Resíduos do processo de geração de hidrogênio.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
COND>UT	12,85	95	400,00	-15.580,00	87,49	-200.181,65	1.124,14
Ex F2401	1,29	814	101,33	-1.710,80	538,92	-2.203,51	694,13
Ex F2402 GC	4,01	188	101,33	-2.210,28	93,97	-8.865,35	376,91
Ex F2402 P	27,32	188	101,33	-3.136,92	128,82	-85.695,01	3.519,13
Calor Dissipado	-	-	-	-	-	245,00	23,77

Tabela 6.24 - Utilização das torres, UTAA e URE.

Unidade	Participação	Bcons.(kW)	Bprod.(kW)
UTAA =	0,00%	0,00	0,00
URE =	0,00%	0,00	0,00
TORRE =	0,08%	12,60	0,00

O rendimento exergético observado para a UGH, dado pela Eq. (6.1), foi de 73,60%. O diagrama de Grassmann representativo deste processo pode ser visto na Fig. 6.13.

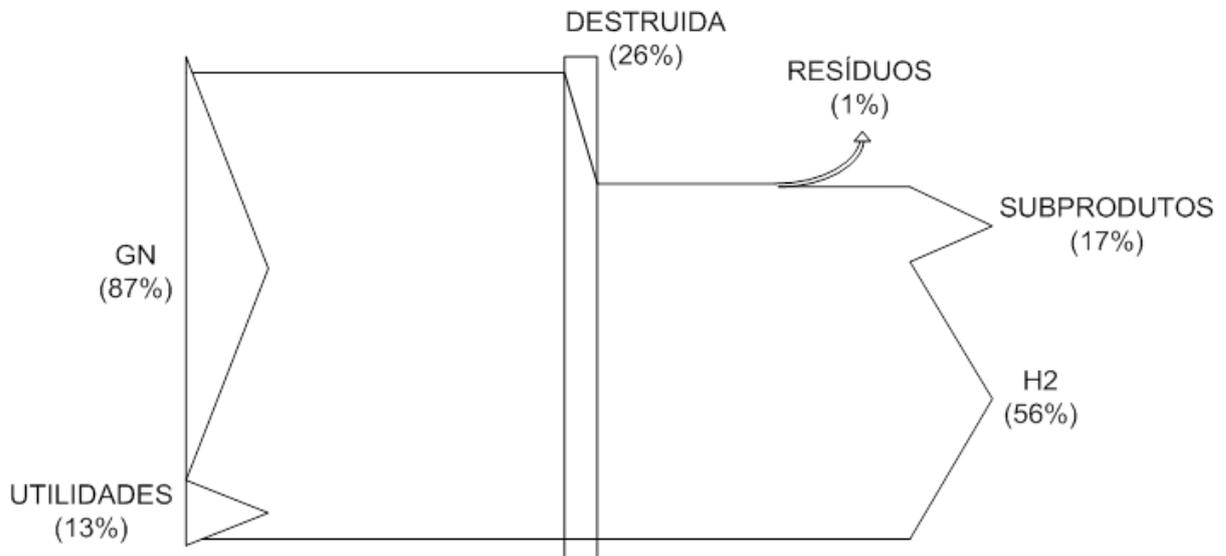


Figura 6.13 - Diagrama de Grassmann da UGH.

Apesar do alto rendimento, 36,7 MW de exergia são destruídos. Os gases de exaustão representam 4,6 MW, 12,5% de toda exergia destruída nesta unidade.

6.3.5. Hidrotratamento (HDT)

Este processo visa a remoção de contaminantes, responsáveis pela emissão de SO_x e NO_x por exemplo, por meio de reações de hidrogenação na presença de catalisador. Portanto, é possível gerar um produto final mais puro, de queima mais limpa e proteger os catalisadores de possíveis processos a jusante.

O hidrotratamento também pode ser usado para aumentar as frações de líquidos médios em detrimento das frações pesadas. Existem basicamente duas rotas de conversão de cargas pesadas: remoção de coque como produto, que possui uma baixa razão molar hidrogênio carbono (H/C) e ao mesmo tempo produzindo produtos leves como alta razão H/C; adição de hidrogênio reduzindo a fração de coque e aumentando a fração de produtos líquidos (SPEIGHT, 2004).

Os catalisadores utilizados no processo de hidrotratamento comumente contêm óxidos de cobalto (Co), óxidos de molibdênio (Mo) em suporte de alumina (SZKLO e ULLER, 2008), níquel (Ni) e tungstênio (W) também podem ser utilizados. Co-Mo são os catalisadores mais utilizados, Ni-Mo provêm uma atividade maior, necessária para saturação de compostos poliaromáticos, já Ni-W são altamente reativos usados para saturar cargas altamente aromáticas (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010), geralmente todos os catalisadores são suportados em base de alumina (Al_2O_3).

Além da carga tratada, normalmente são gerados gases ácidos e água ácida que necessitam de tratamento posterior na unidade de remoção de enxofre (URE) e na unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA) respectivamente.

O processo de hidrotratamento é normalmente dividido em categorias de acordo com o objetivo específico: hidrodessulfurização (HDS) para remoção de compostos com enxofre; hidredesnitrogenação (HDN) para remoção de compostos com nitrogênio;

hidrodesoxigenação (HDO) para remoção de compostos com oxigênio; hidrodesaromatização (HDA) para saturação aromática; hidrodesmetalização (HDM) para eliminação de metais, entre outros.

As condições de operação dependem da carga a ser tratada e da severidade do tratamento, quanto mais pesada a carga e maior o teor de impurezas, mais altas as pressões e temperaturas de operação. Particularmente, o HDS de diesel opera a temperaturas entre 330-390 °C e pressões entre 40-70 bar no reator. O hidrotreamento de diesel normalmente visa diminuir o teor de enxofre, adequando-o a especificações mais restritivas, e também diminuir o teor de aromáticos, conseqüentemente aumentando o teor de cetanas¹⁶ do diesel. Um cuidado adicional deve ser tomado ao hidrotreatar nafta, uma vez que, a saturação de aromáticos diminuirá o número de octanas¹⁷ da gasolina produzida.

Dois problemas, citados por Babich e Moulijn (2003), podem ocorrer no hidrotreamento do diesel produzido pelo FCC e pelo coqueamento: estas correntes normalmente possuem baixo número de cetanas e alto número de aromáticos e por possuírem alto teor de enxofre (2,5% em massa) necessitam altas temperaturas e altas pressões na reação de dessulfurização; porém para tais condições de operação, os catalisadores são excessivamente caros e o equilíbrio da reação tende para a produção de mais aromáticos, o que diminui ainda mais o número de cetanas.

O processo de hidrotreamento pode ser descrito como na Fig. 6.14. A carga se mistura ao hidrogênio proveniente da unidade de geração de hidrogênio (UGH), é pré-aquecida pelos produtos do reator e passa pelo forno onde tem sua temperatura elevada até a temperatura de reação. No reator, os contaminantes são ligados ao hidrogênio, bem como ligações duplas, instáveis, são saturadas. Os produtos são resfriados e separados: os gasosos são direcionados a unidade de tratamento para retirada do H₂S e os líquidos são fracionados. O processo de tratamento de gases é baseado em soluções de aminas, sendo a di-etanol-amina (DEA) ou uma

¹⁶ O número de cetanas mede a tendência do combustível (diesel) de sofrer explosão pela elevação da pressão. O aumento desta capacidade (número de cetanas) é objetivado no diesel e se dá pelo aumento na proporção de parafínicos.

¹⁷ O número de octanas mede a resistência à explosão do combustível (gasolina) pela elevação da pressão. O aumento desta capacidade (número de octanas) é objetivado na gasolina e se dá pelo aumento na proporção de aromáticos.

mistura de DEA e mono-etanol-amina (MEA) as aminas mais usadas. Este processo remove também o CO_2 .

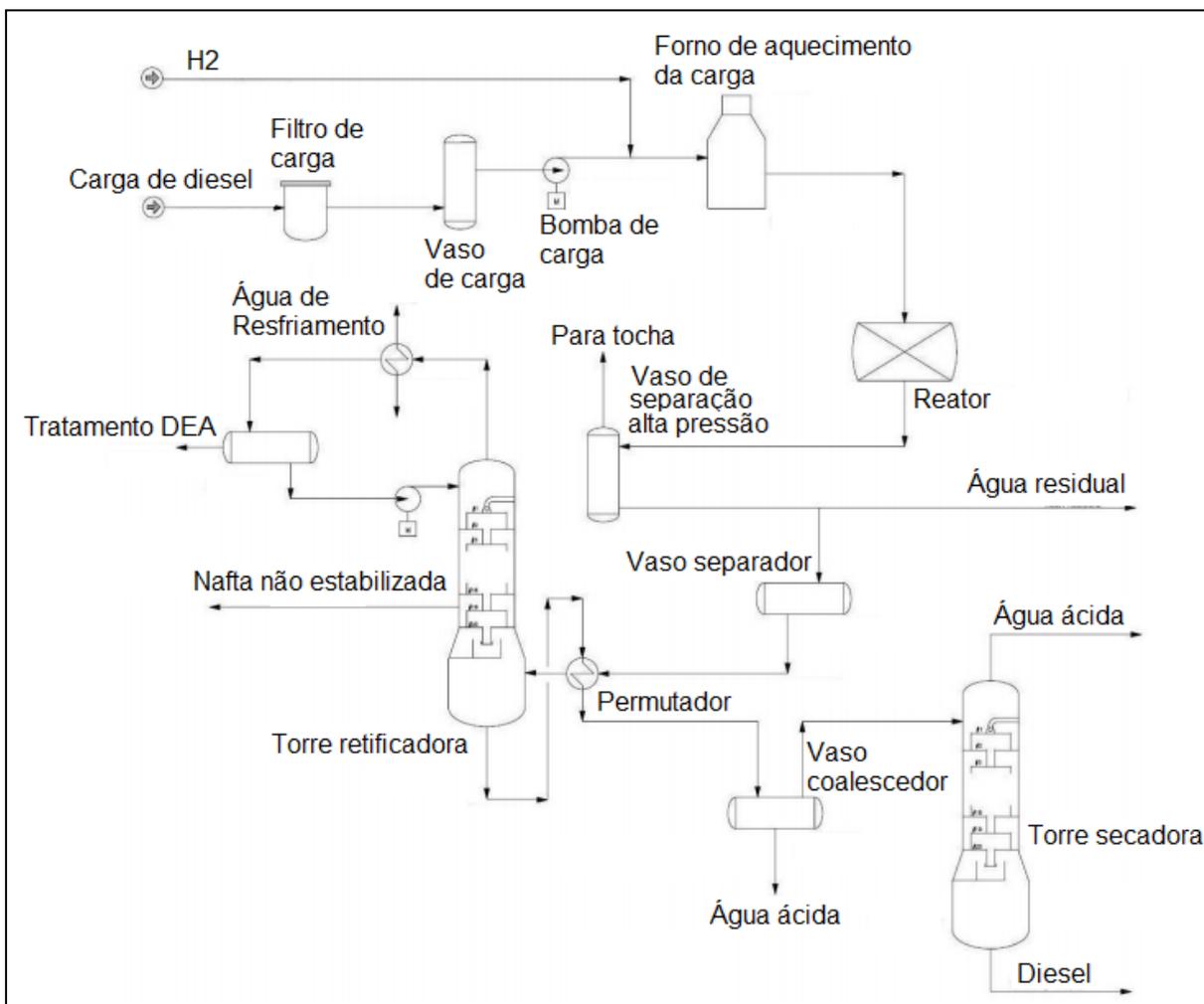


Figura 6.14 - Processo simplificado de um HDT de diesel.

O processo de hidrotratamento produz resíduos líquidos da ordem de 4 litros por barril de carga processada (SZKLO e ULLER, 2008). Para que este processo ocorra, grandes quantidades de hidrogênio a alta pressão, 100 a 173 bar, e alta temperatura, 370 a 425 °C, são necessárias (SPEIGHT, 2004). Normalmente, a pressão parcial do hidrogênio é mantida acima da pressão parcial do hidrocarboneto. O consumo de hidrogênio varia de 0,6 kg a 10 kg por tonelada de carga a depender da carga a ser tratada (FAHIM, AL-SAHHAHAF e ELKILANI, 2010).

6.3.5.1. Análise exérgica do HDT

O processo de hidrotratamento (HDT) da refinaria visa principalmente a remoção do enxofre presente nas correntes de hidrocarbonetos e a saturação de ligações duplas, transformando correntes instáveis em estáveis. As cargas deste processo são correntes na faixa de destilação do óleo diesel, indicadas na Tab.6.25.

Tabela 6.25 - Carga da unidade de hidrotratamento.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
DE>DP	21,65	125,00	500	-1.930,83	42.313,48	1,07	44.788,86	-41.802,39	970.857,54
FCC>OLR	7,78	148,00	101	-1.975,63	41.158,88	1,06	43.739,12	-15.368,39	340.250,09
CQ>GOL	12,21	193,00	1.800	-1.811,38	42.235,84	1,07	45.011,47	-22.121,33	548.663,92
CQ>GOM	16,59	193,00	1.800	-1.784,04	41.228,39	1,06	43.880,05	-29.595,63	729.083,11

O principal produto da unidade de hidrotratamento é o diesel hidrotratado (com baixo teor de enxofre). Além do diesel hidrotratado, uma pequena quantidade de nafta selvagem é produzida, ver Tab.6.26.

Tabela 6.26 - Produtos da unidade de hidrotratamento.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	PCI(kJ/kg)	ϕ	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
NS>TE	0,15	259	500,00	-2.137,91	42.886,06	1,07	45.721,16	-329,63	7.048,87
HD>TE	57,83	25	616,00	-1606,14	42.462,07	1,07	45.222,14	-92.889,42	2.477.807,54

O processo de hidrotratamento consome uma grande quantidade de vapor, produzida pela UGH e pela planta de utilidades, ver Tab.6.27.

Tabela 6.27 - Fluxos consumidos na unidade de hidrotratamento.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
UGH>VM	4,41	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-57.020,11	4.487,80
UGH>H2	0,65	35	11.870,00	0,00	79.911,20	0,00	51.878,35
UTAA>AD	7,47	50	300,00	-15.870,00	54,35	-118.510,08	405,86
UGH>VB	17,83	165	4,00	-15.270,00	751,16	-272.264,10	13.393,18
UT>VM	4,970	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-64.311,80	5.061,70
UT>EE	-	-	-	-	-	4.080,00	4.080,00
UT>GC	0,48	26	591,00	-3.090,00	47.978,51	-1.483,20	23.029,69

O único subproduto do HDT é uma pequena quantidade de vapor de média pressão enviada à UGH, conforme indicado na Tab.5.28.

Tabela 6.28 - Subprodutos da unidade de hidrotratamento.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
VM>UGH	0,11	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	-1.392,34	109,59

Uma grande quantidade de gás ácido e de água ácida é gerada no processo de hidrotratamento. Um total de 45% de todo gás ácido enviado à URE é produzido no HDT, ver Tab.6.29 e Tab.6.30.

Tabela 6.29 - Resíduos da unidade de hidrotratamento.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	H(kW)	B(kW)
AC>UTAA	10,63	50	300,00	-15.780,00	54,35	-167.685,44	577,55
AC>UGH	23,94	50	300,00	-15.780,00	54,35	-377.773,20	1.301,14
GA>URE	0,89	98	148,00	-2.795,69	18.210,49	-2.492,77	16.237,30
Calor Dissipado	-	-	-	-	-	40.562,00	1.214,60
Ex F2801	11,14	357	101,33	-1.277,36	153,80	-14.224,68	1.712,72

Tabela 6.30 - Utilização das torres, UTAA e URE.

Unidade	Participação	Bcons.(kW)	Bprod.(kW)
UTAA	17,04%	3.427,66	2.457,23
URE	45,76%	0,00	17.185,61
TORRE	12,78%	2.086,69	

O rendimento exergético do HDT, dado pela Eq.(6.1), é de 92,88%. O diagrama de Grassmann representativo deste processo pode ser visto na Fig.6.15.

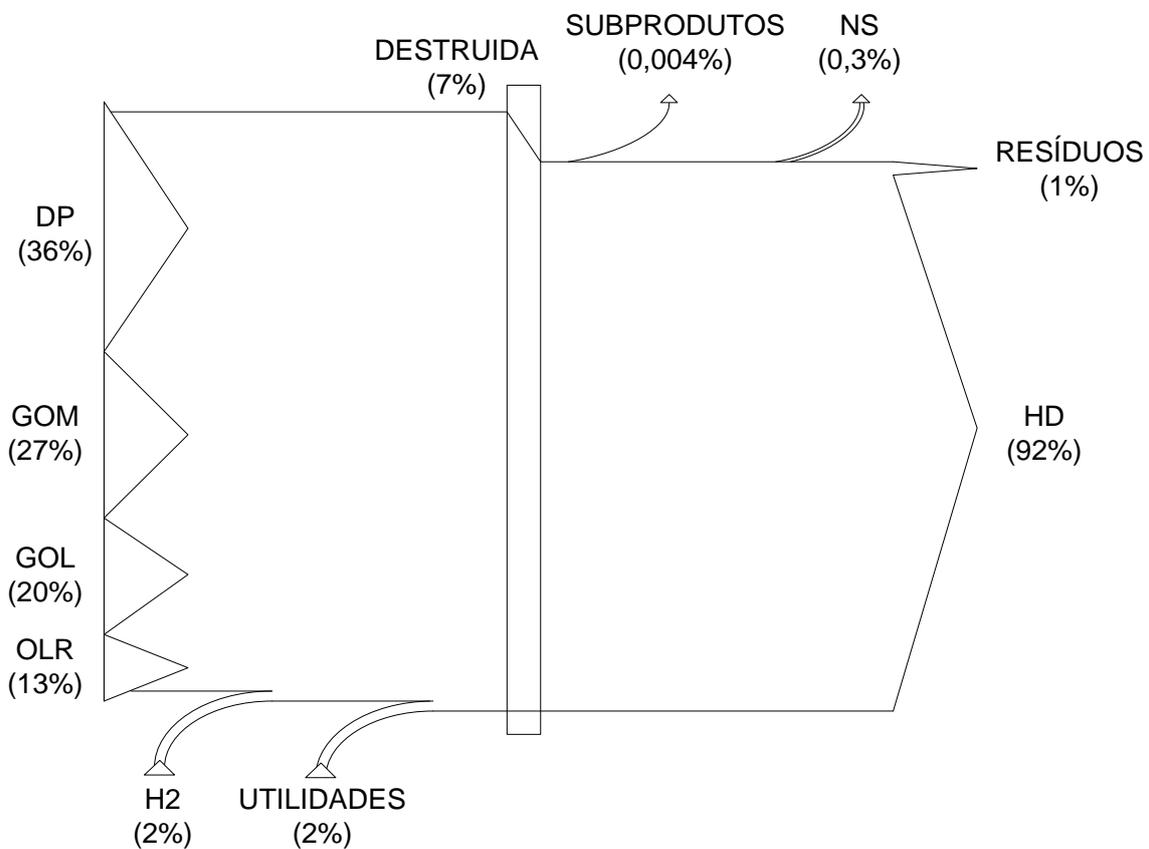


Figura 6.15 - Diagrama de Grassmann da HDT.

Apesar do alto rendimento, 192 MW de exergia são destruídos. Os gases de exaustão representam 1,9 MW (357 °C), apenas 0,98% de toda exergia destruída nesta unidade.

6.3.6. Unidade de recuperação de enxofre (URE)

A principal função da unidade de recuperação de enxofre é a remoção do enxofre elementar presente nas correntes de gás ácido produzidas nas demais unidades. Estas correntes são produzidas por tratamentos de remoção de H₂S, como os de aminas que durante a regeneração do catalisador produzem um gás rico em ácido sulfídrico.

O processo de remoção de enxofre consiste em uma série de reações químicas, térmicas e catalíticas, e é chamado de processo Claus. A primeira parte do processo consiste na etapa térmica, onde a reação envolvida ocorre pela oxidação parcial do ácido sulfídrico, com aproximadamente um terço da quantidade de oxigênio necessária à oxidação completa do mesmo. Esta reação é descrita pela Eq.(6.4) e é altamente exotérmica, $\Delta H = -186,6$ kJ/mol, sendo que a reação ocorre a temperaturas superiores a 850 °C. A segunda reação da etapa térmica consiste na formação de dióxido de enxofre, Eq.(6.5), e é ainda mais exotérmica, $\Delta H = -518$ kJ/mol (FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010).

Algo em torno de 60% a 70% do enxofre anteriormente presente na forma de H₂S é condensado na forma elementar na parte térmica do processo. Como as reações são exotérmicas, a geração de calor é aproveitada, primeiramente, em uma caldeira de recuperação, onde vapor de alta pressão pode ser gerado e, posteriormente, em um condensador de enxofre, onde vapor de baixa pressão é produzido devido às baixas temperaturas necessárias para obtenção de enxofre líquido (KOHL e NIELSEN, 1997).



Os gases de exaustão que deixam o condensador de enxofre são reaquecidos até temperaturas entre 232 °C e 282 °C e entram no primeiro conversor catalítico¹⁸, no qual mais enxofre é produzido pela reação (6.6), conhecida como reação de Claus, $\Delta H = -41,8$ kJ/mol (FAHIM,

¹⁸ O catalisador utilizado é, normalmente, bauxita ativada (AlO₃).

AL-SAHHAF e ELKILANI, 2010). O reaquecimento ocorre sempre a temperaturas superiores às de condensação do enxofre, visto que esta condensação rapidamente degrada os catalisadores utilizados.



Após o primeiro estágio catalítico, os gases são novamente resfriados e enxofre é novamente condensado¹⁹. Há um reaquecimento antes da entrada dos gases no segundo estágio catalítico. Este processo pode ser repetido em mais estágios. A temperatura de entrada nos estágios diminui progressivamente. Os gases de exaustão que deixam o último estágio ainda possuem compostos sulfurados e podem ser incinerados, transformando todo o enxofre em dióxido de enxofre (SO₂) antes da liberação do gás para atmosfera, ou podem ser novamente tratados para retirada do enxofre remanescente. O estágio final de condensação normalmente funciona como pré-aquecedor de água de alimentação. Cerca de 94% a 95% de eficiência de conversão é observada nos processos com dois estágios catalíticos, enquanto 96% a 97% nos processos com três estágios catalíticos (KOHL e NIELSEN, 1997), purezas de até 99,8% para o enxofre são observadas.

A reação de Claus, Eq.(6.6), necessita de baixas temperaturas para que o equilíbrio químico forneça uma alta taxa de conversão na direção do enxofre elementar. Para isso, o processo catalítico é dividido em vários estágios sequenciais com resfriamento intermediário (ELSNER et al., 2003), como apresentado na Fig.6.16.

¹⁹ O enxofre, na pressão atmosférica, possui uma temperatura de fusão de 119 °C e de ebulição de 444 °C.

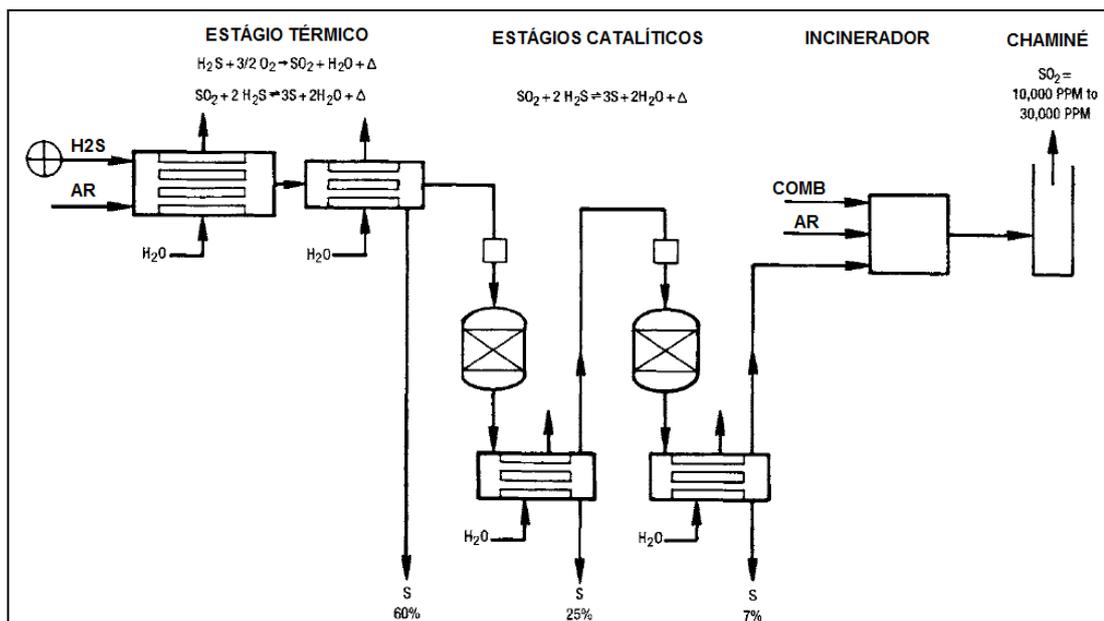


Figura 6.16 - Processo de recuperação de enxofre (adaptado de Kohl e Nielsen, 1997).

Elsner et al.(2003) propõem uma melhoria no processo catalítico pela remoção total da água por um processo de adsorção que favoreceria, pelo princípio de Le Chatelier, a produção de mais enxofre elementar sem a necessidade de múltiplos estágios.

6.3.6.1. Análise exergética da URE

A URE e a UTAA são unidades de tratamento de resíduo. Estas unidades, bem como o circuito de resfriamento, têm seus insumos exergéticos e seus produtos distribuídos para as unidades que fazem uso destas unidades de tratamento de resíduos. Ou seja, o dispêndio exergético é alocado para as unidades produtoras de gás ácido, água ácida e que transferem calor para as torres de resfriamento, ver Tab.6.7, Tab.6.13, Tab.6.18, Tab.6.23 e Tab.6.30. Deste modo, as eficiências aqui indicadas são para simples manutenção do paralelismo com as demais unidades de processo, visto que, os insumos e produtos destas unidades de tratamento foram alocados para as unidades que fazem uso das mesmas.

Os insumos exergéticos necessários à operação da unidade de recuperação de enxofre bem como os produtos exergéticos produzidos pela URE, foram distribuídos para os processos produtores de gás ácido. A carga da URE consiste no gás ácido gerado pelas unidades da refinaria e pode ser vista na Tab.6.31.

Tabela 6.31 - Carga da unidade de recuperação de enxofre.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
PROCESSO>GA	1,95	98	148,00	-2.795,69	18.177,52	35.422,66

A URE retira o enxofre presente no gás ácido na forma de ácido sulfídrico H_2S e o transforma em enxofre elementar pelo processo Claus. A Tab.6.32 mostra algumas propriedades termodinâmicas e vazão mássica do enxofre elementar produzido.

Tabela 6.32 - Produto da unidade de recuperação de enxofre.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
S>Mercado	1,29	199	233,15	-2.025,96	19.100,53	24.676,14

Tendo em vista que as reações de transformação do H_2S em enxofre são reações exotérmicas, a URE consome água para transformá-la em vapor, como pode ser observado nas Tab.6.33 e Tab.6.34.

Tabela 6.33 - Fluxos consumidos na unidade de recuperação de enxofre.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
UT>GC	0,03	26	591,00	-3.090,00	47.978,51	1.633,09
UT>AVM	3,83	143	2.893,00	-15.370,00	131,48	503,70

Tabela 6.34 - Subprodutos da unidade de recuperação de enxofre.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
VM>UT	3,09	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	3.149,59
VB>UT	0,74	165	400,00	-15.270,00	751,16	554,72

O gás remanescente do último estágio de transformação química da URE é queimado e enviado para atmosfera, constituindo o único resíduo do processo, ver Tab.6.35.

Tabela 6.35 - Resíduos da unidade de recuperação de enxofre.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
Exausto	5,08	650	200,00	-2.928,19	530,89	2.696,04

O rendimento exergético da URE, dado pela Eq.(6.1), é de 75,56%.

6.3.7. Unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA)

A corrente de águas ácidas de uma refinaria é uma das mais preocupantes devido, principalmente à sua composição. Ela contém gás sulfídrico, amônia, óleo dissolvido, mercaptanas, fenol e hidrocarbonetos, sólidos suspensos, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD), além de elevada demanda química de oxigênio (DQO). Esta água apresenta pH básico, em torno de 9,0. No entanto, é denominada de água ácida devido ao seu odor característico. A produção deste tipo de rejeito varia entre 0,4 a 1,6 vezes o volume do cru processado (COELHO, 2004).

Estas correntes, normalmente, se originam dos condensados de vapor das torres fracionadoras. Esta água é conduzida para uma torre retificadora onde é misturada ao vapor, que possui a função de aquecer e diminuir a pressão parcial dos contaminantes. O gás residual formado é queimado nos fornos ou enviado à URE, a água retificada é utilizada em alguns processos como o de dessalgação e, a partir deste, descartada para estação de tratamento de efluentes hídricos, ETEH (UFPB, 2011).

6.3.7.1. Análise exergética da UTAA

Assim como na URE, os produtos e insumos exergéticos da unidade de tratamento de águas ácidas são distribuídos para os processos geradores deste resíduo. A carga da unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA) pode ser vista na Tab.6.36.

Tabela 6.36 - Carga da unidade de tratamento de águas ácidas.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
PROCESSOS>AC	62,36	50	300,00	-15.780,00	54,35	3.389,20

A água ácida (AC) que chega à UTAA é aquecida, pelo do uso de vapor, ver Tab.6.38, e retificada. Esta água retificada (AD) é o produto da UTAA, Tab.6.37, e é utilizada principalmente no processo de dessalgação do petróleo que entra na refinaria.

Tabela 6.37 - Produto da unidade de tratamento de águas ácidas.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
AD>PROCESSOS	50,79	50	300,00	-15.870,00	54,35	2.760,17

Tabela 6.38 - Fluxos consumidos da unidade de tratamento de águas ácidas.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
UT>VB	0,02	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	0,79
UT>VM	12,22	165	4,00	-15.270,00	751,16	9.176,25

Parte do vapor de média pressão consumido na UTAA retorna à planta de utilidades como vapor de baixa pressão. O vapor remanescente retorna como condensado, como indicado na Tab.6.39.

Tabela 6.39 - Subprodutos da unidade de tratamento de águas ácidas.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
VB>UT	0,21	292	1.462,00	-12.940,00	1.018,45	215,93
COND>UT	12,03	95	400,00	-15.580,00	264,29	3.179,15

No processo de retificação, a água ácida é separada em água retificada e gás ácido, desta forma, o gás ácido é o único resíduo do processo e é enviado à URE, ver Tab.6.40.

Tabela 6.40 - Resíduos da unidade de tratamento de águas ácidas.

Fluxo	m(kg/s)	T(°C)	P(kPa)	h(kJ/kg)	b(kJ/kg)	B(kW)
GA>URE	0,57	98	148,00	-2.876,41	18.177,52	10.315,12

A UTAA possui um rendimento, dado pela Eq.(6.1), de 61,35%. É importante notar que os custos e produtos exergéticos associados ao tratamento do gás ácido produzido foram considerados.

A destruição de exergia neste processo é de 9,2 MW. Os gases de exaustão representam 2,7MW (650C), 29,37% de toda exergia destruída nesta unidade.

6.3.8. Planta de utilidades (UT)

A planta de utilidades é uma planta típica de cogeração, uma vez que vários produtos são produzidos, ver Fig. 6.17. A planta analisada possui cinco diferentes produtos:

1. Eletricidade: produzida nas turbinas a vapor e nas turbinas a gás e usada principalmente no acionamento de motores elétricos;
2. Potência mecânica: produzida por turbinas a vapor de condensação, condensação e extração e contra pressão usada para movimentar bombas (principalmente nas torres de resfriamento), compressores e sopradores da unidade de craqueamento catalítico fluidizado;
3. Vapor: produzido pelos sete geradores de vapor e utilizado em três níveis diferentes de pressão: 90 bar, 13 bar e 3 bar;
4. Água: produzida na unidade de tratamento de água e enviada aos processos consumidores em três níveis diferentes de pressão: 120 bar, 28 bar e 1 bar. As correntes de 120 bar e 28 bar são desaeradas enquanto a corrente de 1 bar engloba diversos tipos de água (água industrial, de incêndio, administrativa);
5. Ar comprimido: para serviços e instrumentação produzido por turbo compressores e por moto compressores.

Para gerar os produtos acima a planta de cogeração faz uso de diferentes combustíveis (fontes de exergia) que são produzidos internamente ou externamente à refinaria:

1. Gás natural: gás natural boliviano, adquirido por meio do GASBOL e usado nas turbinas a gás da planta de utilidades, bem como para selagem dos compressores de gás do FCC, na unidade de geração de hidrogênio e em tochas;
2. Gás combustível: produzido no FCC, no coqueamento retardado e no HDT;
3. Óleo combustível: produzido na destilação combinada e no coqueamento e consumido nos geradores de vapor GV6301A, GV6301B e GV6301C;
4. Gás CO: gás quente (~ 700 °C) proveniente do FCC com frações consideráveis de monóxido de carbono (6,6%v) e hidrogênio (0,2%v). Este gás é usado como combustível nos geradores de vapor GV2201 e GV22501;
5. Vapor: gerado em diversas unidades de processo;
6. Retorno de condensado: proveniente de diversas unidades de processo e enviado aos desaeradores da planta de utilidades;
7. Água: obtida do rio Jaguarí.

Em sua totalidade, a planta é composta por duas turbinas a gás que usam gás natural como combustível e sete geradores de vapor bicomcombustíveis. Dois destes geradores são caldeiras de recuperação (GV6302 e GV6303) que fazem uso dos gases exaustos pelas turbinas a gás e queimam gás combustível adicionalmente (queima suplementar). Três turbinas a vapor de condensação e extração (TV6301A, TV6301B e TV6301C) são utilizadas para geração de eletricidade, duas turbinas a vapor; uma de condensação (SP220) e uma de condensação e extração (SP220A), são utilizadas para movimentar os sopradores de ar do craqueamento catalítico fluidizado. Outras quatro turbinas de contra pressão (COMP220, COMP220A, B51 e B21A/E) são utilizadas para movimentação de dois compressores de gás do craqueamento e de bombas das torres de refrigeração. Os turbo-compressores de ar de serviço/instrumentação utilizam turbinas de contra pressão que recebem vapor de média pressão e descarregam vapor de baixa pressão; tanto os moto-compressores como os turbo-compressores estão representados por um único ícone na Fig.6.17 (TC6304A/E e MC6304 B/C e D). A planta de utilidades possui quatro desaeradores (D6301A/B e D6302A/B, representados por um único ícone na Fig.6.17). Quatro pré-aquecedores (P6302D/E, P6302A, P6302B, P6302C) de água de alimentação são utilizados. Toda a água de alimentação (120 bar e 28 bar) é desaerada, porém nem toda água de alimentação é pré-aquecida. O não pré-aquecimento ocorre principalmente quando há racionalização de vapor de média pressão que é usado nos pré-

aquecedores. A carga térmica dos condensadores da planta de utilidades juntamente com a carga térmica de diversos fluxos das unidades de processo é eliminada em duas torres de resfriamento, representadas por um único item na Fig.6.17.

Os componentes similares da planta de utilidades foram agregados e um modelo simplificado da planta de utilidades, Fig.6.18, foi considerado para suprir a demanda de utilidade dos processos analisados (metade da refinaria).

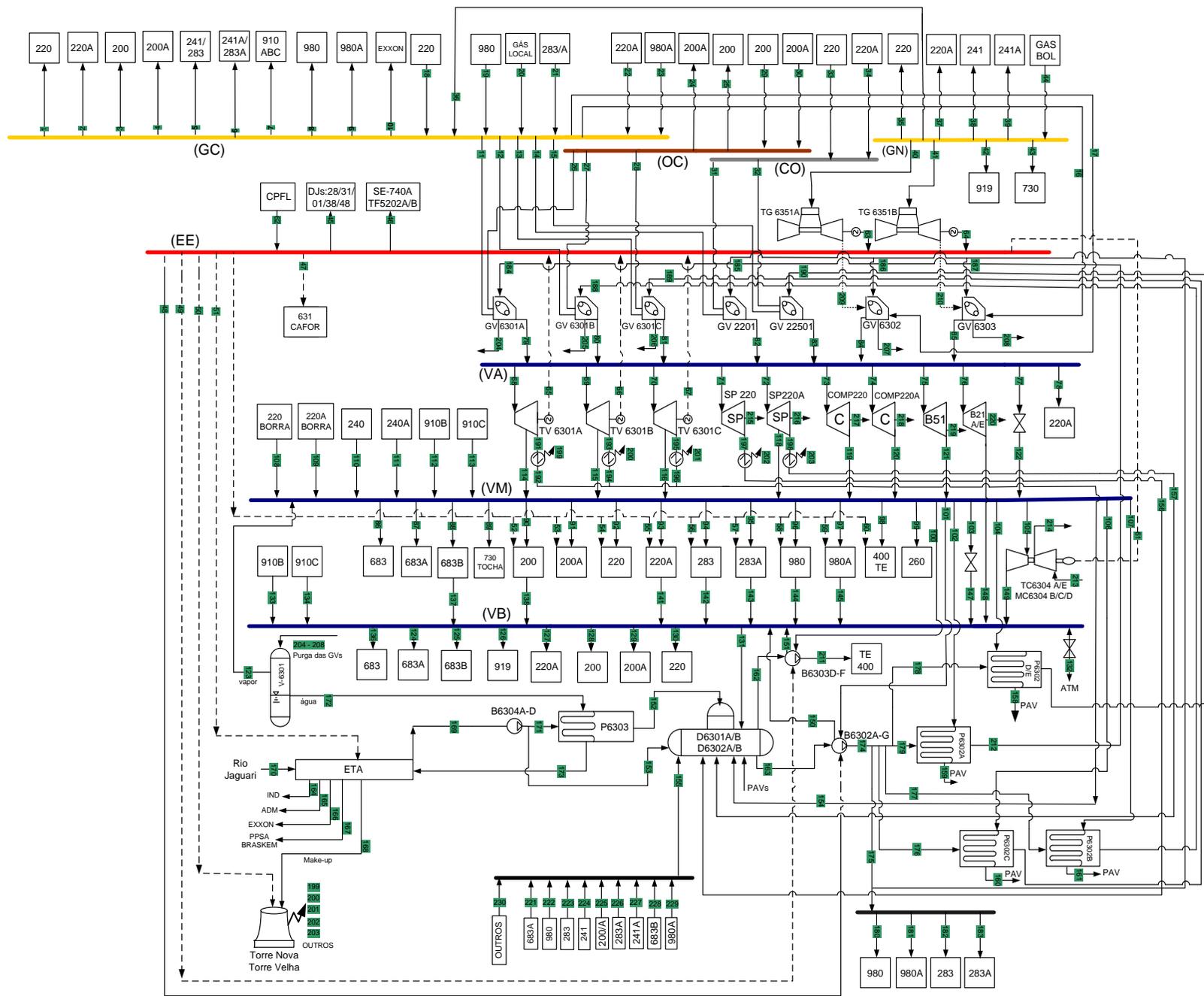


Figura 6.17 - Planta síntese da planta de utilidades.

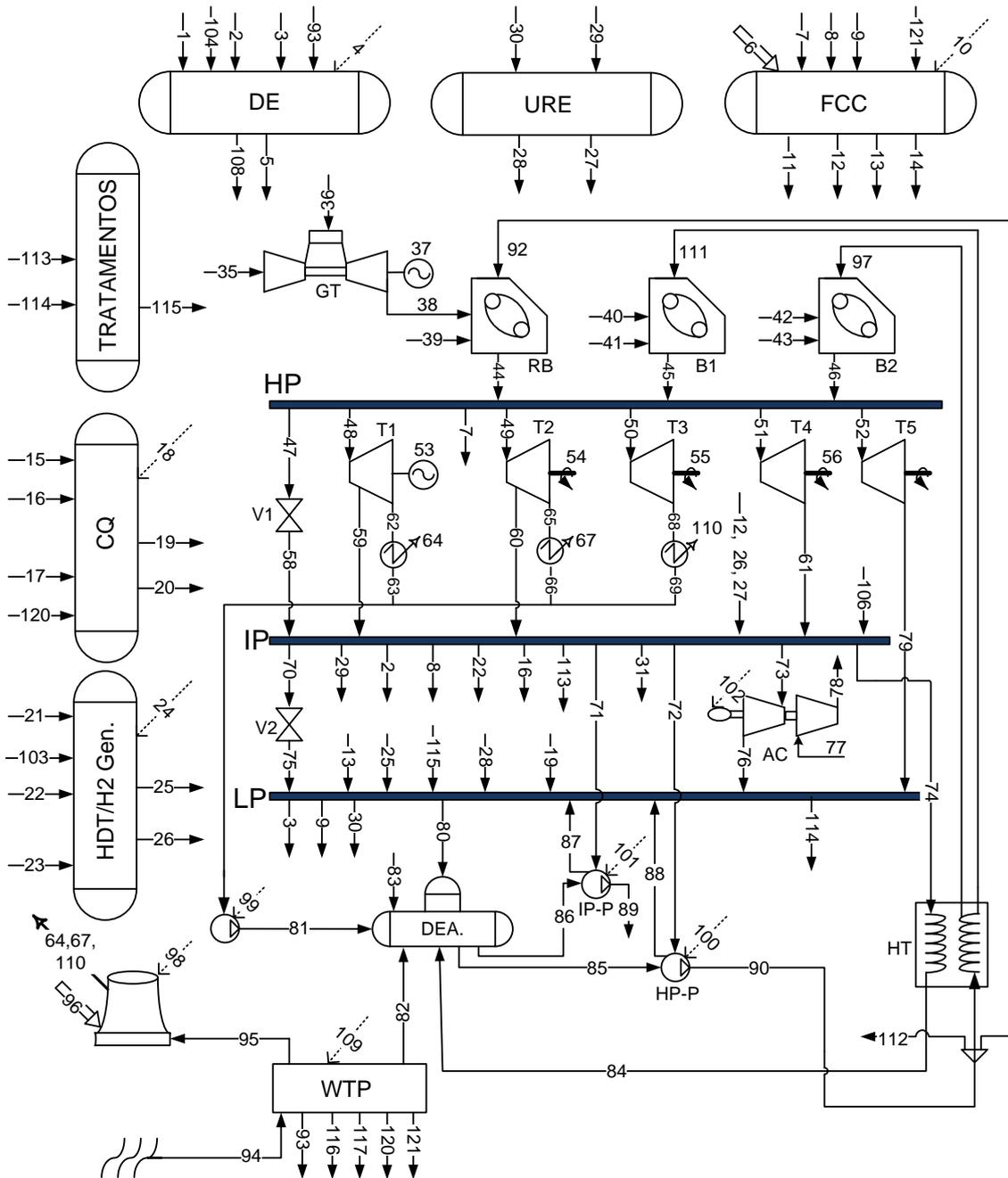


Figura 6.18 - Planta síntese simplificada de utilidades.

6.3.8.1. Análise exergetica da UT

A planta de utilidades recebe e fornece fluxos de exergia para todas as unidades de processo, unidades de tratamento e para as torres de resfriamento. O fluxo líquido de exergia trocado com cada unidade é representado na Fig.6.19.

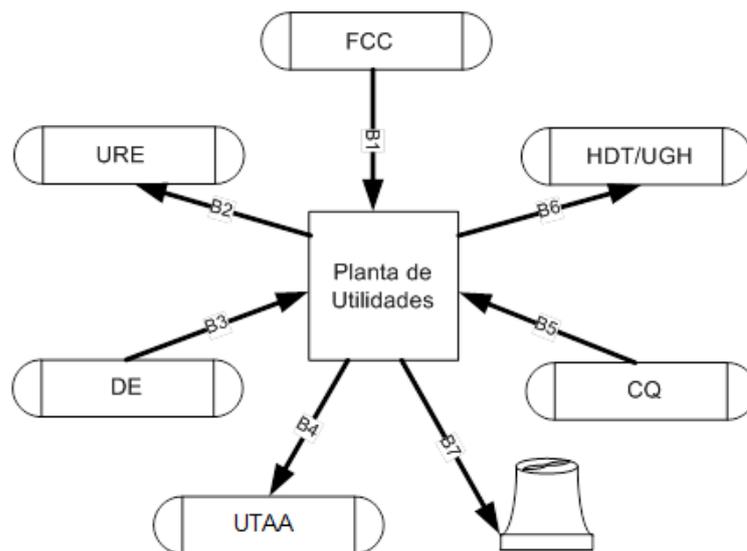


Figura 6.19 - Esquema da integração da planta de utilidades e das unidades de processo.

Observa-se, na Tab.6.41, que as unidades de processo DE, CQ e FCC fornecem um fluxo líquido de exergia à planta de utilidades, pelo fornecimento, principalmente, de combustíveis. Já as unidades de tratamento de resíduos, UTAA e URE, recebem um fluxo líquido de exergia. O mesmo ocorre com a unidade de geração de hidrogênio e hidrotratamento. As torres de resfriamento, como esperado, consomem um fluxo líquido de exergia.

O somatório dos fluxos líquidos de exergia é um valor positivo, de aproximadamente 238MW que quando somado ao consumo exergetico de gás natural pelas turbinas a gás e de água, que vêm de fora da refinaria, corresponde a exergia destruída na planta de utilidades. Esta conclusão é decorrente do fato de que o somatório da exergia que entra no processo subtraído do somatório da exergia que sai do processo é igual à exergia destruída no processo.

Tabela 6.41 – Taxas de transferência de exergia pela planta de utilidades.

Unidades de Processo	Taxa líquida de exergia [MW]
Craqueamento Catalítico Fluidizado - FCC (B1)	166,64
Unidade de Recuperação de Enxofre - URE (B2)	-17,46
Destilação Combinada - DE (B3)	72,67
Unidade de tratamento de águas ácidas- UTAA (B4)	-18,70
Coqueamento Retardado - CQ (B5)	66,60
Geração de H ₂ e Hidrotratamento - UGH/HDT (B6)	-12,29
Torres de Resfriamento (B7)	-18,53

Cada equipamento da planta de utilidades foi analisado sob a óptica exergetica. As equações utilizadas para tal análise de desempenho encontram-se na Tab.6.42, enquanto as propriedades dos fluxos apresentados na Fig. 6.18 encontram-se o apêndice A. No cálculo da eficiência das turbinas a vapor, um fator x , definido como a razão entre o calor transferido à água de resfriamento pelo respectivo componente e o calor total transferido à água de resfriamento (transferido por todos condensadores e unidades de processo), é utilizado para repartir os custos em base energética e exergetica do sistema de resfriamento. Note que as bombas e os compressores podem ser acionados por motores elétricos ou por turbinas e que os geradores de vapor fazem uso de dois combustíveis.

Pode-se notar, na Fig.6.20, uma eficiência exergetica maior que a energética nas turbinas a gás (GT) devido à remoção da exergia dos gases exaustos do denominador da equação de eficiência exergetica, Eq.(6.8). Um rendimento energético de 100% para o desaerador (conservação de energia) sendo o rendimento exergetico menor que 90% (exergia destruída devido à troca térmica com diferença de temperatura). Baixas eficiências energética e exergetica para o processo de tratamento de água (WTP), que não é por definição um processo de conversão de energia, de forma que exergia é gasta para obtenção de uma água livre de contaminantes. O único benefício energético/exergetico deste processo é o leve incremento na pressão da água tratada. Nota-se também o baixo rendimento da turbina a vapor T2. Este baixo rendimento em comparação com a T1, que também opera em condensação e extração, é, em parte, devido a uma menor vazão de extração e a uma maior vazão de condensação (menor eficiência nos últimos estágios de expansão). A caldeira de recuperação, RB, não possui pré-aquecimento de água e, portanto possui baixa eficiência, por

conta da maior destruição de exergia em consequência da maior diferença de temperatura entre os gases quentes e a água de alimentação.

Tabela 6.42 - Indicadores de desempenho energético e exerético aplicados aos equipamentos da planta de utilidades.

Componente	Parâmetro de desempenho energético	Eficiência exerética
Turbinas a gás (GT)	$\eta_e = \frac{W_{Elétrica}}{m_{Combustível} \cdot PCI} \quad (6.7)$	$\eta_b = \frac{W_{Elétrica}}{m_{Combustível} \cdot b_{Combustível} - m_{Exaustão} \cdot b_{Exaustão}} \quad (6.8)$
Turbinas a vapor (T)	$\eta_e = \frac{W_{Elétrica/Mecânica}}{H_{Vapor} - H_{Extração} - H_{Condensado} + x \cdot (H_{H_2O} + W_{Elétrica} + W_{Mecânica})} \quad (6.9)$	$\eta_b = \frac{W_{Elétrica/Mecânica}}{B_{Vapor} - B_{Extração} - B_{Condensado} + x \cdot (B_{H_2O} + W_{Elétrica} + W_{Mecânica})} \quad (6.10)$
Bombas (P)	$\eta_e = \frac{\sum \left(\frac{M_{Água} \cdot \Delta P_{Água}}{\rho_{Água}} \right)}{\sum [W_{Elétrica} + (H_{Vapor_entrada} - H_{Vapor_saída})]} \quad (6.11)$	$\eta_b = \frac{\sum (B_{Água_saída} - B_{Água_entrada})}{\sum [W_{Elétrica} + (B_{Vapor_entrada} - B_{Vapor_saída})]} \quad (6.12)$
Caldeiras (B)	$\eta_e = \frac{H_{Vapor} - H_{Água}}{m_{Combustível1} \cdot PCI_{Combustível1} + m_{Combustível2} \cdot PCI_{Combustível2} + m_{Exaustão} \cdot h_{Exaustão}} \quad (6.13)$	$\eta_b = \frac{B_{Vapor} - B_{Água}}{m_{Combustível1} \cdot b_{Combustível1} + m_{Combustível2} \cdot b_{Combustível2} + m_{Exaustão} \cdot b_{Exaustão}} \quad (6.14)$
Trocadores de calor (HT)	$\varepsilon = \frac{C_{Frio} (T_{Frio_entrada} - T_{Frio_saída})}{C_{Frio=min} (T_{Quente_entrada} - T_{Frio_entrada})} \quad (6.15)$	$\eta_b = \frac{B_{Frio_saída} - B_{Frio_entrada}}{B_{Quente_entrada} - B_{Quente_saída}} \quad (6.16)$
Válvulas (V)	$\eta_e = \frac{H_{Saída}}{H_{Entrada}} \quad (6.17)$	$\eta_b = \frac{B_{Saída}}{B_{Entrada}} \quad (6.18)$
Desaeradores (DEA)	$\eta_e = \frac{\sum H_{Saída}}{\sum H_{Entrada}} \quad (6.19)$	$\eta_b = \frac{\sum B_{Saída}}{\sum B_{Entrada}} \quad (6.20)$
Compressores de ar (AC)	$\eta_{IsoTérmico} = \frac{\sum \left[m \cdot R \cdot T_0 \cdot \ln \left(\frac{P_{Ar_saída}}{P_0} \right) \right]}{\sum [W_{Elétrica} + (H_{Vapor_entrada} - H_{Vapor_saída})]} \quad (6.21)$	$\eta_b = \frac{\sum (B_{Ar_saída} - B_{Ar_entrada})}{\sum [W_{Elétrica} + (B_{Vapor_entrada} - B_{Vapor_saída})]} \quad (6.22)$
WTP	$\eta_e = \frac{H_{Água_saída} - H_{Água_entrada}}{W_{Elétrica}} \quad (6.23)$	$\eta_b = \frac{B_{Água_saída} - B_{Água_entrada}}{W_{Elétrica}} \quad (6.24)$

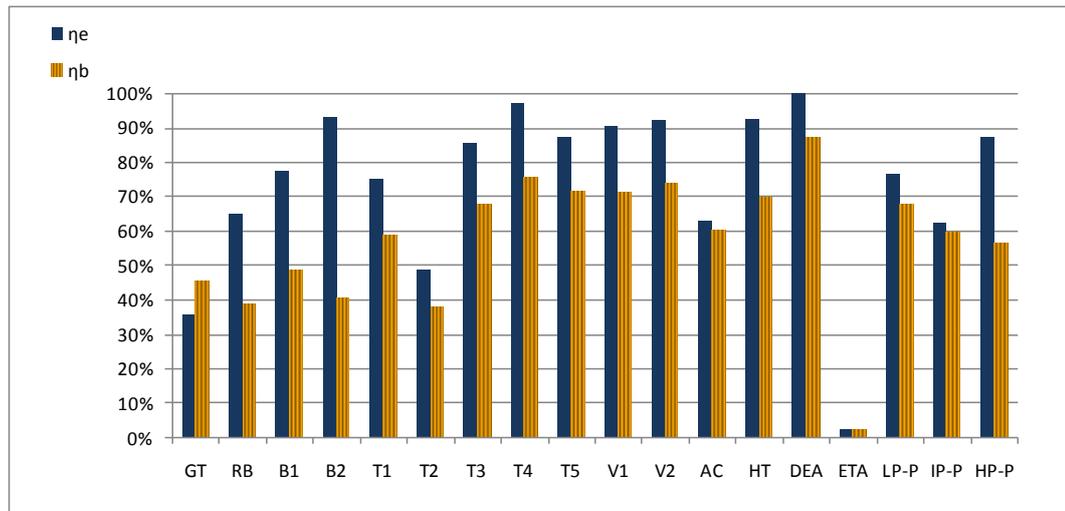


Figura 6.20 - Eficiência exergetica e energetica dos equipamentos presentes na planta de utilidades.

A Fig. 6.21 mostra claramente que os principais destruidores de exergia na planta de utilidades são os geradores de vapor, RB, B1 e B2, seguidos pela turbina a gás GT. Estes equipamentos juntos são responsáveis por 85% de toda exergia destruída na planta de utilidades. Isto mostra que o correto funcionamento das caldeiras e das turbinas a gás é de suma importância e deve ser sempre monitorado. As turbinas a vapor também possuem grande destruição de exergia, juntas correspondem a 12% do total destruído. É importante salientar que no cálculo da eficiência e da destruição de exergia nas turbinas a vapor T1 e T2, o insumo de exergia necessário à torre de resfriamento para dissipar o calor do condensador foi considerado, para mais detalhes ver Eq.(6.10).

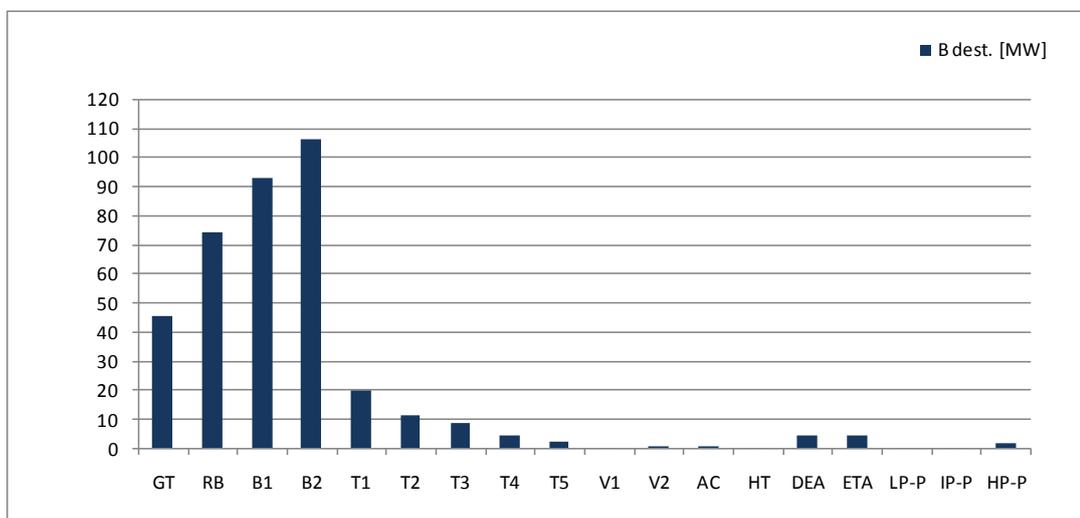


Figura 6.21 - Exergia destruída nos equipamentos da planta de utilidades.

Como resultado global para a planta de utilidades tem-se que a mesma recebe 356 MW e gera 107 MW, possuindo um rendimento de 30% em base exergética e de 66,52% em base energética.

6.4. EFICIÊNCIA GLOBAL

As correntes que entram na refinaria e, conseqüentemente, são o insumo exergético da mesma, estão listadas na Tab.6.43 e são:

- Petróleo, para ser fracionado nos diversos produtos. Parte dos produtos do petróleo também é utilizada como insumo exergético, como no caso do óleo combustível queimado em alguns geradores de vapor e no caso do FCC que oxida parcialmente o coque que adere ao catalisador.
- Gás natural, utilizado como insumo exergético nas turbinas a gás e em algumas tochas e como insumo químico na unidade de geração de hidrogênio.
- Água, utilizada para reposição da água evaporada nas torres de resfriamento, para reposição da água que sai na forma de salmoura e da água evaporada no processo.

Tabela 6.43 - Fluxos que entram na refinaria.

Fluxo	m(kg/s)	b(kJ/kg)	B(kW)
PETRÓLEO	315,28	44.789,14	14.121.120,06
GN	1,90	49.376,90	93.674,40
ÁGUA	195,91	50,00	9.795,63

Já os produtos exergéticos são obtidos pela soma da exergia presente nas correntes que saem da refinaria diretamente, sem passar pela área terminal e de estocagem (TE), e conseqüentemente sem fazer uso do gás natural consumido no mesmo e das correntes que saem do TE.

As correntes que não passam pelo TE são as correntes de salmoura, coque, diesel hidrotratado e enxofre, todas listadas na Tab.6.44.

Tabela 6.44 - Correntes que saem da refinaria sem passar pelo TE.

Fluxo	m(kg/s)	b(kJ/kg)	B(kW)
HDT>HD	58,59	45.222,14	2.649.372,42
CQ>CQ	16,04	37.800,00	606.319,46
DE>SALMOURA	30,74	47,16	1.449,63
URE>S	1,30	19.100,53	24.899,99

O cálculo da exergia presente nas correntes que deixam o TE e são enviadas ao mercado é feito pela subtração da exergia entre as correntes que entram no TE para serem processadas (misturadas entre si e a insumos químicos), Tab.6.45, e as que retornam para os processos, Tab.6.46.

Tabela 6.45 - Correntes que entram no TE.

Fluxo	m(kg/s)	b(kJ/kg)	B(kW)
DE>GOP	44,59	44.214,51	1.971.731,65
DE>GOL	3,28	44.480,53	146.058,46
DE>NP	12,43	46.854,10	582.209,47
DE>NL	20,82	47.464,62	988.092,49
DE>DL	66,18	45.514,46	3.012.217,10
DE>Q	22,44	46.253,41	1.037.911,80
DE>GORT	8,43	44.719,65	377.141,27
DE>RV	25,62	43.260,56	1.108.275,43
DE>DP	12,82	44.788,86	574.353,13
CQ>GOP	11,94	43.269,37	516.482,38
CQ>GOM	0,00	43.880,05	0,00
CQ>GOL	0,00	45.011,47	0,00
CQ>NP	2,60	45.063,83	116.980,22
CQ>NL	6,67	46.502,34	309.965,95
CQ>GLP	2,16	47.805,14	103.412,78
FCC>OLR	0,00	43.739,12	0,00
FCC>ODEC	7,76	42.466,83	329.421,04
FCC>GLP	7,76	49.024,47	380.265,29
FCC>GLN	42,38	47.003,78	1.992.086,72
HDT>NS	0,16	45.721,16	7.141,10

Tabela 6.46 - Correntes que saem do TE e retornam para os processos.

Fluxo	m(kg/s)	b(kJ/kg)	B(kW)
N>FCC	17,31	47.080,65	814.756,81
GO>FCC	58,08	44.113,98	2.562.032,40
OC>UT	1,48	44.628,29	65.890,63

Desta forma a eficiência exergética global da refinaria, calculada pela Eq.(6.25), é de 94,39%.

$$\eta_b = \frac{B_{PRODUTOS}}{B_{INSUMOS}} = \frac{B_{SAIDAS_DIRETAS} + (B_{ENTRADA_TE} - B_{RETORNO_TE})}{B_{PETRÓLEO} + B_{GÁS_NATURAL} + B_{ÁGUA}} \quad (6.25)$$

Uma forma alternativa para o cálculo desta eficiência é subtrair o somatório da exergia destruída em cada um dos processos, Tab.6.47, da exergia que entra na planta para obtenção do produto, ver Eq.(6.26). O resultado para eficiência global da refinaria, pelo uso da forma alternativa, é de 94,73%, o que mostra uma boa correlação. A diferença de 0,34% é proveniente das incertezas nos cálculos de propriedades dos fluxos internos da refinaria.

Tabela 6.47 - Resumo da análise exergética nas unidades da refinaria.

Unidade	Capacidade [kg/s]	B_entra	B_sai	B dest. [kW]	% dest.	η_b^*	η_b^{**}
DE	315,28	14.313.503,38	14.049.234,27	264.269,11	36%	98,15%	98,18%
UT	107.065,00	355.931,00	107.065,00	248.866,00	33%	30,08%	30,08%
CQ	71,75	3.190.334,89	3.100.598,09	89.736,80	12%	97,19%	98,00%
HDT	58,99	2.757.355,39	2.689.991,71	67.363,68	9%	97,56%	92,88%
UGH	0,66	142.456,60	104.686,36	37.770,24	5%	73,50%	73,50%
FCC	75,38	3.418.041,47	3.384.802,03	33.239,45	4%	99,03%	98,93%
TE	298,03	13.562.340,58	13.553.746,26	8.594,32	1%	99,94%	99,94%
URE	1,97	36.754,31	28.346,40	8.407,91	1%	77,12%	75,56%
UTAA	62,72	15.667,63	14.057,99	1.609,64	0%	89,73%	61,35%

* Sem alocação da exergia consumida e produzida pelo tratamento de resíduos.

**Com alocação da exergia consumida e produzida pelo tratamento de resíduos.

$$\eta_b = \frac{B_{PRODUTOS}}{B_{INSUMOS}} = \frac{B_{PETRÓLEO} + B_{GÁS_NATURAL} + B_{ÁGUA} - \sum B_{DEST}}{B_{PETRÓLEO} + B_{GÁS_NATURAL} + B_{ÁGUA}} \quad (6.26)$$

6.4.1. Refinaria como unidade de separação

O rendimento global da refinaria (ver Fig.6.22) também pode ser calculado considerando que a função da refinaria é a separação do petróleo em seus derivados por meio de processos térmicos e químicos. Assim a expressão do rendimento exergético da refinaria é dada pela Eq.(6.27), sendo que os insumos consumidos são parte das vazões mássicas de petróleo, água, gás natural e, eventualmente, eletricidade importada da rede elétrica.

$$\eta_b = \frac{(B_{\text{produtos}} + B_{\text{salmoura}}) - [(B_{\text{petróleo}} + B_{\text{água}} + B_{\text{gás natural}}) - B_{\text{insumos consumidos}}]}{(B_{\text{insumos consumidos}})} \quad (6.27)$$

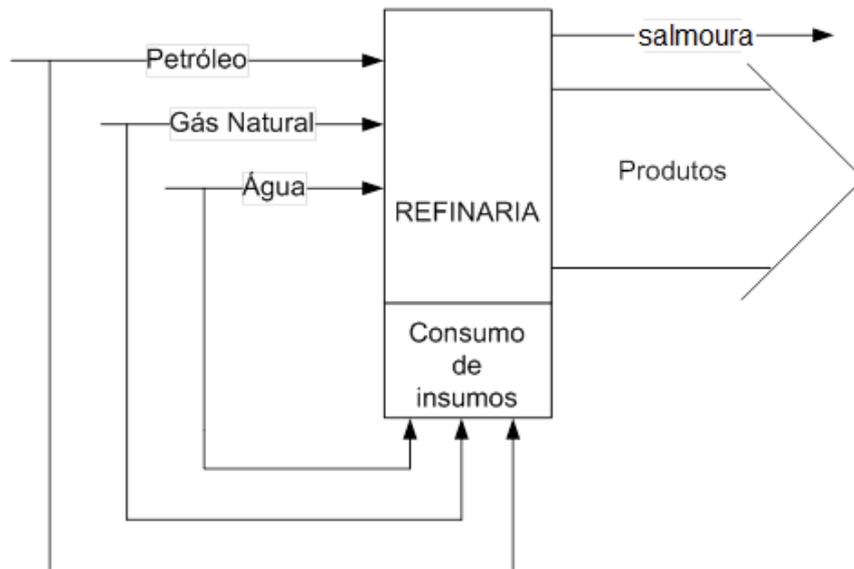


Figura 6.22 - Esquema da refinaria para cálculo do rendimento exergético.

Tabela 6.48 - Cálculo do rendimento global da refinaria.

$B_{\text{produtos}} + B_{\text{salmoura}}$	13.430.629 kW
$B_{\text{petróleo}} + B_{\text{gás natural}} + B_{\text{água}}$	13.324.629 kW
$B_{\text{insumos consumidos}}$	913.600 kW
Rendimento exergético global da refinaria	11,66%

6.5. POSSÍVEIS MELHORIAS

Algumas possibilidades para diminuição da destruição de exergia em processos industriais são conhecidas há bastante tempo e têm sido estudadas exaustivamente por diversos autores. Estas possibilidades mais estudadas já se encontram, em muitos casos, em fase comercial como por exemplo a aplicação do método *PINCH* para otimização das baterias de trocadores de calor, a utilização de melhores catalisadores, planta de utilidades baseadas em ciclos combinados, entre outras. Outras opções são específicas para processos de refino de petróleo, como a utilização de geradores de vapor usando o gás CO que deixa o FCC (opção já implementada no estudo de caso), e descrita em Rivero (2002), Rivero, Rendón e Gallegos (2004) e Fermoselli (2011) e utilização de turbo-expansores também na corrente de gás CO, como em Fermoselli (2011).

Uma alternativa interessante é o aproveitamento da exergia presente nos gases de exaustão e do calor enviado ao circuito de resfriamento, torres de resfriamento, muitas vezes em altas temperaturas (~140 °C). A utilização deste calor traria dois benefícios, o produto gerado e redução no uso do sistema de resfriamento, o que implica menor consumo de água de reposição e menor consumo de potência nas bombas deste sistema. As alternativas de uso de turbo expansores e utilização do rejeito térmico foram estudadas em detalhe.

6.5.1. Turbo-Expansor

A instalação de turbo-expansores conectados ao FCC vem se tornando uma prática comum em refinarias (FERMOSELLI, 2011). A função destes turbo-expansores é produzir potência elétrica por meio da redução na pressão dos gases provenientes da queima parcial do coque que impregna os catalisadores do FCC (gás CO).

O ponto a ser analisado, sob a ótica de conversão de energia, é a diferença entre a energia elétrica produzida pelo turbo-expansor e a energia perdida pelo gás CO devido à sua redução de temperatura, visto que o mesmo é utilizado posteriormente em uma caldeira de recuperação para gerar vapor. Quando o turbo-expansor não é utilizado, a redução de pressão ocorre em uma válvula. O processo de estrangulamento em válvula é muito próximo de um

processo isentálpico e se tratando de gases ideais, alta temperatura e baixa pressão (caso do gás CO), isotérmico.

A expansão do gás CO em um turbo-expansor com eficiência isentrópica de 80% acarreta uma diminuição de temperatura de 162 °C para o gás CO, considerado inicialmente a 668 °C. Esta variação de temperatura é responsável por uma diferença, em relação ao processo de estrangulamento em válvula, na exergia térmica fornecida à caldeira de recuperação de 129,5kJ/kg, enquanto o trabalho produzido pelo turbo-expansor é de 198,4 kJ/kg de gás CO que o atravessa. A Fig.6.23 mostra estes valores para diversos valores de vazão mássica de gás CO.

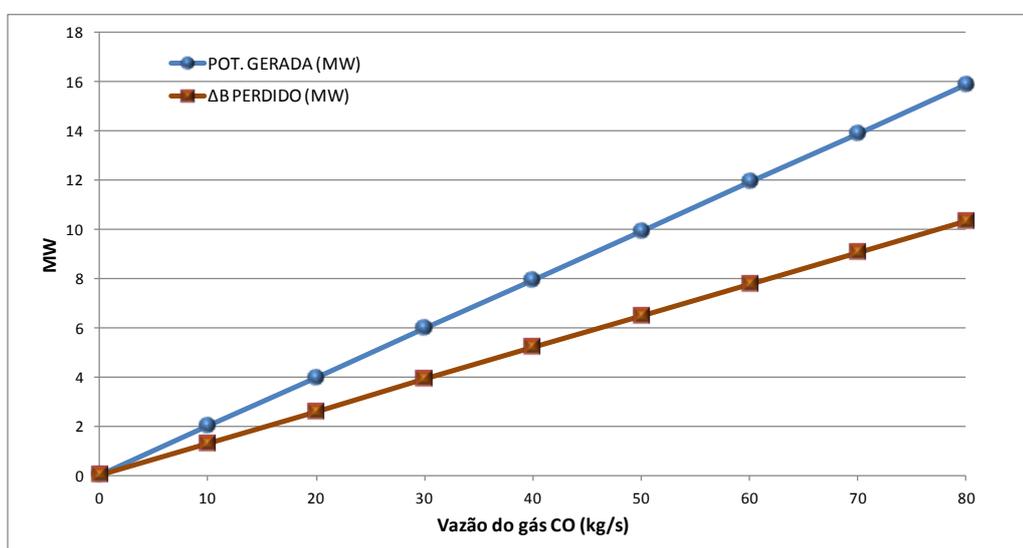


Figura 6.23 - Potência produzida pelo turbo-expansor e potência perdida no gás CO em função da vazão de gás CO.

Quando utilizando o turbo-expansor, a manutenção da geração de vapor pela caldeira de recuperação ocorre pela queima adicional de gás combustível, mostrada na Fig.6.24. Outra comparação importante se dá entre a quantidade de energia que este gás combustível adicional poderia gerar se o mesmo fosse diretamente empregado para geração de energia elétrica e o sistema de válvulas (não o turbo-expansor) fosse utilizado para redução da pressão do gás CO (conforme configuração inicial). O sistema empregando o turbo-expansor se mostra 155% mais eficiente que um ciclo combinado (60% de eficiência exergética) para produção de energia elétrica.

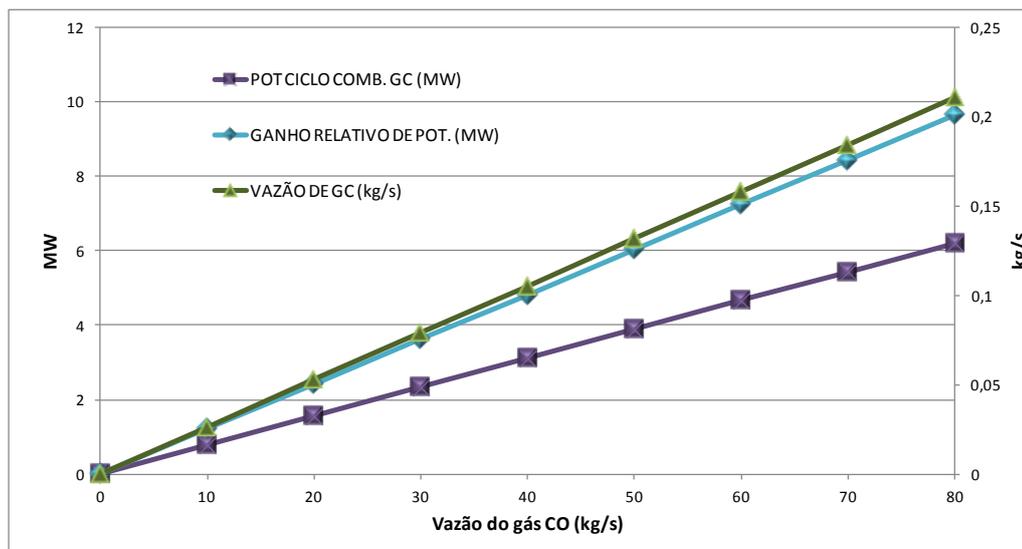


Figura 6.24 - Ganho relativo de potência gerada pelo sistema com turbo-expansor em relação à potência que seria gerada pela mesma quantidade de gás combustível em um ciclo combinado de eficiência exergética igual a 60%.

Conclui-se que o uso de turbo-expansores é uma boa solução técnica para incremento da potência instalada, uma vez que a potência elétrica gerada pelo mesmo é em grande parte proveniente da exergia mecânica (pressão) do gás CO, que inicialmente não é aproveitada.

6.5.2. Aproveitamento da exergia enviada ao sistema de resfriamento

Dada a dupla importância do aproveitamento da exergia das correntes quentes resfriadas por água de resfriamento, três tecnologias concorrentes foram comparadas: ORCs, pré-aquecimento da água de alimentação de caldeiras e a utilização de um *chiller* por absorção para resfriamento do ar que entra no compressor da turbina a gás de um ciclo combinado. A Tab. 6.49 apresenta as características de três correntes da destilação combinada (DE) resfriadas pelo sistema de resfriamento.

Tabela 6.49 - Correntes da destilação combinada resfriadas por água de resfriamento

CORRENTE	$m[\text{kg/s}]$	$T_{\text{ent}} = T_8 [^{\circ}\text{C}]$	$C_{P, \text{Médio}} (\text{kJ/kgK})$
Querosene	22,44	110	2,62
Diesel Leve	66,18	140	2,11
Gasóleo Pesado	44,60	140	1,93

6.5.2.1. Ciclo Rankine orgânico ORC

Embora sejam conhecidos desde o fim do século XIX, apenas nos últimos anos os ciclos Rankine orgânicos (ORCs) se popularizaram, dado o crescente interesse em se utilizar sistemas de recuperação de energia de baixa qualidade (TCHANCHE et al., 2011). Esta subseção foi previamente discutida em Mazetto (2012).

O sistema ORC em análise pode ser visualizado na Fig.6.25, sendo o respectivo diagrama T-S ilustrado na Fig.6.26. Os parâmetros fixos utilizados são mostrados na Tab.6.50.

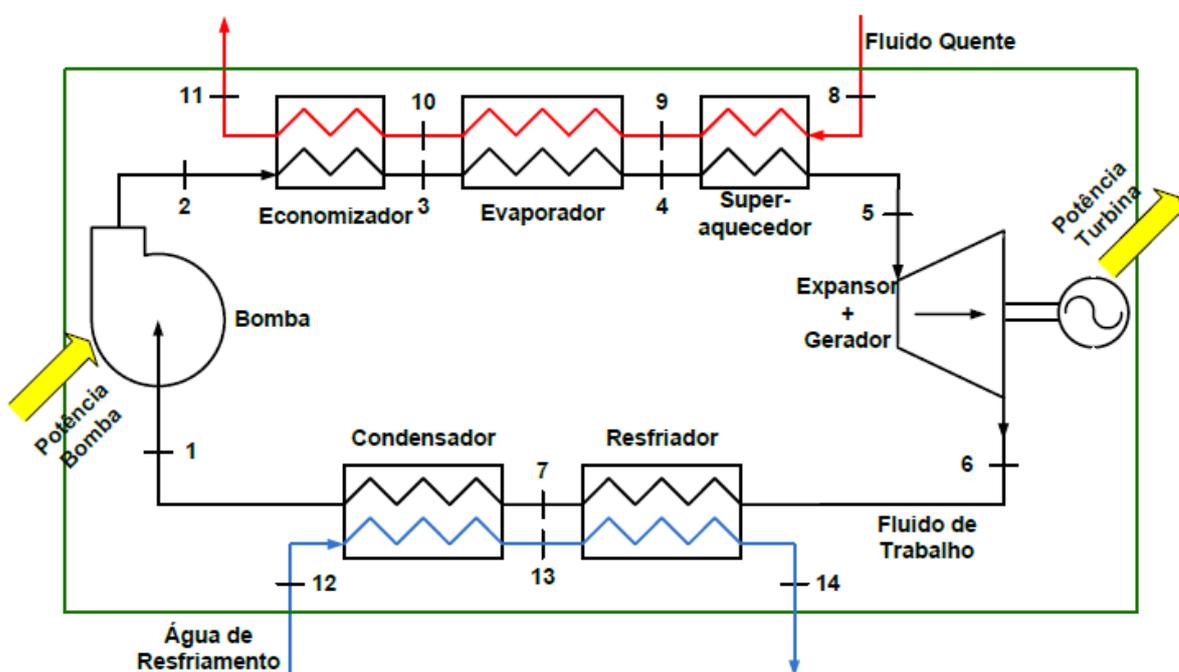


Figura 6.25 - Modelo ORC utilizado na análise.

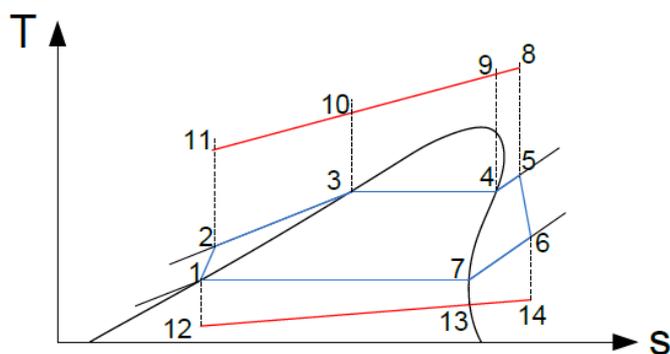


Figura 6.26 - Representação do ORC utilizado em um diagrama T-S.

Tabela 6.50 - Parâmetros fixos utilizados na avaliação do ORC

Parâmetro	Valor	Unidade
Pressão Ambiente	100	kPa
Temperatura Ambiente	25	°C
Temperatura da Água de Resfriamento	25	°C
Temperatura do Fluido na entrada do Condensador	45	°C
Temperatura de <i>Pinch</i> no Condensador	5	°C
Temperatura de <i>Pinch</i> no Evaporador	5	°C
Eficiência Isentrópica da Turbina Radial	80%	-
Eficiência Isentrópica da Bomba	75%	-
Rendimento do Gerador	96%	-

Pelo uso dos parâmetros encontrados nas Tab.6.50 em conjunto com as propriedades das correntes quentes fornecedoras de calor residual, Tab.6.49, é possível calcular o ponto ótimo de operação para diversos fluidos de trabalho. Os fluidos considerados na análise estão listados na Tab. 6.51. Nesta tabela, os fluidos são classificados em secos, isentrópicos ou úmidos, a depender da inclinação da linha bifásica líquido/vapor em um diagrama T-S, Fig.6.27. Uma inclinação positiva indica um fluido seco, visto que, uma expansão em turbina de um ponto de vapor saturado leva sempre a um ponto de vapor superaquecido. Uma inclinação negativa indica um fluido úmido e uma inclinação de aproximadamente 90° indica um fluido isentrópico.

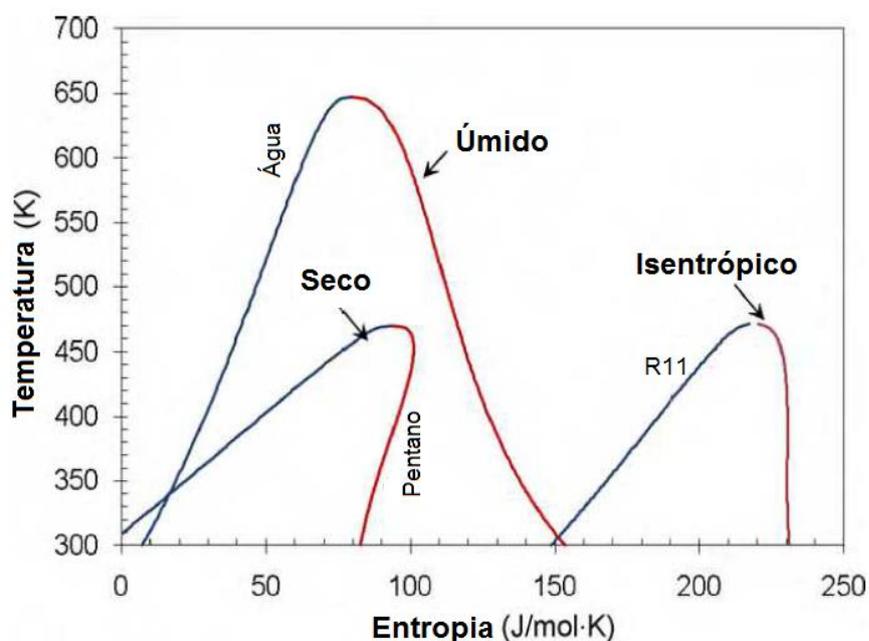


Figura 6.27 - Classificação dos fluidos de trabalho para ORCs.

Tabela 6.51 - Parâmetros fixos utilizados na avaliação do ORC.

Número	Fluido Orgânico	Tipo	T _{crítica} (°C)	P _{crítica} (kPa)
1	Benzeno	Seco	289	4.894
2	Ciclohexano	Isentrópico	281	4.075
3	Isobutano	Seco	135	3.640
4	Isopropanol	Úmido	235	4.762
5	n-Butano	Seco	152	3.796
6	n-decano	Seco	345	2.103
7	n-dodecano	Seco	385	1.817
8	n-heptano	Seco	267	2.727
9	n-hexano	Seco	235	3.058
10	n-nonano	Seco	321	2.281
11	n-octano	Seco	296	2.497
12	n-pentano	Seco	197	3.364
13	R11	Isentrópico	198	4.408
14	R113	Isentrópico	214	3.439
15	R114	Isentrópico	146	3.289
16	R12	Isentrópico	112	4.114
17	R123	Isentrópico	184	3.668
18	R134a	Isentrópico	101	4.059
19	R141b	Isentrópico	204	4.249
20	R142b	Isentrópico	137	4.055
21	R245fa	Isentrópico	154	3.651
22	R600	Isentrópico	152	3.796
23	R600a	Seco	135	3.647
24	Tolueno	Isentrópico	319	4.126
25	Vapor d'água	Úmido	374	22.064

Não foi encontrada nenhuma correlação que permita a indicação do melhor fluido de trabalho usando as propriedades de cada fluido e a temperatura da fonte quente. Desta forma, o teste de várias opções de fluido de trabalho se faz necessário em cada aplicação. A Fig.6.28 mostra a potência desenvolvida para cada fluido (parâmetros otimizados) em função da temperatura da fonte quente. A vazão e o calor específico do fluido da fonte quente foram considerados iguais aos da corrente de diesel leve.

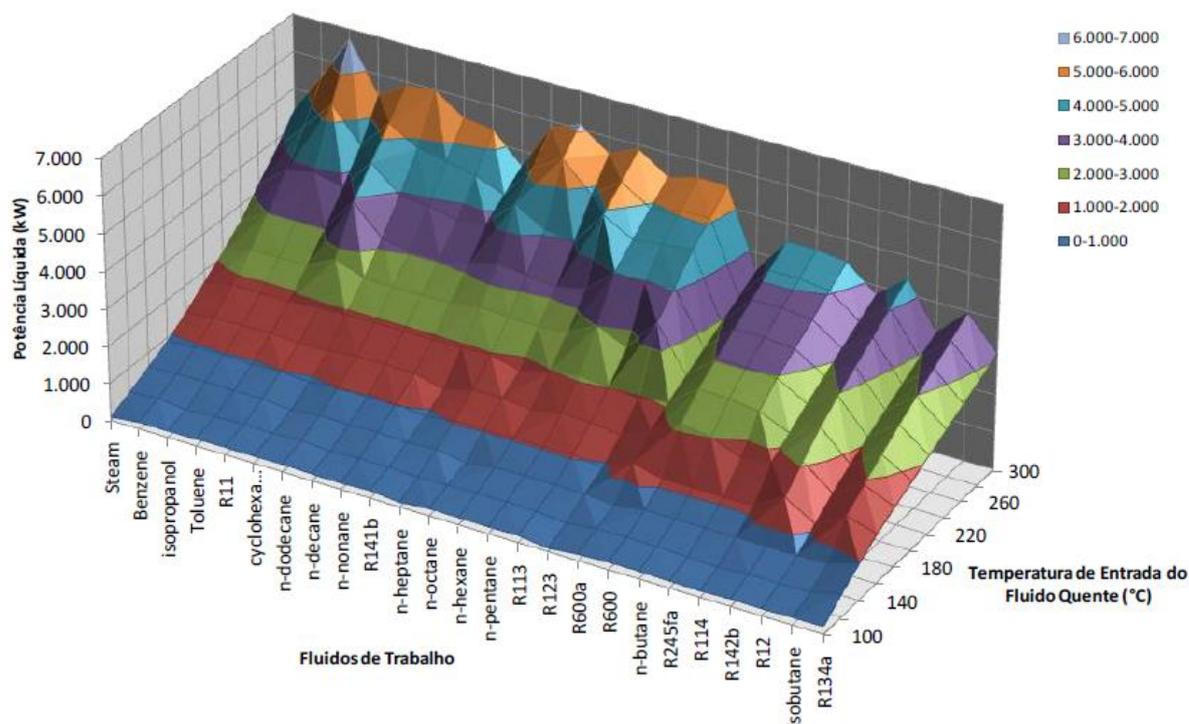


Figura 6.28 - Potência em função da temperatura da corrente quente e do fluido de trabalho.

Nas condições dadas, o melhor fluido de trabalho deve ser definido como o fluido que produza maior potência e não o que tem maior rendimento. Note que um ciclo pode ter alto rendimento aproveitando uma pequena fração do calor residual disponível e provendo baixa potência. O rendimento exerético, por levar em consideração a diminuição da capacidade de realização de trabalho da fonte quente com a diminuição de temperatura da mesma, torna-se um parâmetro mais adequado que o rendimento energético, mas ainda assim não deve substituir a potência gerada como função objetivo da otimização. O processo de otimização utilizou algoritmos genéticos como método de busca e parâmetros de processo, como a temperatura (T_5) e a pressão (P_5) de entrada na turbina, como variáveis para cada fluido testado. A Tab.6.52 indica os fluidos escolhidos e os parâmetros de operação dos mesmos, além da temperatura de saída da fonte quente (T_{11}).

Tabela 6.52 - Correntes da destilação combinada resfriadas por água de resfriamento

Corrente	Fluido	$T_5(^{\circ}\text{C})$	$T_{11}(^{\circ}\text{C})$	$P_5(\text{kPa})$	$W_{\text{lig}}(\text{kW})$	$\eta (1\text{Lei})$	$\eta (2\text{Lei})$
Querosene	R134a	78,3	70,3	2540	135,5	5,8%	32,5%
Diesel Leve	R134a	122	55	4059	1028,0	8,7%	45,1%
Gasóleo Pesado	R245fa	100,6	85	1286	445,0	9,4%	42,0%

Note que embora possuam baixos rendimentos energéticos ($< 10\%$) os ORCs apresentam rendimentos exergéticos compatíveis com os rendimentos exergéticos das formas convencionais de geração termelétrica de potência ($\sim 40\%$). Isto ocorre devido ao baixo fluxo de exergias provenientes das fontes quentes.

O ORC ótimo para a corrente de diesel leve foi comparado com outras tecnologias de aproveitamento de calor residual. Para tanto, as áreas de seus trocadores de calor foram calculadas e consideradas como parâmetro a ser mantido fixo em todas as tecnologias comparadas, devido à forte correlação do preço do equipamento com sua área (quantidade de material).

As correlações utilizadas para cálculo do coeficiente de película, bem como o coeficiente global de troca térmica (U), estão indicadas na Tab.6.53. Nesta tabela, o resfriador existe somente para fins de modelagem, sendo fisicamente parte do condensador. A corrente de diesel leve foi escolhida para comparação devido à sua maior capacidade de geração de potência (~ 1 MW).

Tabela 6.53 - Métodos para cálculo dos coeficientes convectivos.

Trocador	Lado Casco	Lado Tubo	U (W/m^2K)	Área (m^2)
Economizador		Webb (KAKAÇ e LIU., 2012)	450	2598
Evaporador		Shah (KLEIN, S. D., 2013)	618	42
Superaquecedor	Método de Bell-Delaware (KAKAÇ e LIU, 2012)	Sleicher e Rose (KAKAÇ e LIU, 2012)	318	1337
Resfriador		Dobson e Chato (KLEIN, S. D., 2013)	282	421
Condensador		Sleicher e Rose (KAKAÇ e LIU, 2012)	607	1420

As características construtivas dos trocadores de calor encontram-se na Tab.6.54. PT representa o passo entre dois tubos, D indica o diâmetro do casco, B a distância entre chicanas, NT o número de tubos e d_i e d_o referem-se aos diâmetros interno e externo dos tubos.

Tabela 6.54 - Parâmetros construtivos dos trocadores de calor.

Trocador	d_o (mm)	d_i (mm)	PT (mm)	D (mm)	B (mm)	N T	Tubos
Economizador	19	12	24	686	343	637	Aço
Evaporador	19	12	24	635	318	532	Aço
Superaquecedor	19	12	24	991	495	1377	Aço
Resfriador	19	12	24	991	495	1377	Aço
Condensador	19	12	24	991	495	1377	Aço

A área total calculada para o fluido (R134a) que gerou melhores resultados (1.028 kW) em relação à corrente de diesel leve foi de 5.818 m².

6.5.2.2. Pré-aquecimento da água de alimentação do gerador de vapor

Para análise desta opção de uso do calor residual da corrente de diesel leve, um ciclo combinado representativo de um dos ciclos combinados da planta de utilidades da refinaria em análise foi utilizado. Este ciclo, em seu estado de referência, possui um consumo de gás natural de 2,246 kg/s e produz 55.537 kW de potência.

Esta opção utiliza calor residual em um trocador de calor antes do processo de desaeração resultando em menor consumo de vapor no desaerador e, conseqüentemente, maior produção de energia elétrica pela turbina a vapor, Fig.6.29. A área usada para este pré-aquecedor de água de alimentação é igual à soma das áreas dos trocadores de calor do ORC. A inclusão deste novo trocador de calor permitiu um ganho de 2.759 kW na potência do ciclo combinado.

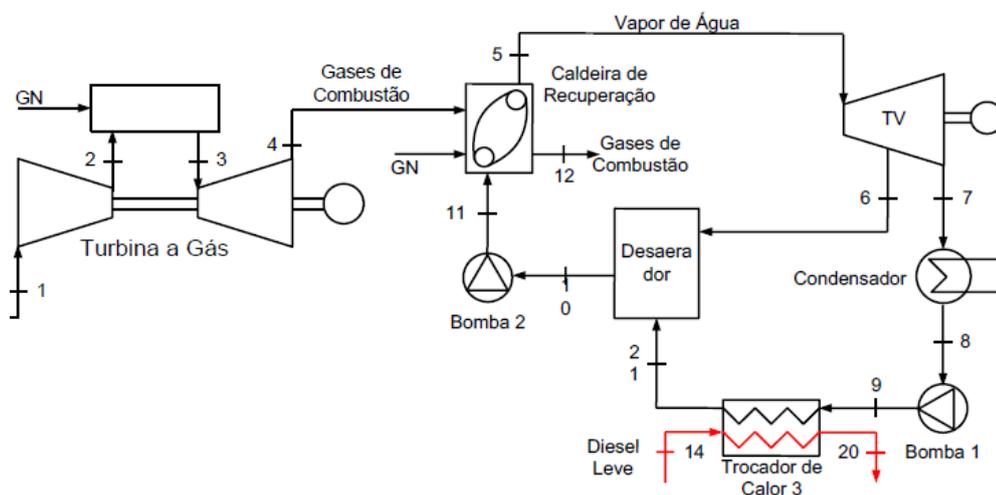


Figura 6.29 - Uso da corrente de diesel leve para pré-aquecimento da água de alimentação.

6.5.2.3. Resfriamento do ar que entra do compressor

Esta terceira opção de aproveitamento do calor residual, também utilizando o ciclo combinado descrito anteriormente, porém em vez de aproveitar o calor para pré-aquecimento de água de alimentação, o utiliza por meio de um *chiller* por absorção para resfriar o ar que entra no compressor da turbina a gás, Fig.6.30. Nesta análise, se utilizou as curvas de desempenho da turbina a gás RB211 da Rolls Royce, Tab.6.55, obtida de Silva (2009). O *chiller* utilizado foi o modelo LT52T da empresa Thermax (THERMAX, 2012) e possui um coeficiente de desempenho (COP) de 0,7. Note que dois trocadores de calor são utilizados, um para aquecimento da água que entra no *chiller* (TC1, $U = 240 \text{ W/m}^2\text{K}$) e outro para resfriamento do ar a ser comprimido, pela água refrigerada pelo *chiller* (TC2, $U = 80 \text{ W/m}^2\text{K}$).

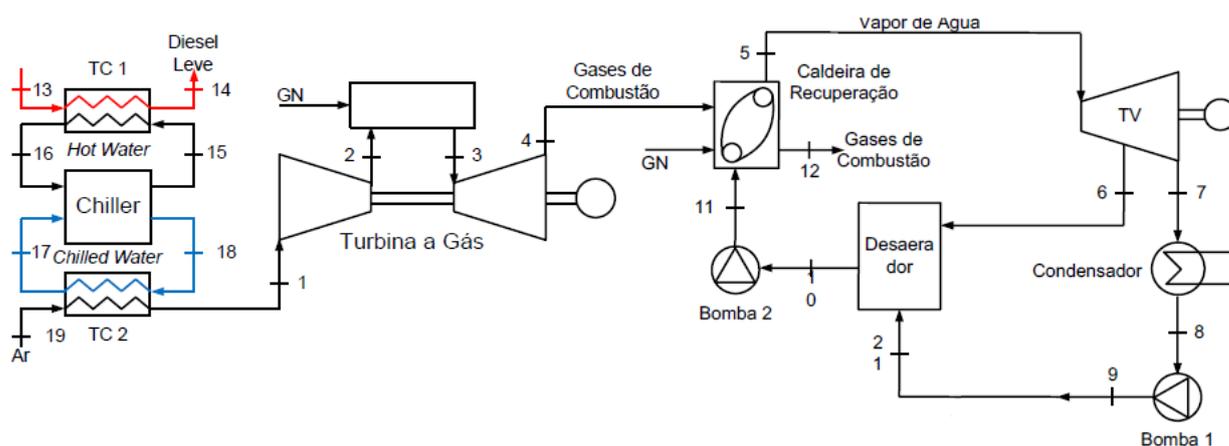


Figura 6.30 - Uso da corrente de diesel leve para resfriamento do ar do compressor.

Esta opção utiliza somente 3.954 m^2 enquanto as duas primeiras utilizam 5.818 m^2 . O uso de uma área maior exigiria um *chiller* de maior capacidade operando em carga parcial.

Tabela 6.55 - Curva de desempenho da turbina a gás.

Temperatura do ar (°C)	15	25	35
Vazão de exaustão (kg/s)	93	87,9	82,8
Temperatura de exaustão (°C)	508	517	527
Potência líquida (kW)	30.761	28.358	26.044
Rendimento base PCI	40%	39,1%	38%

Esta opção de aproveitamento do calor residual da corrente de diesel leve (DL) permite um grande ganho de potência de 4.993 kW. Há, porém, um aumento no consumo de combustível visto que duas tendências opostas são observadas: mais massa atravessa o compressor devido ao menor volume específico do ar, gerando assim mais potência no expensor; e mais combustível é necessário para aquecer esta maior e mais fria quantidade de ar até a temperatura de entrada na turbina. Desta forma, apesar do grande aumento de potência (~5MW) o rendimento do ciclo combinado permanece muito próximo do inicial, 53,72% (base PCI).

6.5.2.4. Resfriamento do ar que entra do compressor e pré-aquecimento de água

Esta opção visa aproveitar a diferença entre a área total requerida pelo ORC (5.818 m²) e a área requerida pelos trocadores de calor do *chiller* de absorção (3.954 m²) para pré-aquecimento da água de alimentação do gerador de vapor (1.864 m²), como pode ser visto na Fig.6.31.

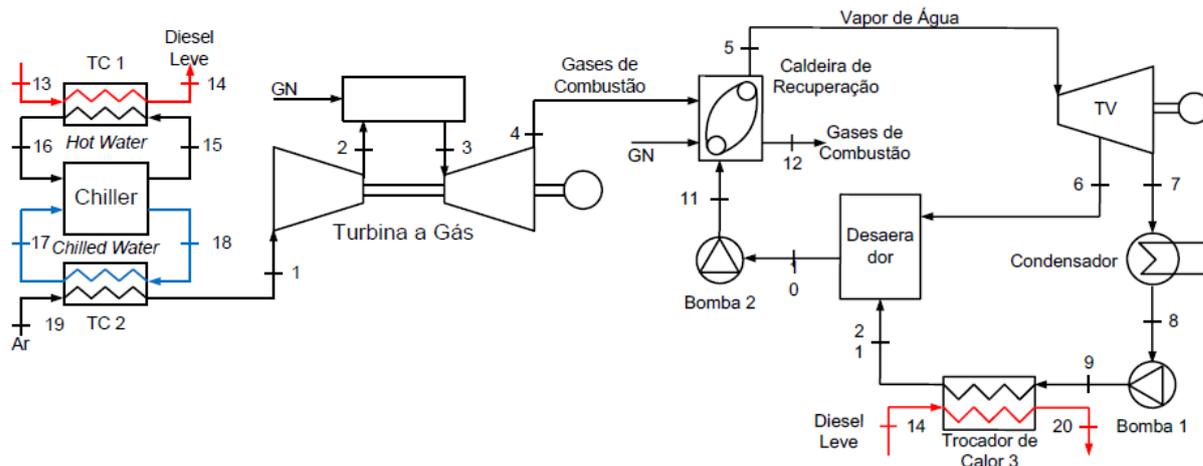


Figura 6.31 - Uso da corrente de diesel leve para resfriamento do ar do compressor e pré-aquecer a água de alimentação.

Esta configuração permite um aumento de potência de 7.010 kW em relação ao ciclo combinado de referência, consumindo 0,151 kg/s a mais de gás natural.

A Tab.6.56 apresenta as quatro opções analisadas para aproveitamento do calor residual da corrente de diesel leve e os parâmetros relevantes à comparação destas tecnologias.

Tabela 6.56 - Curva de desempenho da turbina a gás.

Indicador	ORC+CC	CC+ Pré-aquecimento	CC+Chiller	CC+Chiller + Pré-aquecimento
Potência (kW)	56.565	58.296	60.530	62.547
Consumo de GN (kg/s)	2,246	2,246	2,397	2,397
Rendimento base PCI	53,58%	55,22%	53,73%	55,52%
Área adicionada (m ²)	5.818	5.818	3.954	3.954
Temp.do ar (°C)	25	25	8,5	8,5
Temp. de saída do DL (°C)	55	63	123,9	68,6

Nota-se que o ORC não é a melhor opção para aumento da eficiência global nem para aumento da potência, onde a opção de pré-aquecimento de água e o uso do *chiller* predominam. O ORC possui, porém, uma maior capacidade de resfriamento da corrente de diesel leve (DL), o que o beneficiaria se o custo da água e de operação do sistema de resfriamento fossem levados em consideração. Note ainda que a implementação do pré-aquecimento da água de alimentação da caldeira, bem como o uso do calor residual no *chiller* por absorção, dependem da viabilidade física (distância) entre o rejeito térmico e a planta de utilidades.

6.5.3. Potencial de geração de potência dos gases de exaustão

Um total de 33,15 MW (base exergética) é enviado à atmosfera na forma de gases de exaustão pelos fornos presentes nas unidades de processo da refinaria (apenas metade da refinaria foi analisada), ver Tab.5.57

Tabela 6.57 - Gases exaustos pelas unidades de processo

UNIDADE	FORNO	m[kg/s]	T[°C]	O ₂ % _v	B[kW]	B1[kW] até 140 C	B2[kW] até 180 C
DE	F2001	36,59	200	4,01	3.382,42	836,89	254,34
DE	F2002	13,74	186	4,01	1.191,82	245,74	29,22
DE	F2101	15,52	200	4,01	1.435,09	355,07	107,91
CQ	F9801A (A)	7,70	297	6,18	1.037,66	432,00	293,39
CQ	F9801A (B)	7,39	297	5,53	1.020,41	424,81	288,51
CQ	F9801B (A)	8,39	304	6,02	1.166,20	494,70	341,02
CQ	F9801B (B)	6,71	304	4,27	999,65	424,05	292,32
URE	Incineração	5,08	650	1,22	2.696,04	1.587,61	1.333,94
UGH	F2401	1,29	814	2,39	694,13	427,94	367,02
UGH	F2402 GC	4,01	188	4,17	376,91	79,63	11,59
UGH	F2402 P	27,32	188	4,17	3.519,13	743,44	108,22
HDT	F2801	11,14	357	6,15	1.890,57	891,75	663,16
UT	GV02/03		180		5.663,08	1.054,65	0,00
UT	GV01/05		180		4.900,15	912,57	0,00
UT	GVA/B/C		180		3.177,62	591,78	0,00

*Planta de utilidades simulada para atender a demanda de vapor e eletricidade correspondente à metade da refinaria analisada. Para cálculo da energia e exergia dos gases exaustos pelos GVs a eficiência de 1 Lei e a temperatura indicada foram utilizadas. URE, UTAA e UGH também simuladas mantendo-se as mesmas eficiências das unidades reais.

Tendo em vista a possibilidade de condensação ácida pelo resfriamento dos gases exaustos, duas análises foram feitas. A primeira, indicada por B1 na Tab.6.57, representa a exergia que pode ser aproveitada pela redução da temperatura dos gases até 140°C, já a segunda (B2) representa a exergia que pode ser aproveitada pela redução da temperatura dos gases até 180°C. As somas das capacidades de geração de trabalho são de 9.503 MW e 4.091 MW, para 140°C e 180 °C respectivamente. Essa exergia pode ser utilizada para pré-aquecimento de diversas correntes como ar de combustão, água de alimentação, pré-aquecimento das cargas das unidades de processo, em ORCs, ou mesmo para resfriamento em *chillers* por absorção como discutido anteriormente.

7. ANÁLISE EXERGOECONÔMICA E ALOCAÇÃO DE CO₂ NO REFINO DE PETRÓLEO

Para execução da análise exergoeconômica, bem como para a alocação das emissões de CO₂, todos os fluxos exergéticos que cruzam os volumes de controles das unidades analisadas precisam ser considerados, inclusive os fluxos de resíduos e os de utilidades. Estes fluxos são mostrados na planta síntese desenvolvida, Fig.6.3. A planta de utilidades é mostrada na Fig.6.3 como "caixa preta" somente para simplificar a representação, pois a planta de utilidades considerada na análise exergoeconômica foi descrita anteriormente e é ilustrada Fig.6.18. As tabelas apresentadas no capítulo 6 descrevem as propriedades de todas as correntes que cruzam cada volume de controle.

Os custos exergéticos e as emissões de CO₂ para geração dos produtos da refinaria são obtidos pela resolução simultânea do sistema de equações lineares, que reparte a exergia consumida e o CO₂ emitido em cada forno, caldeira ou turbina do processo de refino, entre os fluxos presentes na Fig.6.3 e Fig.6.18. Tanto os custos exergéticos como as emissões representam valores médios para operação em regime permanente das unidades consideradas.

7.1. EQUACIONAMENTO EXERGOECONÔMICO DAS UNIDADES DE PROCESSO

7.1.1. Alocação de resíduos

O modelo exergoeconômico das unidades de processo leva em consideração o consumo de exergia para tratamento dos resíduos bem como a exergia presente nos subprodutos destes tratamentos. Desta maneira, tudo ocorre como se toda unidade de processo possuísse em seu volume de controle uma pequena unidade de tratamento de águas ácidas (UTAA), uma pequena unidade de recuperação de enxofre (URE), além de uma pequena torre de resfriamento para retirada do rejeito térmico, como mostrado na Fig.7.1.

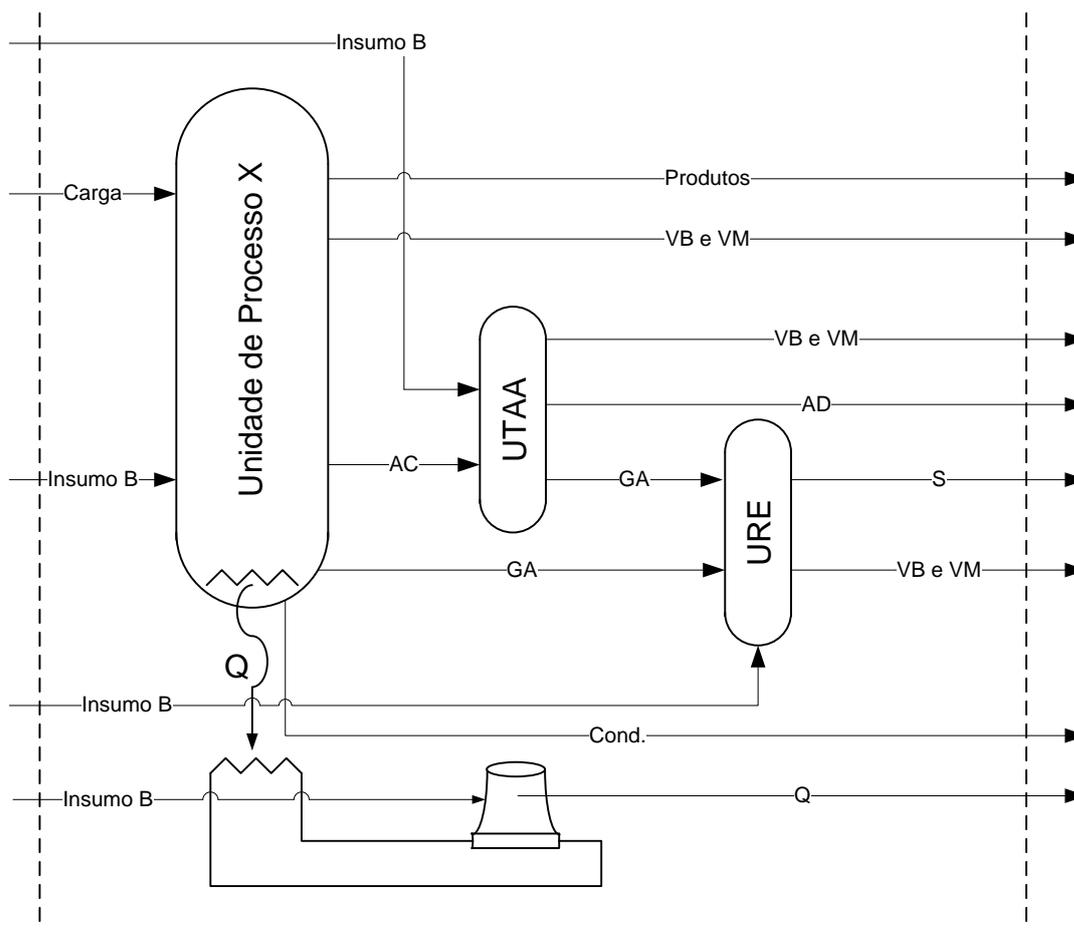


Figura 7.1 - Esquema representativo da modelagem exergoeconômica das unidades de processo.

Os critérios utilizados para distribuição da exergia produzida e consumida nas unidades de tratamento de resíduos e nas torres de resfriamento foram:

Vazão mássica de água ácida no caso da UTAA;

Vazão mássica de gás ácido no caso da URE;

Taxa de calor enviado à água de resfriamento no caso das torres de resfriamento.

Estes critérios podem ser visualizados matematicamente nas equações, (7.1), (7.2), (7.3), (7.4) e (7.5) para uma unidade de processo genérica "X" e para os diversos produtos e insumos exergéticos "i" das unidades auxiliares. A nomenclatura utilizada no subscrito, "unidade de tratamento, X", representa o insumo ou produto da unidade de tratamento em questão alocado à unidade genérica X.

$$\sum_i B_{i \text{ Insumo URE, X}} = \frac{m_{GA, X}}{m_{GA, TOTAL}} \cdot \sum_i B_{i \text{ Insumo URE, TOTAL}} \quad (7.1)$$

$$\sum_i B_{i \text{ Produto URE, X}} = \frac{m_{GA, X}}{m_{GA, TOTAL}} \cdot \sum_i B_{i \text{ Produto URE, TOTAL}} \quad (7.2)$$

$$\sum_i B_{i \text{ Insumo UTAA, X}} = \frac{m_{AC, X}}{m_{AC, TOTAL}} \cdot \sum_i B_{i \text{ Insumo UTAA, TOTAL}} \quad (7.3)$$

$$\sum_i B_{i \text{ Produto UTAA, X}} = \frac{m_{AC, X}}{m_{AC, TOTAL}} \cdot \sum_i B_{i \text{ Produto UTAA, TOTAL}} \quad (7.4)$$

$$\sum_i B_{i \text{ Insumo TORRE, X}} = \frac{Q_X}{Q_{TOTAL}} \cdot \sum_i B_{i \text{ Insumo TORRE, TOTAL}} \quad (7.5)$$

Note que a composição, pressão e temperatura da água ácida e do gás ácido produzidos são similares para todas as unidades e, portanto, a utilização da vazão mássica como critério de partição é simplesmente uma aproximação da utilização da exergia destes resíduos. A repartição dos custos exergéticos referentes às torres de resfriamento (potência mecânica e elétrica consumidas pelas bombas e ventiladores e exergia química da água de reposição) foi feita utilizando o calor enviado à água de resfriamento, uma vez que há um limite máximo para a temperatura da água do circuito de resfriamento. A manutenção de uma temperatura máxima para água de resfriamento implica uma absorção de exergia/calor pela mesma a uma temperatura aproximadamente constante, variação de 30°C a 40°C, indicando que a razão entre o calor enviado ao circuito de resfriamento por uma unidade de processo e o calor total enviado a este circuito é também uma simplificação da razão entre a exergia absorvida pela água de resfriamento em um dado processo e a exergia total absorvida por esta água.

7.1.2. Unidades de processo

A Fig.7.3 indica a unidade de processo genérica "X" usada para elaboração das equações de custo. O custo exergético unitário (kJ/kJ) dos produtos da unidade genérica é calculado de acordo com a Eq.(7.6).

$$\begin{aligned}
 & \sum_i (c_{i \text{ Produto X}} \cdot B_{i \text{ Produto X}}) + \sum_i (c_{i \text{ Produto URE, X}} \cdot B_{i \text{ Produto URE, X}}) + \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Produto UTAA, X}} \cdot B_{i \text{ Produto UTAA, X}}) = \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Carga X}} \cdot B_{i \text{ Carga X}}) + \sum_i (c_{i \text{ Insumo X}} \cdot B_{i \text{ Insumo X}}) - c_{\text{Cond}} \cdot B_{\text{Cond}} + \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Insumo UTAA, X}} \cdot B_{i \text{ Insumo UTAA, X}}) + \sum_i (c_{i \text{ Insumo URE, X}} \cdot B_{i \text{ Insumo URE, X}}) + \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Insumo TORRE, X}} \cdot B_{i \text{ Insumo TORRE, X}})
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

Há mais incógnitas que variáveis na Eq.(7.6) sendo necessária a formulação de equações auxiliares para determinação do sistema de equações. A primeira suposição feita para elaboração de tais equações auxiliares é de que todos os "i" produtos da unidade genérica possuem o mesmo custo exergético unitário. O vapor de média e baixa pressão produzidos na unidade genérica "X" são considerados como produtos, pois na maioria dos casos este vapor é gerado para manutenção da temperatura de processo constante quando ocorrem reações exotérmicas.

Foi considerado também que os produtos da unidade genérica "X" possuem o mesmo custo exergético unitário dos produtos das unidades de tratamento que a atendem, ver Eq.(7.7) e Eq.(7.8). Tudo se passa como se toda unidade de processo possuísse as unidades de tratamento de rejeito necessárias dentro do seu volume de controle.

$$c_{i \text{ Produto X}} = c_{i \text{ Produto UTAA, X}} \tag{7.7}$$

$$c_{i \text{ Produto X}} = c_{i \text{ Produto URE, X}} \tag{7.8}$$

O retorno de condensado para a planta de utilidades pode ser considerado um produto da unidade genérica de processo, pois pode ser formado por correntes que entraram na unidade como água líquida, virariam vapor dentro da unidade, trocaram calor dentro da unidade, e retornaram à planta de utilidades como condensado. Normalmente a temperatura do condensado que retorna à planta de utilidades é de 95 °C.

Caso o condensado seja formado por correntes de vapor que tranfiram calor, se condensam e retornam à planta de utilidades, o custo do condensado aparecerá subtraindo o lado direito da igualdade, Eq.(7.6), e seu custo exergético unitário será calculado como a média ponderada pela exergia das correntes de vapor que o originaram, Eq.(7.9).

$$\frac{c_{VM} \cdot B_{VM} + c_{VB} \cdot B_{VB}}{B_{VM} + B_{VB}} = c_{Cond} \quad (7.9)$$

7.2. EQUACIONAMENTO EXERGEOCONÔMICO DA PLANTA DE UTILIDADES

As equações apresentadas nesta seção se referem aos equipamentos presentes na planta de utilidades e são decorrentes dos critérios utilizados para formular as eficiências exergéticas dos mesmos, dadas na Tab.6.42.

7.2.1. Turbina a gás

A Eq. (7.10) é proveniente dos critérios utilizados na definição de eficiência exergética para as turbinas a gás (TG) da planta de utilidades. Já o critério utilizado na equação auxiliar, Eq.(7.11), tem como base o fato que as TGs fazem uso de apenas parte da exergia presente no combustível, sendo a exergia remanescente enviada às caldeiras de recuperação.

$$c_{Elétrica} \cdot W_{Elétrica} = c_{Combustível} \cdot B_{Combustível} - c_{Exaustão} \cdot B_{Exaustão} \quad (7.10)$$

$$c_{Combustível} = c_{Exaustão} \quad (7.11)$$

7.2.2. Turbinas a vapor

A Eq.(7.12), assim como nas TGs e nos demais equipamentos, é uma consequência da equação utilizada para cálculo da eficiência exergética para o equipamento. Os custos entre parênteses são provenientes da exergia gasta nas torres de resfriamento para dissipar o calor enviado pelo respectivo condensador à água de resfriamento, Eq.(7.13).

$$c_{Elétrica/Mecânica} \cdot W_{Elétrica/Mecânica} = c_{Vapor} \cdot B_{Vapor} - c_{Extração} \cdot B_{Extração} - c_{Condensado} \cdot B_{Condensado} + x \cdot (c_{MakeUpTorre} \cdot B_{MakeUpTorre} + c_{ElétricaTorre} \cdot W_{ElétricaTorre} + c_{MecânicaTorre} \cdot W_{MecânicaTorre}) \quad (7.12)$$

$$x = \frac{Q_{TV}}{Q_{TOTAL}} \quad (7.13)$$

O critério utilizado para as equações auxiliares, Eq.(7.14) e Eq.(7.15), foi o mesmo utilizado para definição do custo dos gases de exaustão nas TGs, critério da extração.

$$c_{Vapor} = c_{Extração} \quad (7.14)$$

$$c_{Vapor} = c_{Condensado} \quad (7.15)$$

A alocação do condensador à respectiva turbina a vapor, e o tratamento destes componentes como um único componente foi sugerido em (LAZZARETTO e TSATSARONIS, 2006).

7.2.3. Geradores de vapor

Os geradores de vapor (GV) presentes na planta de utilidades queimam gás combustível em conjunto com óleo combustível (três geradores), gás combustível em conjunto com gás CO (dois geradores) e gás combustível em conjunto com os gases de exaustão das TGs (dois geradores). A Eq.(7.16) reflete a equação utilizada para cálculo da eficiência exergética nos GVs.

$$c_{Vapor} \cdot B_{Vapor} - c_{Água} \cdot B_{Água} = c_{Combustível_1} \cdot B_{Combustível_1} + c_{Combustível_2} \cdot B_{Combustível_2} \quad (7.16)$$

7.2.4. Bombas

A Eq.(7.17) é uma decorrência direta da equação de eficiência exergética e o critério utilizado na equação auxiliar Eq.(7.18) foi o critério da extração. Note que as bombas referidas podem ser movimentadas por uma turbina a vapor ou por um motor elétrico. Como um único ícone representa diversas bombas é possível consumir ambos, vapor e eletricidade ao mesmo tempo.

$$\sum (c_{Água_sai} \cdot B_{Água_sai}) - \sum (c_{Água_entra} \cdot B_{Água_entra}) = \sum (c_{Elétrica} \cdot W_{Elétrica}) + \sum (c_{Vapor} \cdot B_{Vapor}) - \sum (c_{Vapor_ContraPressão} \cdot B_{Vapor_ContraPressão}) \quad (7.17)$$

$$c_{Vapor_ContraPressão} = c_{Vapor} \quad (7.18)$$

7.2.5. Trocadores de calor

A função dos trocadores de calor presentes na planta de utilidades é o pré-aquecimento da água de alimentação dos geradores de vapor, Eq.(7.19). Desta forma, a equação auxiliar utilizada, Eq.(7.20), considera que o fluido quente fornece exergia ao fluido frio e a exergia remanescente no fluido quente possui o mesmo custo exergético unitário da exergia inicial deste fluxo.

$$c_{ÁguaFria_sai} \cdot B_{ÁguaFria_sai} - c_{ÁguaFria_entra} \cdot B_{ÁguaFria_entra} = c_{ÁguaQuente_entra} \cdot B_{ÁguaQuente_entra} - c_{ÁguaQuente_sai} \cdot B_{ÁguaQuente_sai} \quad (7.19)$$

$$C_{\text{ÁguaQuente_entra}} = C_{\text{ÁguaQuente_sai}} \quad (7.20)$$

7.2.6. Compressores de ar

A Eq.(7.21) indica a distribuição de custos exergéticos nos compressores. O ar que entra no compressor de ar é o ar atmosférico e, portanto, possui exergia/custo exergético unitário igual à zero, Eq.(7.22). Já o vapor utilizado, mantém seu custo exergético unitário até a contrapressão das turbinas que movimentam os compressores, Eq.(7.23).

$$\begin{aligned} \sum (c_{Ar_sai} \cdot B_{Ar_sai}) - \sum (c_{Ar_entra} \cdot B_{Ar_entra}) = \\ \sum (c_{Vapor_entra} \cdot B_{Vapor_entra}) - \sum (c_{Vapor_sai} \cdot B_{Vapor_sai}) + \sum (c_{Elétrica} \cdot W_{Elétrica}) \end{aligned} \quad (7.21)$$

$$c_{Ar_entra} = 0 \quad (7.22)$$

$$c_{Vapor_entra} = c_{Vapor_sai} \quad (7.23)$$

7.2.7. Desaeradores

Os desaeradores misturam diversos fluxos:

Condensado, proveniente dos condensadores;

Condensado, retornando das unidades de processo;

Vapor de baixa pressão, utilizado para desaerar a água de alimentação dos geradores de vapor.

Portanto o custo da água desaerada é igual ao somatório dos custos dos fluxos misturados, Eq.(7.24).

$$c_{sai} \cdot B_{sai} = \sum (c_{entra} \cdot B_{entra}) \quad (7.24)$$

7.2.8. Válvulas

As válvulas utilizam vapor a uma pressão elevada para produzir vapor a uma pressão inferior. Desta forma, o custo exergético unitário do vapor produzido pela válvula é superior ao custo exergético unitário do vapor utilizado pela mesma, Eq.(7.25).

$$c_{sai} \cdot B_{sai} = c_{entra} \cdot B_{entra} \quad (7.25)$$

7.2.9. Unidade de tratamento de água

O custo exergético unitário da água produzida pela estação de tratamento de água é alto. Isto é decorrência da baixa exergia transferida à água tratada durante o processo, visto que o objetivo do processo é remover contaminantes da água e não aumentar sua exergia, ver Eq.(7.26).

$$\sum (c_{\text{Água_sai}} \cdot B_{\text{Água_sai}}) = c_{\text{Água_entra}} \cdot B_{\text{Água_entra}} + c_{\text{Elétrica}} \cdot W_{\text{Elétrica}} \quad (7.26)$$

7.3. RESULTADOS DA ANÁLISE EXERGOECONÔMICA

A resolução simultânea das equações lineares que definem os insumos e produtos de cada unidade de processo e de cada equipamento da planta de utilidades torna possível a determinação do custo exergético unitário de todas as correntes do processo de refino analisado. O programa utilizado para resolução destas equações foi o EES (*Engineering Equation Solver*) versão profissional-V8 (KLEIN, 2012).

7.3.1. Correntes de utilidades

Os custos exergéticos unitários das correntes de utilidades são apresentados na Fig.7.2. Note que o inverso do custo exergético unitário é a eficiência exergética do processo de produção de uma determinada corrente. O custo exergético unitário da energia elétrica (EE) é de 3,09kJ/kJ, o que indica uma eficiência exergética média de produção de energia elétrica de 32%, levando em consideração todas as interações de exergéticas do processo, como desaeração, pré-aquecimento, tratamento de água, etc.

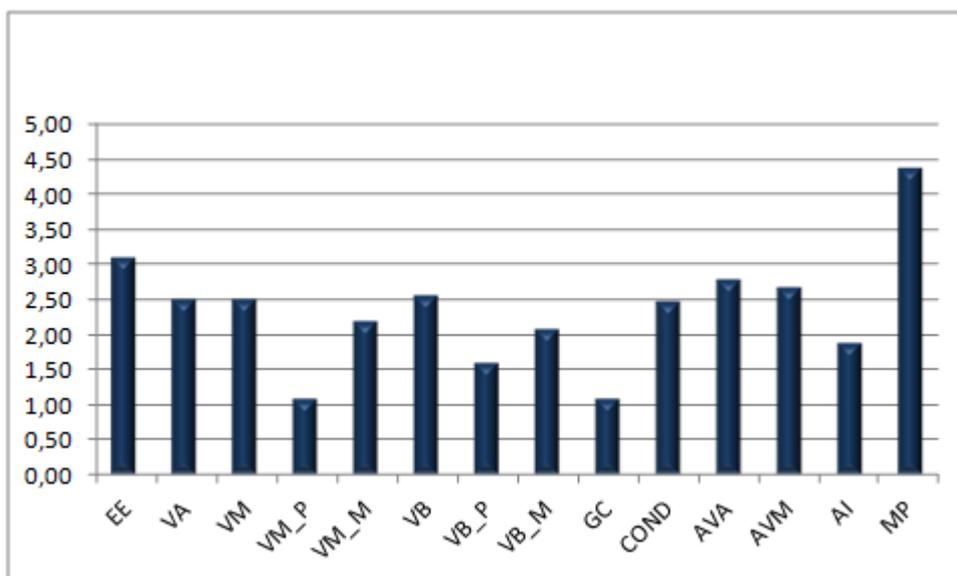


Figura 7.2 - Custos exergeticos (kJ/kJ) unitários das correntes de utilidades.

Para o vapor de alta pressão (VA) o custo exergetico unitário é de 2,5 kJ/kJ, o que indica uma eficiência exergetica de 40% para produção do mesmo. O vapor de média e de baixa pressão são produzidos pela planta de utilidades (VM e VB) e pelos processos (VM_P e VB_P), sendo o custo médio destas correntes (VM_M e VB_M) também calculado. Os custos do vapor de alta, média e baixa pressão produzidos pela planta de utilidades são muito próximos, visto que a única diferença no processo de produção entre os mesmos é a passagem por válvulas, uma vez que a passagem por turbinas de contrapressão não altera o custo exergetico unitário, pois o método da extração foi utilizado. O alto custo exergetico unitário da potência mecânica (MP) indica ineficiências no processo de produção desta utilidade, uma vez que o custo esperado para esta utilidade era próximo ao custo da energia elétrica. Os custos da água de alta e média pressão e a água industrial (AVA, AVM e AI) também são indicados e são função do processo de tratamento de água, desaeração e bombeamento.

7.3.2. Produtos do refino

Os custos exergeticos unitários obtidos para as correntes que deixam as unidades da refinaria podem ser vistos na Fig.7.3. Esta figura mostra a agregação de custo à medida que a corrente passa por um maior número de processos de transformação. As correntes que deixam a destilação possuem um custo de 1,02 kJ/kJ. Já as correntes que deixam o coqueamento retardado e, conseqüentemente, passaram pela destilação e pelo coqueamento, visto que a carga do coqueamento é o resíduo de vácuo, possuem um custo de 1,06 kJ/kJ. Os produtos do

FCC passaram necessariamente pelo FCC e pela destilação, sendo que parte das correntes que formam este produto passou também pelo coqueamento retardado (3 processos), portanto, os produtos do FCC possuem um maior custo exergético, 1,07 kJ/kJ. As correntes que possuem maior custo exergético unitário são as formadas no HDT, 1,10 kJ/kJ, pois este processo tem como carga correntes formadas pela DE, CQ e FCC que são processadas novamente no HDT, sendo o HDT responsável exclusivo pelos custos exergéticos da unidade de geração de hidrogênio.

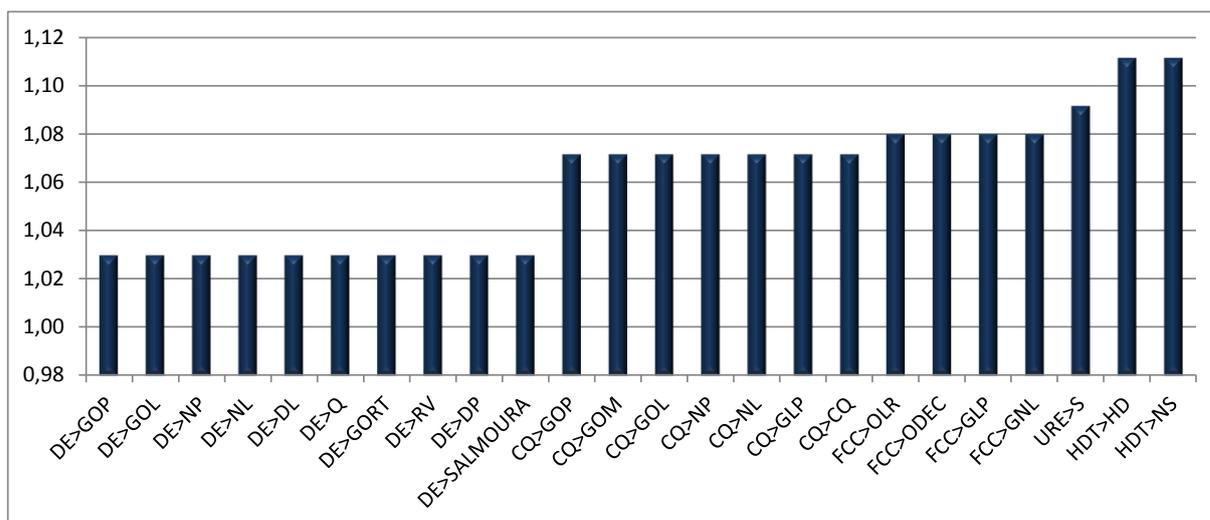


Figura 7.3 - Custos exergéticos unitários (kJ/kJ) das correntes de combustíveis produzidas.

Assim como nos produtos da planta de utilidades, o inverso do custo exergético unitário é a eficiência exergética de obtenção de uma determinada corrente, levando em consideração todas as trocas de exergia, consumo de utilidades, consumo de combustíveis, utilização de unidades de tratamento de rejeito (UTAA e URE), etc.

A simples multiplicação do custo exergético unitário (kJ/kJ) pela exergia específica de uma determinada corrente (kJ/kg) produz um indicador de intensidade exergética (kJ/kg) que indica a quantidade de exergia necessária para obtenção de uma unidade de massa de determinada corrente, ver Fig.7.4.

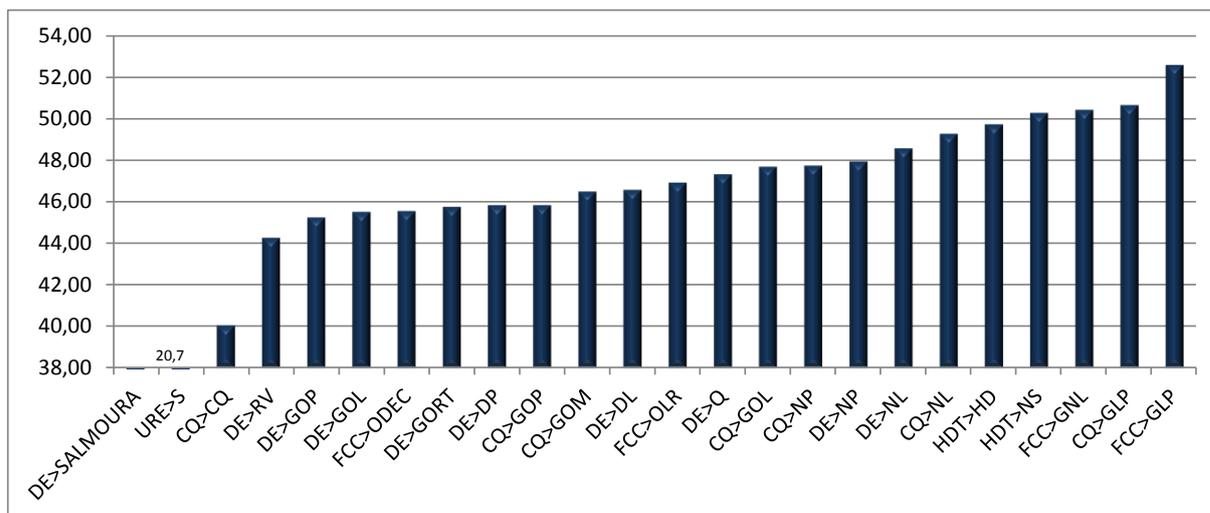


Figura 7.4 - Intensidade exergetica (MJ/kg) das correntes produzidas.

A Fig. 7.4, revela que os produtos com menor intensidade exergetica são produtos de baixo valor, muitas vezes considerados como resíduos, salmoura e enxofre. Em sequência, observa-se o coque e o resíduo de vácuo, visto que o segundo é resíduo da DE e o primeiro é o resíduo do coqueamento retardado (cuja carga é o RV). As correntes de maior intensidade exergetica são correntes com alta exergia e que passam por vários processos: GLP do FCC e do coqueamento, gasolina do FCC, e diesel hidrotratado e nafta selvagem do HDT. Um fluxo interno da refinaria que algumas vezes é também vendido é o hidrogênio, cuja intensidade exergetica calculada para esta corrente é de 175 MJ/kg.

A Fig.7.5 mostra uma comparação entre o custo exergetico unitário e a intensidade exergetica das correntes produzidas. O custo exergetico é função dos processos pelos quais as correntes passaram até se tornarem produtos finais e é igual para todos os produtos de um determinado processo. Já a intensidade exergetica é função também da quantidade de exergia da determinada corrente, sendo as correntes com maior exergia e mais "tratadas" possuidoras dos maiores valores de intensidade exergetica.

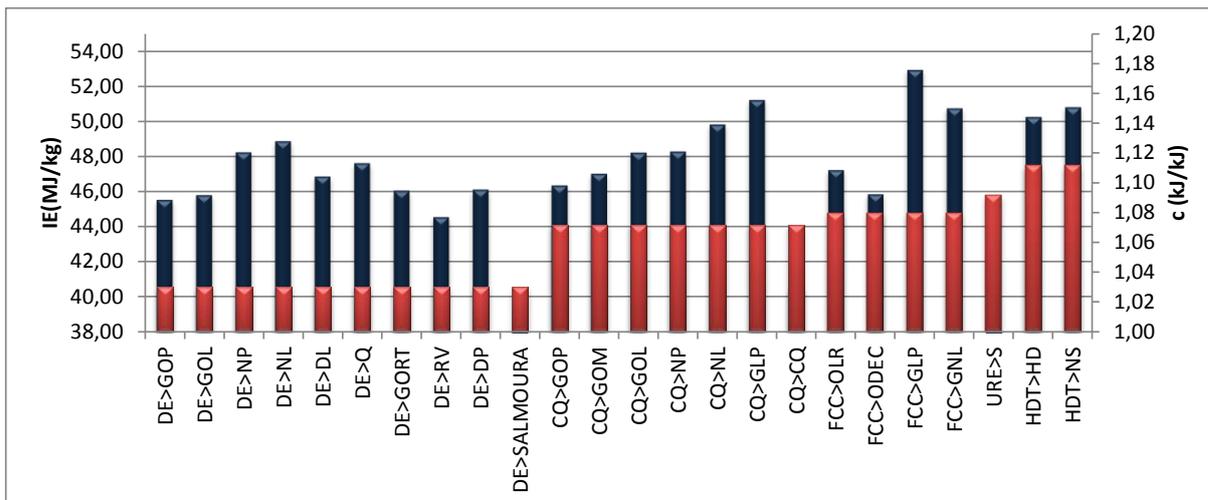


Figura 7.5 - Intensidade exergética (azul) e custo exergético unitário (vermelho) das correntes produzidas.

O custo exergético unitário dos produtos das unidades de processo depende do custo do gás natural e do petróleo que entram na refinaria, $C_{PRODUTO} = f(c_{GN}, c_{PET})$. Na abordagem anterior o custo exergético unitário destes insumos foi considerado 1. Porém, quando se pretende incluir os processos a montante da refinaria na análise (separação primária, transporte, etc.), o custo exergético dos insumos da refinaria (c_{GN}, c_{PET}) deve ser calculado usando os processos que antecedem o refino. A fim de facilitar análises futuras, a Eq.(7.27) foi desenvolvida para calcular o custo dos produtos de cada unidade de refino em função dos custos do petróleo e do gás natural. A faixa de aplicação desta equação é, para petróleo entre 1 e 1,015 ($1 < c_{PET} < 1,015$), e para o gás natural entre 1 e 1,1 ($1 < c_{GN} < 1,1$).

$$\begin{aligned}
 c_{PRODUTO} = & k_1 + k_2 \cdot c_{PET} + k_3 \cdot c_{PET}^2 + k_4 \cdot c_{GN} + k_5 \cdot c_{GN}^2 + \\
 & k_6 \cdot c_{PET} \cdot c_{GN} + k_7 \cdot c_{PET}^2 \cdot c_{GN} + k_8 \cdot c_{GN}^2 \cdot c_{PET} + k_9 \cdot c_{GN}^2 \cdot c_{PET}^2
 \end{aligned}
 \quad (7.27)$$

A Tab.7.1 informa as constantes "k" que devem ser utilizadas para cada unidade de processo. É importante observar que vários combustíveis são produzidos por mais de uma unidade de processo, ou seja, para o cálculo do custo exergético unitário de um dado combustível deve-se fazer uma ponderação dos custos dos produtos das unidades de processo que o produzem, ver Tab.7.2.

Tabela 7.1 - Coeficientes para cálculo do custos exeréticos em função do custo do petróleo e gás natural.

k	FCC	CQ	URE	HDT	DE
k1	-138,5170669035	159,2511540724	-79,6489743043	-172,0792665101	93,4408224443
k2	277,1217384537	-316,5242170149	160,0094358621	344,2246250327	-185,4621193111
k3	-137,5335270977	158,3387787190	-79,2975242768	-171,0819872849	93,0457673498
k4	259,7677458129	-295,4501400978	149,2934096987	321,1791886964	-175,6818364227
k5	-121,8050679126	137,0634057656	-69,9537154793	-149,8654457261	82,5857955170
k6	-517,6915483685	589,2215033301	-297,8858086854	-640,4221541651	350,6167421779
k7	257,9236465119	-293,7706390429	148,6122438759	319,2807346530	-174,9364374770
k8	242,7506145379	-273,3586239719	139,5982610367	298,8663387836	-164,8217076694
k9	-120,9442610343	136,2930072405	-69,6441507277	-148,9998144795	82,2356843912

Tabela 7.2 - Produção de combustível por unidade de processo.

Combustível	DE(kg/s)	DE %	CQ(kg/s)	CQ %	FCC(kg/s)	FCC %	TOTAL(kg/s)
GOL	3,28	20,71%	12,56	79,29%	0,00	0,00%	15,84
GOM	0,00	0,00%	17,06	100,00%	0,00	0,00%	17,06
GOP	44,59	78,88%	11,94	21,12%	0,00	0,00%	56,53
NP	12,43	82,70%	2,60	17,30%	0,00	0,00%	15,03
NL	20,82	75,74%	6,67	24,26%	0,00	0,00%	27,49
GLP	1,21	10,87%	2,16	19,41%	7,76	69,72%	11,13
OLR	0,00	0,00%	0,00	0,00%	7,09	100,00%	7,09
ODEC	0,00	0,00%	0,00	0,00%	7,76	100,00%	7,76
DL	66,18	100,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	66,18
DP	22,28	100,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	22,28

Note que é possível ainda agregar as correntes de gasóleo leve, médio e pesado; nafta leve e pesada; óleo leve de reciclo, óleo decantado, diesel leve e pesado para compor os grupos, gasóleo, nafta e diesel, como na Tab.7.3.

Tabela 7.3 - Produção de combustível por unidade de processo (agregado).

Combustível	DE(kg/s)	DE %	CQ(kg/s)	CQ %	FCC(kg/s)	FCC %	TOTAL(kg/s)
Gasóleo	47,87	53,53%	41,56	46,47%	0,00	0,00%	89,43
Nafta	33,25	78,20%	9,27	21,80%	0,00	0,00%	42,52
Diesel	88,46	85,63%	0,00	0,00%	14,85	14,37%	103,31

7.4. ALOCAÇÃO DAS EMISSÕES DE CO₂

As equações utilizadas para alocação das emissões de CO₂ são análogas às utilizadas para alocação da exergia dos combustíveis utilizados na refinaria, contendo apenas três modificações:

O custo exergético unitário é substituído pelo custo de emissão de CO₂ [gCO₂/kJ] (base exergética);

A emissão devida à queima direta de combustível, m_{CO_2} , é incluída no equacionamento e dada em [gCO₂/s] (similar ao parâmetro Z [\$/s] utilizado na análise termoeconômica para os custos monetários).

O custo de emissão de CO₂ inicial para os insumos da refinaria (gás natural e petróleo) é zero quando os processos a montante do refino (separação primária e transporte) não são considerados.

A Fig.7.6 e a Eq.(7.28) exemplificam a utilização da metodologia de alocação de CO₂ em uma unidade de processo simplificada.

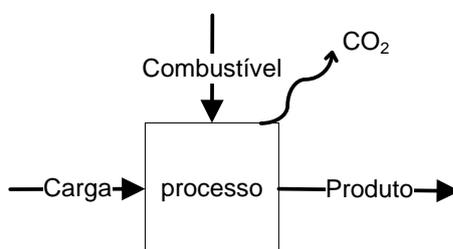


Figura 7.6 - Metodologia utilizada para alocação das emissões de CO₂.

$$c_{PRODUTO} \cdot B_{PRODUTO} = c_{CARGA} \cdot B_{CARGA} + c_{COMBUSTÍVEL} \cdot B_{COMBUSTÍVEL} + m_{CO_2} \quad (7.28)$$

Nota-se que o custo de emissão CO₂ de um produto de determinado processo depende do custo de emissão da carga do processo (que foi produto de uma unidade a montante), do custo de emissão do combustível utilizado (que também foi produto de uma unidade a montante) e das emissões devido à queima do combustível utilizado (m_{CO_2}). As equações auxiliares utilizadas para determinação do sistema de equações (quando necessárias) são as mesmas utilizadas na análise exergoeconômica.

A emissão devido à queima direta de combustível (m_{CO_2}) depende do combustível queimado. A Tab.6.1 mostra as características relativas às emissões de CO₂ dos combustíveis utilizados na refinaria. Nos processos/equipamentos onde não há combustão o equacionamento é exatamente análogo ao utilizado para o cálculo exergoeconômico e não serão repetidos nesta subseção. Observe abaixo o cálculo das emissões de CO₂ nos processos/equipamentos onde há combustão.

7.4.1. Unidades de processo

Note que as Eq.(7.29), Eq.(7.30), Eq.(7.31) e Eq.(7.32) são análogas às equações utilizadas na análise exergoeconômica, sendo o termo m_{CO_2X} [gCO₂/s], calculado pela Eq.(7.33), o único termo não usado anteriormente.

$$\begin{aligned}
 & \sum_i (c_{i \text{ Produto X}} \cdot B_{i \text{ Produto X}}) + \sum_i (c_{i \text{ Produto URE, X}} \cdot B_{i \text{ Produto URE, X}}) + \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Produto UTAA, X}} \cdot B_{i \text{ Produto UTAA, X}}) = \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Carga X}} \cdot B_{i \text{ Carga X}}) + \sum_i (c_{i \text{ Insumo X}} \cdot B_{i \text{ Insumo X}}) - c_{\text{Cond}} \cdot B_{\text{Cond}} + \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Insumo UTAA, X}} \cdot B_{i \text{ Insumo UTAA, X}}) + \sum_i (c_{i \text{ Insumo URE, X}} \cdot B_{i \text{ Insumo URE, X}}) + \\
 & \sum_i (c_{i \text{ Insumo TORRE, X}} \cdot B_{i \text{ Insumo TORRE, X}}) + m_{CO_2X}
 \end{aligned} \tag{7.29}$$

$$c_{i \text{ Produto X}} = c_{i \text{ Produto UTAA, X}} \tag{7.30}$$

$$c_{i \text{ Produto X}} = c_{i \text{ Produto URE, X}} \tag{7.31}$$

$$\frac{c_{VM} \cdot B_{VM} + c_{VB} \cdot B_{VB}}{B_{VM} + B_{VB}} = c_{Cond} \quad (7.32)$$

Na Eq.(7.33) MM representa a massa molecular da substância e $\%C_{Combustível}$ representa a fração mássica de carbono no combustível queimado.

$$m_{CO2_X} = \frac{m_{Combustível} \cdot \%C_{Combustível} \cdot MM_{CO2}}{MM_C} \cdot 1000 \quad (7.33)$$

Note que ocorre combustão na unidade auxiliar de recuperação de enxofre (URE). Estas emissões são alocadas para as unidades que produzem o gás ácido queimado no incinerador da URE, usando as vazões mássicas (como aproximação às taxas de exergia) de gás ácido produzido para distribuição dos custos de emissão de CO_2 .

7.4.2. Turbinas a gás

As emissões devido à queima de combustível nas turbinas a gás são repartidas, usando a exergia como fator de ponderação, entre a turbina a gás e a respectiva caldeira de recuperação, Eq.(7.36). As Eq.(7.34) e Eq.(7.35) são análogas às utilizadas na análise exergoeconômica.

$$c_{Elétrica} \cdot W_{Elétrica} = c_{Combustível} \cdot B_{Combustível} - c_{Exaustão} \cdot B_{Exaustão} + m_{CO2_TG} \quad (7.34)$$

$$c_{Combustível} = c_{Exaustão} \quad (7.35)$$

$$m_{CO2_TG} = \frac{m_{Combustível} \cdot \%C_{Combustível} \cdot MM_{CO2}}{MM_C} \cdot 1000 \cdot \left(\frac{B_{Combustível} - B_{Exaustão}}{B_{Combustível}} \right) \quad (7.36)$$

7.4.3. Geradores de vapor

Caso o gerador de vapor seja uma caldeira de recuperação parte das emissões da turbina a gás serão alocadas a este equipamento, Eq.(7.39). Caso o gerador de vapor seja um dos geradores de vapor que utilizam dois combustíveis, as emissões serão calculadas de acordo com a Eq.(7.38). Note mais uma vez a analogia à análise exergoeconômica na Eq.(7.37).

$$c_{Vapor} \cdot B_{Vapor} - c_{Água} \cdot B_{Água} = c_{Combustível_1} \cdot B_{Combustível_1} + c_{Combustível_2} \cdot B_{Combustível_2} + m_{CO2_GV} \quad (7.37)$$

$$m_{CO2_GV} = \frac{(m_{Combustível1} \cdot \%C_{Combustível1} + m_{Combustível2} \cdot \%C_{Combustível2}) \cdot MM_{CO2}}{MM_C} \cdot 1000 \quad (7.38)$$

$$m_{CO2_GV} = \frac{m_{Combustível} \cdot \%C_{Combustível} \cdot MM_{CO2}}{MM_C} \cdot 1000 + m_{CO2_TG} \cdot \left[1 - \left(\frac{B_{Combustível} - B_{Exaustão}}{B_{Combustível}} \right) \right] \quad (7.39)$$

Uma ressalva é feita em relação ao gás CO, proveniente da oxidação parcial do coque que adere ao catalisador do FCC, e que é queimado posteriormente em uma caldeira de recuperação na planta de utilidades. A emissão de CO₂ relativa a este gás foi distribuída para a caldeira de CO e para o FCC usando a exergia fornecida ao FCC ($B_{COQUE} - B_{GÁS\ CO}$) e a exergia fornecida à caldeira de recuperação ($B_{GÁS\ CO}$) para ponderação.

7.4.4. Resultados

A Fig.7.7 indica que o FCC é o processo cujos produtos apresentam maior emissão de CO₂ para serem produzidos. Isto ocorre, pois esse processo é responsável por aproximadamente 97% do CO₂ emitido pelo gás CO. Os produtos da URE também necessitam de grande emissão de CO₂ para serem produzidos visto que o processo de recuperação de enxofre consiste basicamente na queima parcial do gás ácido e posterior recuperação do enxofre elementar formado, ver composição do gás ácido na Tab.7.4. Os produtos da destilação combinada são os que requisitam menos emissões de CO₂ para serem produzidos, pois este processo utiliza queima direta de GC somente. O GC é o combustível da refinaria que possui melhor relação gCO₂/kJ, ver Tab. 6.1.

Assim como no caso do custo exergético unitário, para levar em consideração os processos anteriores ao processo de refino, os custos de emissão de CO₂ do petróleo e do gás natural precisam ser contabilizados nos processos a montante. Para facilitar o cálculo para custos de CO₂ entre 0 e 0,001 para o petróleo, ($0 < c_{PET} < 0,001$) e 0 e 0,005 para o gás natural ($0 < c_{GN} < 0,005$) a Tab. 7.5 foi criada permitindo o uso da Eq.(7.27) para calcular o custo de emissão de CO₂ dos produtos dos diversos processos da refinaria.

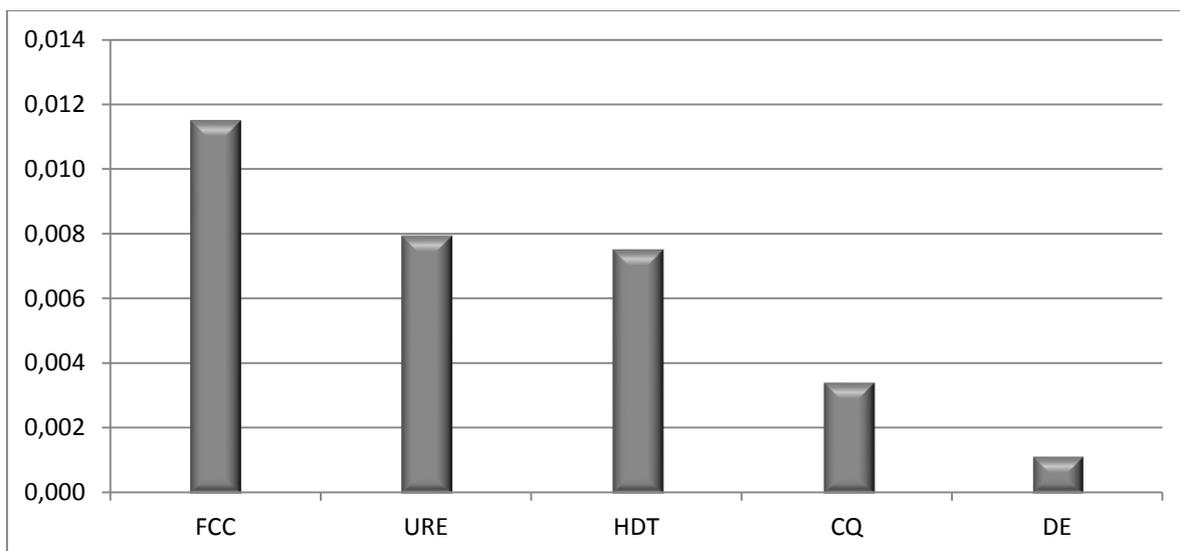


Figura 7.7 - Custo (CO₂/kJ) de produto de cada unidade de processo.

Tabela 7.4 - Composição molecular do gás ácido queimado na URE.

Molécula	% molar
CH ₄	0,16%
C ₂ H ₆	0,22%
C ₃ H ₈	0,54%
i-C ₄ H ₁₀	0,16%
n-C ₄ H ₁₀	0,00%
i-C ₅ H ₁₂	0,05%
n-C ₅ H ₁₂	0,00%
N ₂	0,00%
CO ₂	17,40%
C ₂ H ₄	0,00%
C ₃ H ₆	0,00%
H ₂ S	74,96%
CO	0,01%
H ₂	0,00%
O ₂	0,00%
H ₂ O	6,49%

Tabela 7.5 - Coeficientes para cálculo do custo de emissão de CO₂ em função do custo do petróleo e gás natural.

k	FCC	CQ	URE	HDT	DE
k1	0,0115280000	0,0034510000	0,0079820000	0,0075570000	0,0011490000
k2	0,9899360465	1,1648375284	0,9741992048	1,1302655078	1,0268762168
k3	421,1367053042	-710,4648440392	787,6886362385	-390,2554033979	364,5906070046
k4	0,0069087865	-0,0101777747	0,0273310003	0,0357321372	-0,0004403004
k5	-1,0455958180	2,0045894295	-2,3521319215	0,9762779069	-1,1658793988
k6	23,9443764428	-18,8233904821	4,2900212770	-21,4203271201	-25,3508202646
k7	-254150,7501635120	426979,2599410140	-468329,9241243720	236189,5412497770	-215929,3731707530
k8	-3360,6617979315	942,1337561285	2325,3292148657	3361,1546960787	6260,9567153155
k9	41497369,8406426000	-68758608,6032981000	74608899,0029597000	-38839005,7698116000	34093217,9952125000

Note que para o cálculo das emissões de CO₂ necessárias à produção de um dado combustível, é necessário ponderar as emissões das diversas unidades que produzem o combustível em questão, usando as Tab.7.2 e Tab.7.3, assim como indicado para o custo exergético unitário.

8. ANÁLISE EXERGÉTICA, DE RENOVABILIDADE E DE EMISSÃO DE CO₂ PARA COMBUSTÍVEIS

Para uma efetiva comparação entre os combustíveis derivados de petróleo e os demais combustíveis utilizados no Brasil, o custo exergético unitário foi utilizado com a finalidade de colocar os variados insumos energéticos, dos diversos processos, em uma base comum e racional do ponto de vista da Termodinâmica. Este custo exergético foi ainda dividido em custo exergético de origem renovável (c_R), de origem não renovável (c_{NR}) e total (c_T) com intenção de indicar a renovabilidade dos processos analisados. Além dos custos exergéticos descritos, os custos de emissões de CO₂ (c_{CO_2}) também foram calculados. Sempre que mais de um produto for gerado em um processo, os custos dos insumos serão distribuídos usando dados de avaliações exergoeconômicas, de forma que o benefício do sistema de coprodução seja dividido para todos seus produtos.

Percebe-se que há uma grande interação entre as rotas de produção de combustíveis e energia elétrica visto que energia elétrica é utilizada em muitos destes processos. O mesmo ocorre com os combustíveis derivados de petróleo, diesel e gás natural. A Fig. 8.1 indica as rotas e as interligações analisadas e consideradas representativas do cenário nacional.

É importante notar que, devido às interações cíclicas os efeitos das tecnologias de geração de eletricidade são considerados. Embora a eletricidade e a exergia dos combustíveis estejam em uma base termodinâmica comum, há ainda o fator da tecnologia de conversão (fator tecnológico), que é levado em consideração devido à inclusão dos processos de geração de energia elétrica no sistema iterativo.

As equações de custo de cada etapa do processo, Fig. 8.2, podem ser simplificadas se todos os custos forem relativos a 1 kJ de carga processada. A Eq.(8.1) pode então ser simplificada para a Eq.(8.2), na qual " r " é a quantidade de combustível consumida em kJ (base exergética) para processamento de 1 kJ (base exergética) de carga. A Eq.(8.3) é usada para cálculo dos custos de emissão de CO₂. Neste caso, a emissão de CO₂ (m_{CO_2}) é dada em [gCO₂/kJ] de carga processada (base exergética).

O primeiro passo para comparação entre os diversos combustíveis é a elaboração das equações das rotas necessárias à produção de energia elétrica (que é usada em diversas etapas de produção dos combustíveis). A seguir, as principais considerações utilizadas em cada rota analisada são descritas.

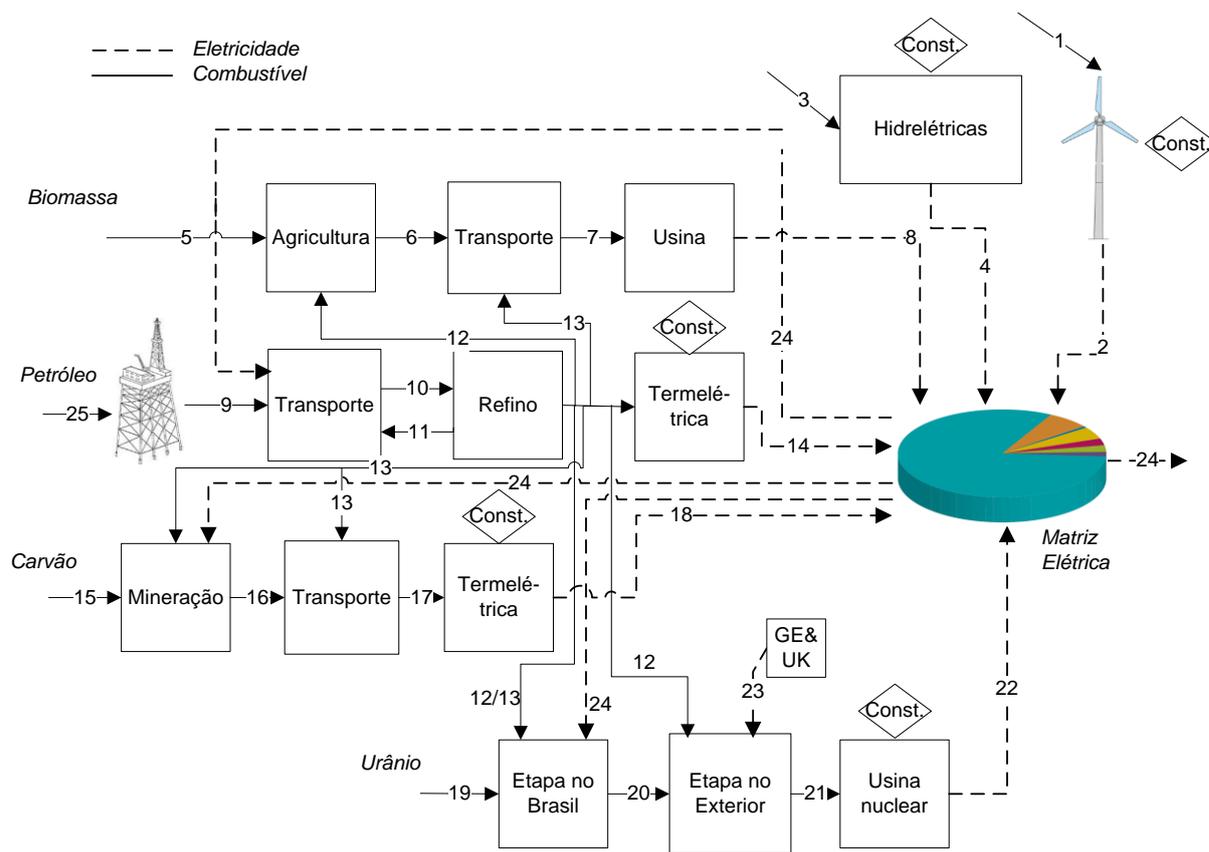


Figura 8.1 - Rotas para produção de energia elétrica.

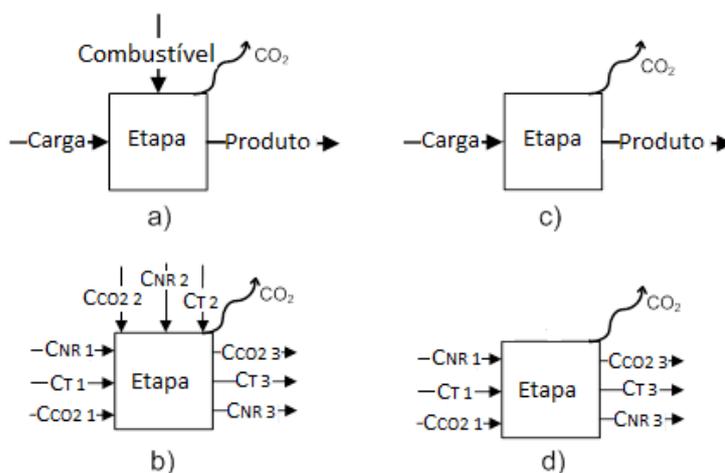


Figura 8.2 – a) Etapa de processamento b) Custos da etapa de processamento c) Etapa de geração de eletricidade d) Custos da etapa de geração de eletricidade.

$$c_{PRODUTO} = \frac{c_{CARGA} \cdot B_{CARGA} + c_{COMBUSTÍVEL} \cdot B_{COMBUSTÍVEL}}{B_{PRODUTO}} \quad (8.1)$$

$$c_{PRODUTO} = c_{CARGA} + r \cdot c_{COMBUSTÍVEL} \quad (8.2)$$

$$c_{CO2_PRODUTO} = c_{CO2_CARGA} + r \cdot c_{CO2_COMBUSTÍVEL} + m_{CO2} \quad (8.3)$$

A Eq.(8.2) é utilizada, separadamente, para os três tipos de custo (renovável, não renovável e total), enquanto a Eq.(8.3) é utilizada somente para as emissões de CO₂.

8.1. ROTA DO PETRÓLEO E GÁS

A rota de produção de combustíveis derivados de petróleo, Fig.8.3, se inicia pela produção e separação primária de óleo, gás e água. Posteriormente, o óleo é transportado para uma base em terra, via navio, e o gás via gasoduto. O processamento de gás natural em terra foi considerado negligenciável (todo tratamento necessário feito na plataforma de petróleo) e, portanto, após a chegada à base, o gás é enviado para rede de distribuição. Neste trabalho a refinaria é um grande consumidor de gás natural e o transporte via gasoduto até a mesma é considerado²⁰. O petróleo é enviado à refinaria via oleodutos consumindo, para tanto, energia elétrica da rede. Os combustíveis produzidos na refinaria são usados em outras rotas de produção de combustíveis bem como para produção de energia elétrica. Alguns combustíveis derivados de petróleo são utilizados na própria rota do petróleo e gás, como no caso do *bunker* para os navios tanque, e no caso dos gasodutos, onde o próprio gás natural é consumido.

²⁰ Embora o gás consumido na refinaria em questão seja gás boliviano, será considerado que o gás consumido é transportado da bacia de Campos-RJ até a refinaria de Paulínia-SP por gasodutos.

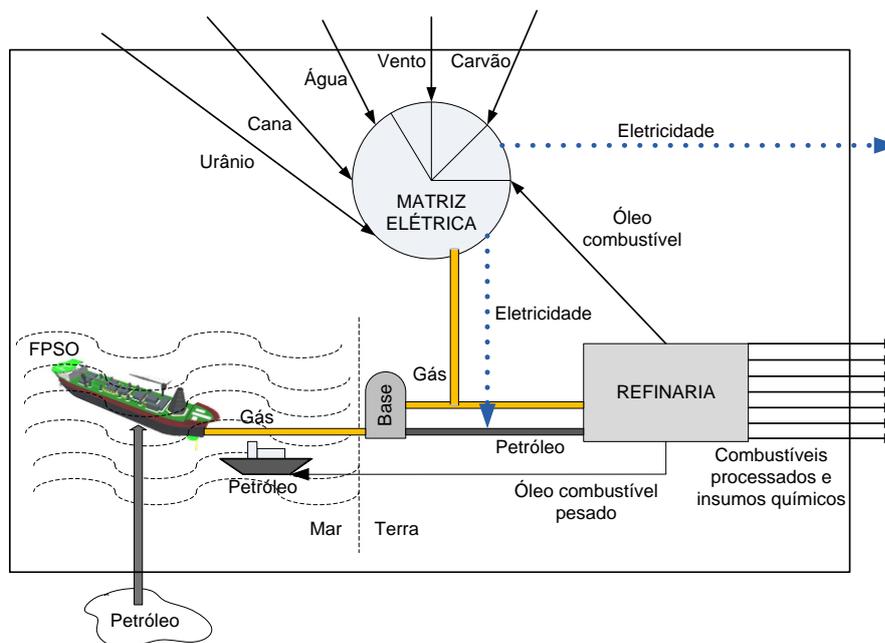


Figura 8.3 - Esquema representativo da rota de produção de combustíveis derivados do petróleo

8.1.1. Separação primária

Após as atividades de perfuração e completação, o petróleo é retirado do poço e elevado através dos *risers* para o processo de separação primária. Quando o poço de petróleo encontra-se no mar, o processo de separação primária é feito em uma plataforma *offshore*. Existem diversos tipos de plataformas: plataformas fixas, autoeleváveis (*jack-up rig*), semissubmersíveis (*semi-sub*) e os sistemas flutuantes de produção (*FPS - Floating Production Systems*) que podem também ter a função de armazenamento e descarga sendo então chamados de FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*), Fig. 8.4. Os FPSOs são em geral navios de grande porte com capacidades de produção próximas a 200.000 barris de petróleo por dia (bpd). De acordo com dados da Petrobras (2012a), 89% da produção de petróleo no Brasil é de origem *offshore*, sendo 92% deste tipo de produção proveniente da bacia de Campos - RJ, Tab.8.1.

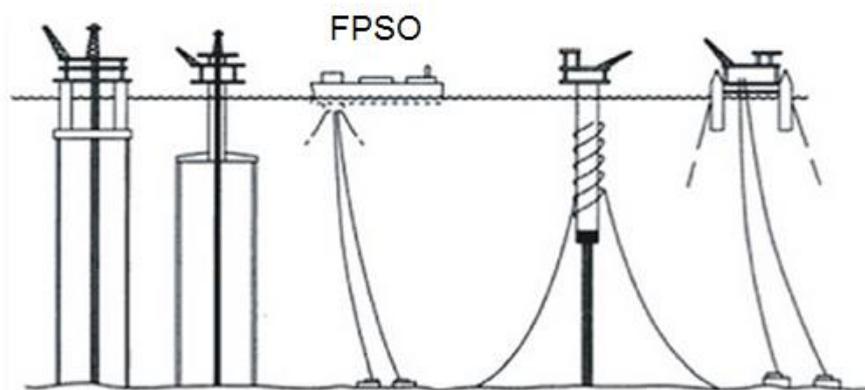


Figura 8.4 - Alguns tipos de plataformas *offshore*.

Note que pelas capacidades de produção descritas na Tab.8.1 o sistema de produção dominante na bacia de Campos, devido à profundidade dos campos, à distância da costa e flexibilidade de operação, é o FPSO.

Tabela 8.1 - FPSOs na bacia de Campos - RJ (Petrobras, 2012b).

Campo	Nome	Capacidade (bpd)
Albacora	P-31	100.000
Marlim	P-33	60.000
Marlim	P-35	130.000
Marlim	P-37	180.000
Marlim	P-47	150.000
Espadarte	ESPF	100.000
Espadarte	Cidade do Rio de Janeiro	100.000
Barracuda	P-43	150.000
Caratinga	P-48	150.000
Albacora Leste	P-50	180.000
Marlim Sul	MLS	100.000
Roncador	Brasil	90.000
Roncador	P-54	180.000

Tendo em vista a alta representatividade do sistema FPSO de produção *offshore*, o mesmo foi escolhido como objeto de análise neste trabalho. Os trabalhos de Oliveira Jr. e Hombeeck (1997) e de Nakashima, Oliveira Jr. e Caetano (2004) foram utilizados como base. No primeiro, a energia necessária à separação é proveniente da exaustão de um sistema de turbinas a gás e suplementada por uma fornalha. O óleo deixa a plataforma a uma pressão de 68,65 bar e uma temperatura de 92,7 °C enquanto o gás natural produzido deixa a planta a uma pressão de aproximadamente 174 bar e uma temperatura de 40 °C. Uma eficiência exergética global de 9,7% foi observada. Um sistema similar foi avaliado por Nakashima, Oliveira Jr. e Caetano (2004). Neste trabalho, um dos sistemas mais comuns de elevação, o gás *lift*, é comparado ao sistema de bombeamento multifásico submerso. No sistema de gás *lift* parte do gás separado é recomprimido e injetado no poço para aumentar a pressão e, conseqüentemente, a produção do mesmo. A aplicação da análise exergoeconômica a este sistema resultou em um custo exergético unitário para o óleo produzido de 1,006 kJ/kJ e para o gás produzido de 1,034 kJ/kJ quando uma eficiência de 30% é considerada para a turbina a gás e o método da extração é utilizado. O maior custo exergético unitário do gás deve-se a sua necessidade de compressão para posterior transporte por dutos até a base em terra.

Observa-se que o gás natural produzido é o único insumo energético utilizado no sistema de separação primária e considerando uma emissão de $5,65 \cdot 10^{-2} \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{GN}}$, dada na Tab.6.4, é possível obter a emissão de CO_2 para o gás natural produzido e para o petróleo produzido. Estes resultados encontram-se na Tab.8.2.

Tabela 8.2 - Resultados da etapa de processamento primário.

PRODUTO	C_{NR} (kJ/kJ)	r (kJ/kJ _{CARGA})	m_{CO_2} (gCO ₂ /kJ _{CARGA})
Óleo	1,006	0,006	$3,390 \cdot 10^{-4}$
Gás Natural	1,034	0,034	$1,921 \cdot 10^{-3}$

8.1.2. Transporte marítimo de petróleo

As reservas brasileiras de petróleo em águas profundas localizam-se em regiões remotas e, portanto, induziu-se a indústria do petróleo a investir em plataformas flutuantes como o sistema FPSO. O petróleo produzido por estes FPSOs é normalmente descarregado por navios aliviadores (*Shuttler Tanker*), Fig.8.5, pela operação de *offloading* (SILVA et al., 2011).



Figura 8.5 - FPSO (esquerda) durante operação de *offloading* (SILVA et al., 2011).

Navios tipo Suezmax²¹, com capacidade de transporte de aproximadamente 1 milhão de barris, foram escolhidos como objeto de análise neste trabalho visto que este tipo de navio tem sido o mais requisitado pela Petrobras aos estaleiros nacionais (TRANSPETRO, 2008).

²¹ A nomenclatura refere-se ao maior navio capaz de navegar pelo canal de Suez. O mesmo ocorre com outros tipos de navio: Handymax, Panamax, Aframax, etc.

Este tipo de navio possui consumo de combustível de 36 toneladas por dia quando navegando a uma velocidade de 24 km/h (13 nós; 6,7 m/s) e com uma carga de 155.000 toneladas (HARTMANN REEDEREI, 2012), valores similares foram encontrados em Man Diesel (2009). Os motores destes navios são normalmente alimentados por um óleo combustível pesado chamado de *bunker* com um comprimento de cadeia entre C12-C70 (PERRY et al., 1963). Utilizando a capacidade de carga do navio analisado (155.000 t), a velocidade (6,7m/s), a distância percorrida (800 km, distância aproximada da bacia de Campos até o Tebar em São Sebastião, ida e volta), o consumo de combustível durante o trajeto, além do requerimento de energia durante as operações de *offloading* da plataforma e do navio, o consumo exergético e as emissões de CO₂ podem ser calculadas (para maiores detalhes ver apêndice B). Os seguintes valores de consumo de exergia foram sintetizados:

- 20,75 kJ/kg_{carga} devido às operações de descarregamento da plataforma e do navio;
- 42,32 kJ/(km.t_{carga}) devido ao gasto exergético relativo ao deslocamento do navio;
- Usando os valores de 800 km e 155.000,00 t de carga obtém-se $r = 1,2189 \cdot 10^{-3}$ kJ/kJ_{carga};

Já os valores relativos às emissões de CO₂ provenientes da queima do *bunker* (87,3% de carbono em base mássica) são:

- 1,5 gCO₂/kg_{carga} devido às operações de descarregamento da plataforma e do navio;
- 3,06 gCO₂/ (km.t_{carga}) devido ao gasto exergético relativos ao deslocamento do navio;
- Usando os valores de 800 km e 155.000 t de carga obtém-se $m_{CO_2} = 8,8125 \cdot 10^{-5}$ gCO₂/kJ_{carga};

8.1.3. Transporte de petróleo por dutos

Após a transferência por navio, o petróleo é transportado via oleodutos para a refinaria. Buscando processos representativos do modelo brasileiro, o transporte do petróleo por navio foi considerado da bacia de Campos até o Tebar em São Sebastião e a partir daí o mesmo é bombeado por dois oleodutos, OSVAT e OSVAT30, conforme mostrado na Fig.8.6. As características destes oleodutos podem ser vistas na Tab.8.3.

Tabela 8.4 - Propriedades da tubulação.

Tubulação	Valor
Diâmetro, D	0,794 m (32 pol. <i>standard</i>) (assumido: OSVAT 30 < D < OSVAT)
Material	Aço carbono
Rugosidade, ϵ	3.62^{-5} m (Silva Telles, 1982)
Comprimento, L	236 km (assumido: OSVAT + OSVAT 30)
Perda de carga distribuída, hL	572,3 m (Churchill); 574,2 m (Colebrook)
Perda de carga localizada, kL	286,15 m (assumida: hL/2)
Variação de cota, Δz	590 m
Velocidade, V	1,273 m/s (Bresse)
Nº de Reynolds, Re_D	31.392
Eficiência de bombeamento, η	60% (assumida)

Tabela 8.5 - Propriedades do petróleo.

Petróleo	Valor
°API	20 (assumido)
μ	0,03 Pa.s (30 cP) (assumido)

Utilizando os valores citados, é possível calcular de forma aproximada a energia requerida no transporte dutoviário de petróleo. Estes valores foram calculados utilizando os métodos iterativos de Churchill e Colebrook para determinação do fator de atrito f e posterior cálculo da perda de carga pela equação de Darcy-Weisbach. Para maiores detalhes consultar o apêndice C. O consumo energético e o exergético são iguais visto que as estações de bombeamento são alimentadas por energia elétrica proveniente da rede local:

- $100,3 \text{ kJ}_{\text{elétricos}}/(\text{km} \cdot t_{\text{carga}})$
- Utilizando 236 km obtém-se $r = 5,283 \cdot 10^{-4} \text{ kJ}_{\text{elétricos}}/\text{kJ}_{\text{carga}}$;

Não há emissão direta de CO_2 neste processo, uma vez que apenas energia elétrica foi utilizada como insumo exergético. É interessante notar que o consumo exergético por km por tonelada de carga transportada é bem menor pelo modal marítimo (navio) que pelo dutoviário. Isso vai ao encontro da estratégia utilizada para transportar o petróleo via navio até o ponto mais próximo ao refino e só então usar os oleodutos.

8.1.4. Transporte de gás por dutos

No caso nacional, o gás natural produzido na bacia de Campos-RJ é transportado por diversos dutos até o litoral, conforme indicado pelo Mapa Transpetro (TRANSPETRO, 2012). Esta mesma estratégia está sendo adotada no pré-sal do Espírito Santo, visto o gasoduto Lula-Mexilhão e Mexilhão-UTGCA (Unidade de tratamento de gás de Caraguatatuba) que entrou em operação em setembro de 2011.

O cálculo da energia necessária ao transporte do gás natural por gasodutos se baseou na análise de um perfil de elevação típico deste tipo de transporte, Fig.8.7. Este perfil de elevação mostra 10 unidades de compressão em 1258 km de distância. Este é o trecho correspondente à parte norte do GASBOL e está situado entre as cidades de Corumbá e Campinas.

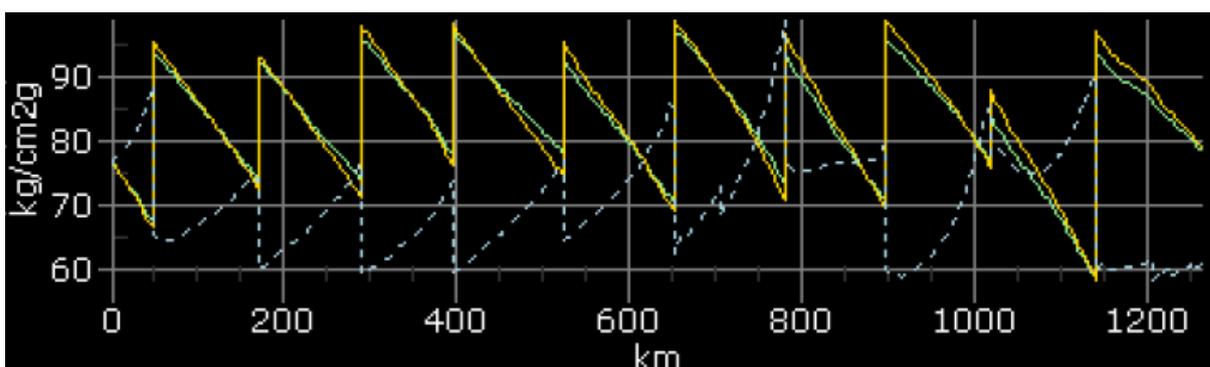


Figura 8.7 - Perfil de elevação genérico de um gasoduto (TBG, 2011).

Levando em consideração que cada estação de compressão comprime o gás natural transportado de 73 bar e 20°C para aproximadamente 97 bar e 45°C (TBG, 2012), é possível calcular uma variação de entalpia de 47,62 kJ/kg_{carga}²² devido à compressão. Levando em conta que as estações de compressão distam em média 126 km uma da outra, considerando uma eficiência, base PCI, de 37% para as turbinas a gás que acionam os compressores ($\eta_{ise}=80\%$), pode-se concluir que o consumo exergético médio representativo do transporte de gás natural e a emissão CO₂ são de:

- 1.063 kJ/(km.t_{carga});

²² A variação de entalpia do gás natural foi avaliada considerando o mesmo como uma mistura ideal de gases reais devido às elevadas pressões.

- 0,05824 kgCO₂/(km.t_{carga}) em função do consumo de gás natural nas turbinas a gás que acionam os compressores;
- Utilizando 1347 km obtém-se $r = 2,9217 \cdot 10^{-2}$ kJ/kJ_{carga} e $m_{CO_2} = 1,5960 \cdot 10^{-3}$ gCO₂/kJ_{carga};

A variação da pressão ao longo dos 126 km para o escoamento compressível de gás natural está de acordo com o valor obtido utilizando a equação empírico-teórica dada em Manning e Thompson (1991), para maiores detalhes sobre os dados e sobre a equação utilizada ver Apêndice D.

8.1.5. Refino de petróleo

A utilização da Eq.6.27 para os novos custos calculados para o gás natural e para o petróleo fornece os custos exergéticos não renováveis e renováveis, bem como o custo de emissão de CO₂ para os diversos combustíveis produzidos na refinaria incluindo o óleo combustível utilizado posteriormente para geração termelétrica. O custo renovável destes combustíveis é proveniente da energia elétrica utilizada no transporte do petróleo por oleoduto.

8.1.6. Geração termelétrica

Dois são os combustíveis dominantes para geração termelétrica por derivados de petróleo no Brasil, o óleo combustível e o gás natural. Foi considerada uma eficiência de Segunda Lei de 38% para geração termelétrica por óleo combustível e de 44% para geração termelétrica por gás natural, ver Tab. 7.6.

Tabela 8.6 - Geração termelétrica por derivados de petróleo.

Combustível	Tecnologia	η (1 Lei) médio	ϕ	η (2 Lei) médio
Óleo combustível	Ciclo a vapor (Rankine) e motor de combustão interna	40%	1,062	38%
Gás natural ²³	Turbina a gás (Brayton) e ciclo combinado	45,5%	1,044	44%

²³ O rendimento de Primeira Lei para termelétricas a gás natural foi considerado como a média simples entre eficiências médias de ciclo combinado e Brayton, consideradas como 53% e 38% respectivamente.

8.2. ROTA DA BIOMASSA

O bagaço de cana de açúcar representa 83% de toda a capacidade instalada para geração termelétrica por biomassa (ANEEL, 2013) e, portanto, a rota de produção de cana de açúcar foi tida como representativa da rota de geração termelétrica por biomassa. Utilizando dados de 2008/2009 referentes a 168 usinas, CGEE (2012) reporta que $88 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{MJ}_{\text{bioetanol}}$ são gastos devido à lavoura; $40 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{MJ}_{\text{bioetanol}}$ devido aos insumos agrícolas; $19 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{MJ}_{\text{bioetanol}}$ devido ao transporte da cana; $4 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{MJ}_{\text{bioetanol}}$ devido ao processamento da cana e mais $22 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{MJ}_{\text{bioetanol}}$ devido ao transporte e distribuição do bioetanol.

Pode-se converter o consumo de energia fóssil devido à lavoura, insumos agrícolas e transporte da cana para a base de cana de açúcar ($\text{kJ}_{\text{fóssil}}/\text{kg}_{\text{cana}}$) levando em consideração uma produtividade média $68,26 \text{ kg}_{\text{etanol}}/\text{t}_{\text{cana}}$, e um PCI de $28,3 \text{ MJ/kg}$ para o etanol anidro. O consumo de combustível fóssil devido ao processamento da cana é desprezível ($< 3\%$ do total) e a análise considera o combustível produzido na usina portanto, o consumo de combustível fóssil devido ao transporte de etanol para distribuição não será considerado. Estas hipóteses, juntamente com a conversão da base de cálculo para cana de açúcar resulta em um consumo fóssil de $282 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{kg}_{\text{cana}}$ valor que concorda aproximadamente com o valor de $233,8 \text{ kJ}_{\text{fóssil}}/\text{kg}_{\text{cana}}$ apresentado por Macedo et al. (2008).

Pela consideração adicional de que o combustível fóssil utilizado para a produção dos insumos agrícolas é o gás natural (produção de fertilizantes) e que o combustível utilizado na lavoura e no transporte da cana é o diesel, ver Tab. 8.7, e utilizando também uma exergia de 5.273 kJ/kg para cana (PELLEGRINI e OLIVEIRA JUNIOR, 2011) é possível calcular o consumo exergético fóssil bem como as emissões de CO_2 para produção de uma unidade de exergia de cana de açúcar.

Tabela 8.7 - Consumo fóssil e emissão de CO_2 na produção de cana de açúcar.

Etapa	Combustível	PCI	Percentual Energético	Exergia do Combustível	%C (massa)
Insumo agrícola	GN	47335	27%	48,873	75,3%
Lavoura	Diesel	42350	60%	45,151	86,8%
Transporte de Cana	Diesel	42350	13%	45,151	86,8%

Os parâmetros em base exergética calculados com os valores acima são:

- $r_{\text{diesel}} = 0,0416 \text{ kJ/kJ}_{\text{cana}}$;
- $r_{\text{GN}} = 0,015 \text{ kJ/kJ}_{\text{cana}}$;
- $m_{\text{CO}_2} = 0,00378 \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{cana}}$.

Após a chegada à usina, a cana é utilizada para produção de três produtos: etanol, açúcar e eletricidade. Pellegrini e Oliveira Jr.(2011) calcularam o custo exergético unitário destes três produtos para configurações típicas, turbina de contra-pressão e baixos parâmetros para o vapor (21 bar) e obtiveram:

- Açúcar = 1,9 kJ/kJ_{cana};
- Etanol anidro = 3,38 kJ/kJ_{cana};
- Eletricidade = 6,8 kJ/kJ_{cana}.

A utilização dos custos exergéticos permite uma repartição racional dos custos não renováveis provenientes da etapa de cultivo e transporte da cana, bem como das respectivas emissões de CO₂. Esta metodologia divide também os benefícios da cogeração entre todos os produtos.

Tendo em vista que nas configurações típicas das usinas existentes, o objetivo principal é a produção de etanol e açúcar, nenhum custo de construção será alocado para a eletricidade excedente, considerada como 9,3 kWh/tc como em Macedo et al. (2008) e dentro da faixa indicada por CGEE (2012) de 0-10 kWh/tc para configurações típicas e representativas da condição atual do setor. Note que, devido à dependência em relação ao diesel e ao gás natural os custos finais só podem ser calculados por métodos iterativos.

8.3. GERAÇÃO HIDRELÉTRICA

Os dados utilizados para geração hidrelétrica no Brasil são provenientes de uma análise feita por Ribeiro e Silva (2010) sobre a hidrelétrica de Itaipu, que possui uma capacidade instalada de 14 GW, provenientes de 20 turbinas Francis de 700 MW cada. Esta usina é responsável por aproximadamente 24% de toda eletricidade consumida no Brasil. Os dados para emissão de CO₂/kWh_{elétricos} foram calculados considerando uma vida útil de 100 anos e as emissões devido ao alagamento da área necessária à construção da represa (1350 km²), além das emissões durante a construção da barragem (apenas 30% do total). O cálculo estimativo das

emissões pelo alagamento foi feito utilizando estimativas oficiais do governo Brasileiro baseadas em valores medidos no próprio reservatório de Itaipu. O cálculo do consumo exergético foi feito utilizando a matriz energética simplificada do consumo de energia para a construção da usina, Tab.8.8, dada em Ribeiro e Silva (2010).

Tabela 8.8 – Matriz energética simplificada da construção da usina de Itaipu

Combustível	Consumo (MJ/kWh)	ϕ	Percentual Exergético
Carvão	1,65335	1,096	19,28%
Hidreletricidade	1,46	1,000	15,54%
Gás Natural	0,285592	1,032	3,14%
Óleo combustível	5,4753	1,065	62,05%

Para simplificação da análise, os dados relativos à construção da usina não são inseridos no cálculo iterativo (*loop*). Utilizando ϕ para converter o consumo energético para exergético é possível calcular os custos da hidroeletricidade:

- $m_{CO_2} = 0,0012 \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$;
- $c_{NR} = 0,0027 \text{ kJ}/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$;
- $c_R = 1,2242 \text{ kJ}/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$, devido principalmente à eficiência assumida de 81,9 (a referência é a energia potencial da água no reservatório).

8.4. GERAÇÃO EÓLICA

As fazendas eólicas vêm ganhando espaço no cenário nacional, o incremento desta fonte na matriz elétrica nacional em 2011 foi de 54% atingindo uma capacidade instalada de 1.426MW (BEN, 2012). Entretanto, devido à intermitência dos ventos, um fator de capacidade de apenas 25% foi obtido. Os dados utilizados nesta rota são provenientes do trabalho de Lenzen e Wachsmann (2004) que avaliaram a construção de turbinas eólicas no Brasil. O valor fornecido para consumo de energia para torres com 44 metros de altura instaladas na costa (C-44) produzidas e operadas no Brasil é de $0,03055 \text{ kJ}/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$, já o valor indicado para a emissão de CO_2 é de $8,333 \cdot 10^{-4} \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$. Para a transformação da energia consumida em exergia e distinção entre renovável e não renovável, o trabalho de White e Kulcinski (2000) foi utilizado. Este trabalho indica os principais materiais consumidos para produção dos aerogeradores bem como a quantidade de energia necessária à fabricação de cada

material, ver Tab.8.9. Para o cálculo do consumo de energia por energia elétrica gerada, foi considerada uma vida útil de 25 anos e um fator de capacidade de 25% para o aerogerador. A diferença entre o consumo energético total informado em Lenzen e Wachsmann (2004), e a soma da energia consumida para produção dos materiais foi considerada como diesel para transporte e máquinas (0,01 kJ/kJ_{elétrico}).

Tabela 8.9 – Energia requerida para produção dos materiais utilizados para construção de geradores eólicos

Material	Consumo Material (t/GW ^{**})	Consumo Energia (GJ/t _{material})	Consumo de Energia (kJ/kJ _{elétrico})
Concreto	305.891	1,4	0,002173
Aço carbono	75.516	34	0,013027
Aço Inox	9.049	53	0,002433
Outros	20.074	29,1 [*]	0,002964

*Média ponderada entre fibra de vidro e cobre, utilizando o valor 28 GJ/t para o cobre.

**Potência instalada.

BEN (2012) informa as fontes energéticas para o setor de cimento, aço, ferro liga, e materiais não ferrosos e outros da metalurgia. Utilizando estas fontes, é possível calcular o custo em base exergética e dividi-lo em renovável e não renovável. Como, por simplicidade, a etapa de construção não esta sendo calculada iterativamente os resultados obtidos são:

- $m_{CO_2} = 8,3333 \cdot 10^{-4} \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$;
- $c_{NR} = 0,0308 \text{ kJ}/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$;
- $c_R = 2,255 \text{ kJ}/\text{kJ}_{\text{elétricos}}$, devido principalmente à eficiência assumida de 45%. Note que a referência é a energia cinética do vento.

8.5. ROTA DO CARVÃO

O carvão utilizado na análise foi o do Paraná e as propriedades termodinâmicas foram extraídas de Lora e Nascimento (2004), uma eficiência de 35% (base PCI) foi assumida para a etapa de geração termelétrica. Embora as termelétricas a carvão representem uma pequena fração da matriz elétrica Brasileira, esta tecnologia é a que possui maior emissão de CO₂ por MWh.

O consumo de energia nas diversas etapas do processo foi obtido do trabalho de Lenzen (2008) que dividiu os consumos de todas as etapas em consumo de energia elétrica e consumo de energia térmica, ver Tab.8.10. Estes consumos energéticos são para uma planta de 1.000 MW, com vida útil de 30 anos e fator de capacidade de 75%.

Tabela 8.10 – Energia requerida para produção dos materiais utilizados para construção de termelétricas a carvão.

Etapa	GWh _{elétrico}	GWh _{térmico}
Mineração	1.942	3.035
Transporte	0	362
Construção*	684	2.764

*Engloba a etapa de decomissionamento da planta

Devido à divisão da energia consumida em elétrica e térmica, é possível utilizar estes dados na análise considerando os custos exergéticos referentes à energia elétrica produzida no Brasil e carregando os custos exergéticos do diesel, considerado representante do consumo térmico. Lembrando que o fator de conversão de energia para exergia (φ) é 1 para energia elétrica e 1,066 para diesel, é possível calcular:

- Mineração: $r = 0,00345$ kJ/kJ (eletricidade), $r = 0,00575$ kJ/kJ (diesel), $mCO_2 = 4,0498 \cdot 10^{-4}$ gCO₂/kJ;
- Transporte: $r = 0,000685$ kJ/kJ (diesel) e $mCO_2 = 4,8304 \cdot 10^{-5}$ gCO₂/kJ;
- Construção: $r = 0,001215$ kJ/kJ (eletricidade), $r = 0,005232$ kJ/kJ (diesel), $mCO_2 = 3,6882 \cdot 10^{-4}$ gCO₂/kJ.

8.6. ROTA DO URÂNIO

No Brasil, a geração nuclear é feita nas usinas de Angra I e II, com uma capacidade total instalada de 2.000 MW e um fator de capacidade de 82% (MME, 2013). Utilizando uma eficiência de 32% e um consumo de combustível de 47 t/ano, dado por CETEC, (2011), para a potência de 2.000 MW, é possível calcular uma grandeza similar ao PCI de 4.193.617 MJ/kg de combustível nuclear. Como a teoria da exergia não engloba fissão ou fusão atômica foi considerada uma temperatura de aproximadamente 5000K (HOHENWARTER, 1988) para o calor liberado durante a fissão. Esta temperatura permite o cálculo de um fator de qualidade

de 0,95 (fator de Carnot). Esta temperatura não é alcançada no reator de água pressurizada (PWR), justamente devido à remoção do calor pela água pressurizada. O consumo de energia e a consequente emissão de CO₂ dependem fortemente da tecnologia de enriquecimento do urânio utilizada (centrífuga ou difusão). A tecnologia de difusão, quando utilizada, compreende aproximadamente metade das emissões referentes a toda a vida útil da planta (IAEA, 2013). As etapas de conversão e enriquecimento do urânio são feitas no Reino Unido e Alemanha utilizando a tecnologia centrífuga e insumos energéticos elétricos e térmicos. Os insumos elétricos foram considerados utilizando uma aproximação para a matriz Europeia enquanto os insumos térmicos (gás natural) foram considerados produzidos em processos similares aos que ocorrem no Brasil. Os consumos para as etapas de mineração, conversão e fabricação foram calculados pela média dos valores fornecidos por diversos autores, ver Tab.8.11.

Tabela 8.11 – Consumo elétrico e térmico das etapas de mineração, conversão e fabricação.

Autor	Mineração e Moagem		Conversão (UK e GE)		Fabricação	
	kWh _t /kWh _e	kWh _e /kWh _e	kWh _t /kWh _e	kWh _e /kWh _e	kWh _t /kWh _e	kWh _e /kWh _e
Trofs et al. (1998)	0,0038		0,00525	0,000242		
Lenzen (2008)	0,00674	0,00157	0,0109	0,000401	0,00252	0,00101
White e Kulcinski (2000)	0,00297					
Chapman (1975)	0,00118	0,000114				
Storm et al. (2005)			0,00952	0,000351	0,00234	0,000937
Rotty (1975)			0,0114	0,000421	0,00314	0,00126
MÉDIA	0,003673	0,000842	0,009268	0,000354	0,002667	0,001069

Os custos referentes à operação e manutenção, decomissionamento e disposição, e para construção foram obtidos de Lenzen (2008), ver Tab.8.12.

Tabela 8.12 – Consumo elétrico e térmico das etapas de O&M, decomissionamento e disposição, e construção (LENZEN, 2008).

Operação	kWh _t /kWh _e	kWh _e /kWh _e
Operação e manutenção	0,0382	0,0141
Decomissionamento e disposição	0,0187	0,00282
Construção	0,0149	0,000553

A distribuição dos diversos custos térmicos entre os respectivos combustíveis, para cálculo da exergia, foi feita observando os valores indicados em Rotty (1975).

Para o cálculo do consumo energético na etapa de enriquecimento centrífugo, foi utilizado o valor dado por White e Kulcinski (2000), 0,0381 GW/GWe, para a soma das etapas de moagem (*milling*) conversão e enriquecimento. Este valor foi diminuído do valor de mineração e moagem e de conversão (Tab.8.11) e somado ao valor de mineração, dado também em White e Kulcinski (2000), 0,00296 GW/GWe, conforme Eq(8.4). O valor obtido para o processo de enriquecimento centrífugo foi de $2,7 \cdot 10^{-2}$ GW/GWe.

$$\begin{aligned} \text{Enriquecimento} = & (\text{Moagem} + \text{Conversão} + \text{Enriquecimento}) - \\ & (\text{Mineração} + \text{Moagem}) - \text{Conversão} + \text{Mineração} \end{aligned} \quad (8.4)$$

O processo de enriquecimento é feito na Alemanha e no Reino Unido e, portanto, a matriz energética destes países foi utilizada junto com eficiências usuais de conversão da energia primária em eletricidade, ver Tab.8.13

Tabela 8.13 – Matriz energética do Reino Unido e Alemanha.

Combustível	%	η 1ª lei	ϕ
Gás Natural	30,3%	44,5%	1,032
Óleo Combustível	35,25%	40%	1,065
Nuclear	8,65%	32%	0,95
Carvão	19,95%	35%	1,096
Renováveis*	5,85%	48%	1,091

*Média ponderada entre eólica, hidráulica e biomassa

Os custos exergéticos e as emissões de carbono foram agregados em dois grupos, consumos no Brasil e consumos no exterior. O combustível fóssil consumido no exterior foi considerado com os mesmos custos do Brasil.

- Brasil:
 - energia elétrica: $r = 0,01169$ kJ/kJ_{urânio};
 - gás natural: $r = 0,002547$ kJ/kJ_{urânio}, $m_{CO_2} = 0,000144$ gCO₂/kJ_{urânio};
 - diesel: $r = 0,01438$ kJ/kJ_{urânio}, $m_{CO_2} = 0,001013$ gCO₂/kJ_{urânio}.

- Exterior:
 - energia elétrica: $r = 0,000304 \text{ kJ/kJ}_{\text{urânio}}$;
 - gás natural: $r = 0,012587 \text{ kJ/kJ}_{\text{urânio}}$, $m_{\text{CO}_2} = 0,000711 \text{ gCO}_2/\text{kJ}_{\text{urânio}}$

8.7. MATRIZ ELÉTRICA NACIONAL

Utilizando as contribuições de cada fonte para a energia elétrica consumida no ano de 2011 (BEN, 2012), ver Fig.8.8, é possível calcular os valores médios para o custo exergético renovável, não renovável e de CO₂ da eletricidade fornecida pelo sistema interligado nacional.

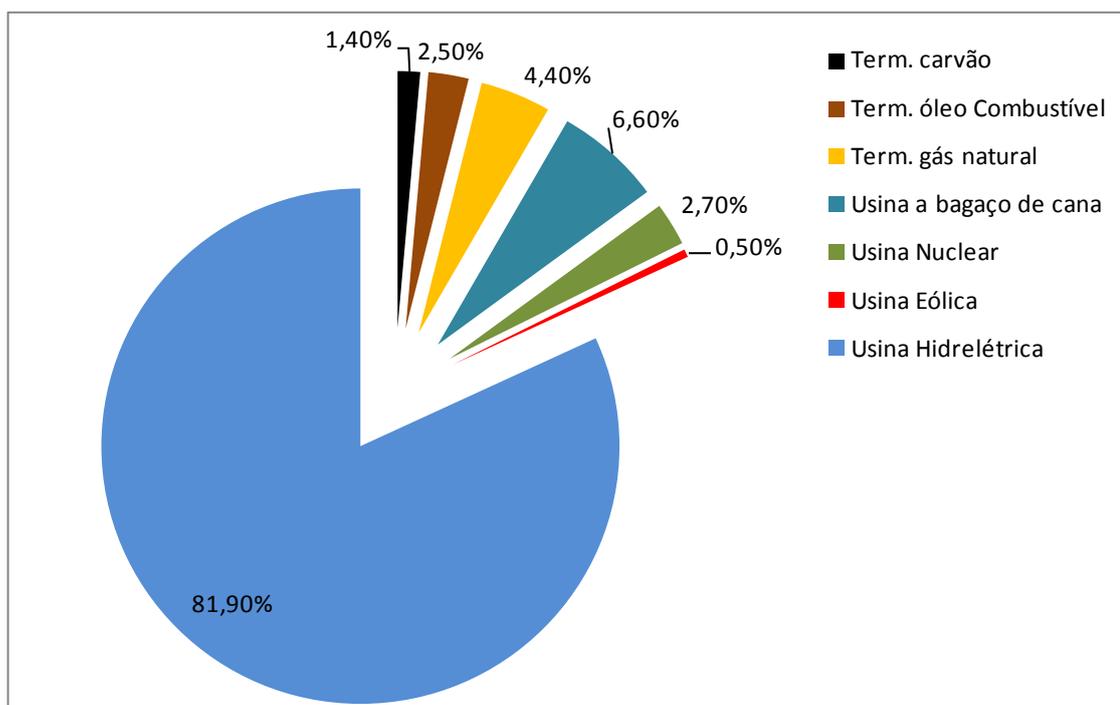
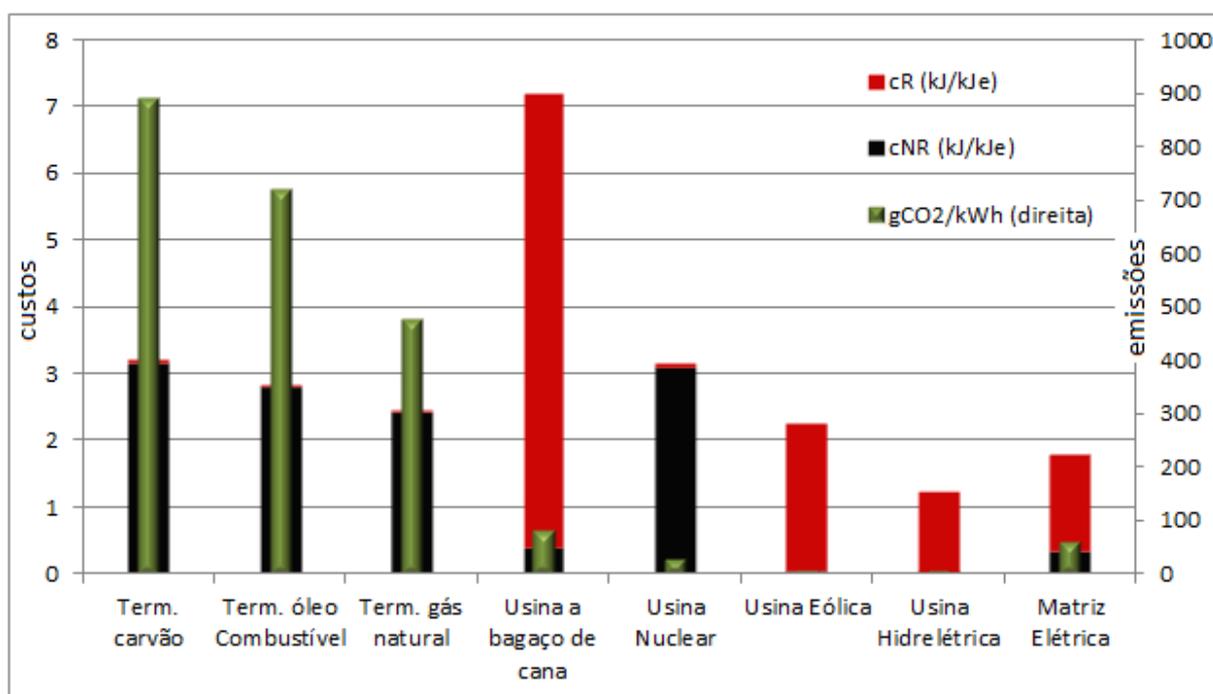


Figura 8.8 - Matriz elétrica nacional (BEN, 2011).

As contribuições de cada fonte, bem como os valores do custo exergético não renovável, renovável e de CO₂ para a eletricidade gerada, podem ser observados na Tab.8.14. A Fig.8.9 mostra uma comparação gráfica e inclui também os custos médios da matriz elétrica. Ressalta-se que estes valores foram obtidos por interação numérica do sistema iterativo representado na Fig.8.1. Uma tabela indicando os custos para todas as correntes indicadas na Fig. 8.1 encontra-se no apêndice E.

Tabela 8.14 – Dados da matriz elétrica.

COMBUSTÍVEL	%	c_{NR} (kJ/kJe)	c_R (kJ/kJe)	c_T (kJ/kJe)	gCO ₂ /kWh
Term. carvão	1,40%	3,1597	0,0322	3,1919	892,3088
Term. óleo Combustível	2,50%	2,7986	0,0160	2,8146	719,1602
Term. gás natural	4,40%	2,4178	0,0118	2,4296	477,2226
Usina a bagaço de cana	6,60%	0,4022	6,8002	7,2025	95,6986
Usina Nuclear	2,70%	3,0905	0,0515	3,1420	27,4245
Usina Eólica	0,50%	0,0308	2,2245	2,2553	3,0000
Usina Hidrelétrica	81,90%	0,0027	1,2215	1,2242	4,3300

Figura 8.9 - Custos exergéticos e de CO₂ para as fontes de geração de energia elétrica

Nota-se que os maiores custos exergéticos não renováveis são das fontes nucleares e a carvão, devido principalmente às baixas eficiências médias consideradas para estas usinas (35% e 32% respectivamente). Os custos exergéticos renováveis para as fontes não renováveis são percentualmente desprezíveis e provenientes do consumo de eletricidade. Os maiores emissores de CO₂ são as termelétricas a carvão, seguidas pelas termelétricas a óleo combustível. As emissões de CO₂ pelo gás natural são reduzidas devido à maior relação H/C

do combustível e maior rendimento médio das termelétricas, devido à participação dos ciclos combinados. Nota-se também que o custo não renovável das fontes eólica e hidrelétrica é percentualmente desprezível, bem como as emissões de CO₂ por estas fontes. A fonte de geração de eletricidade por biomassa possui o maior custo exergético total, porém apenas 5,6% deste custo total é não renovável. Devido à alta participação das fontes hidrelétricas (81,9%), o valor médio obtido para os custos da energia elétrica consumida no Brasil indicam baixa emissão de CO₂ e baixo consumo de exergia não renovável:

- Custo exergético não renovável: 0,333 kJ/kJe;
- Custo exergético renovável: 1,796 kJ/kJe;
- Custo de emissão de CO₂: 62 gCO₂/kWh.

O alto custo exergético total para a cana de açúcar ocorre principalmente devido ao alto custo exergético para eletricidade gerada em usinas típicas e representativas da situação atual do setor (6,8 kJ/kJ). Note que valores menores podem ser obtidos pelo uso de tecnologias mais eficientes de conversão de energia como turbinas com condensação e extração (CEST), que normalmente utiliza parâmetros mais altos de vapor e é uma tecnologia completamente conhecida e dominada comercialmente, ciclos combinados como gaseificação de biomassa (BIGCC) ou ciclos super-críticos (SuSC). O primeiro ainda é uma tecnologia em desenvolvimento enquanto o segundo tem sido empregado comercialmente para termelétricas a carvão e nucleares, ver Tab.8.14.

Tabela 8.15 – Diferentes configurações para a planta de utilidades de usinas sucro-alcooleiras.

CONFIGURAÇÃO	c _{NR} (kJ/kJe)	c _R (kJ/kJe)	c _T (kJ/kJe)	gCO ₂ /kWh
Tradicional	0,4007	6,8000	7,2007	79,9074
CEST*	0,2946	5,0000	5,2946	58,7554
BIGCC, SuSC**	0,1885	3,2000	3,3886	37,6035

*Eletricidade excedente considerada: 30 kWh/tc.

** Eletricidade excedente considerada: 150 kWh/tc.

Note, na Fig.8.10, que os valores referentes aos custos totais, os custos não renováveis e as emissões de CO₂ são reduzidos pela metade pelo uso de plantas de utilidades com configurações avançadas em usinas sucro-alcooleiras.

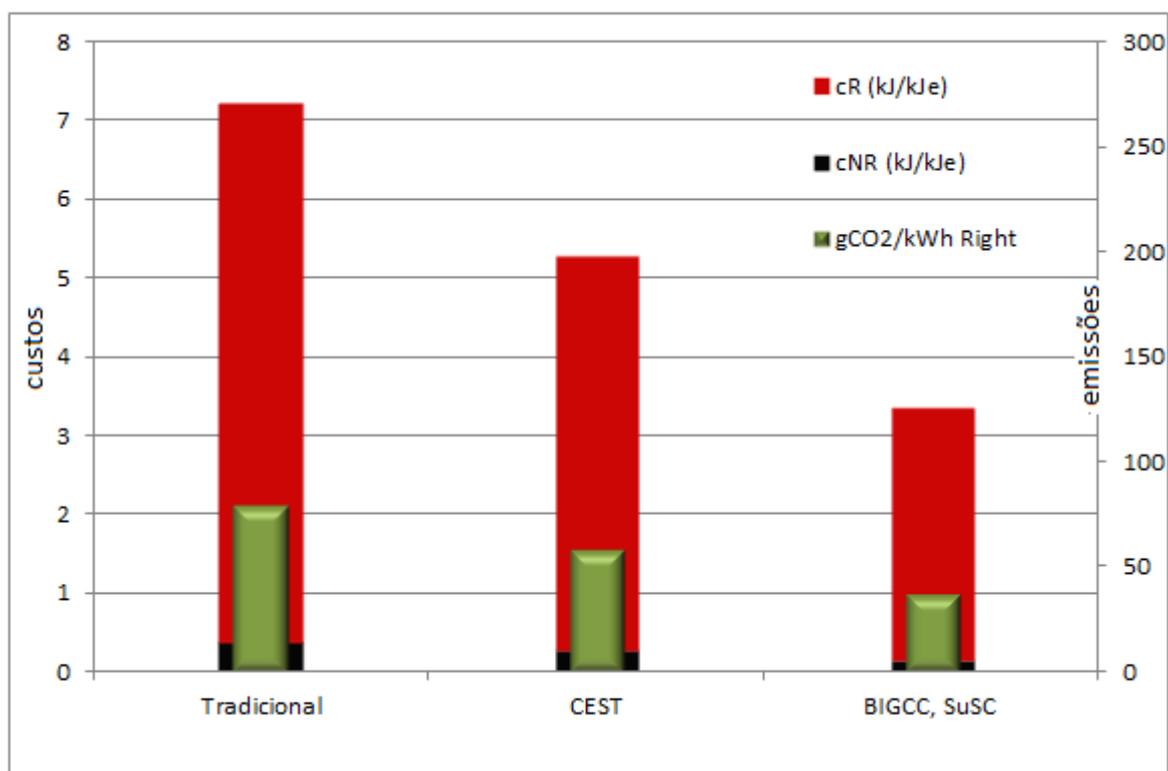


Figura 8.10 - Valores para diferentes configurações de usinas de açúcar e álcool.

A utilização de tecnologias mais avançadas para geração de energia elétrica a partir da cana de açúcar eleva a quantidade de energia elétrica excedente das usinas, aumentando a participação desta fonte na matriz elétrica. Isto ajudaria na manutenção dos baixos indicadores atuais de energia não renovável consumida e de emissão de CO₂.

8.8. COMPARAÇÃO ENTRE COMBUSTÍVEIS

Para comparação entre os diversos tipos de combustível analisados, a equação apresentada no capítulo 6, Eq.6.27, bem como as tabelas Tab.6.2 e Tab.6.3 foram utilizadas. As emissões de CO₂ consideram, além das emissões necessárias à produção do combustível, as emissões que ocorrerão quando o mesmo for oxidado, portanto, considera o percentual mássico de carbono do combustível. A Tab.8.14 indica os valores calculados iterativamente para cada combustível pelo uso do sistema cíclico indicado na Fig.8.1.

Tabela 8.16 – Custos exergeticos e de emissão total de CO₂ para os combustíveis analisados.

COMBUSTÍVEL	c _{NR} (kJb/kJ)	c _R (kJb/kJ)	c _T (kJb/kJ)	gCO ₂ /MJ
Coque	1,0719	0,0008	1,0728	91,21
Carvão	1,0090	0,0103	1,0193	79,15
Gasolina	1,0804	0,0008	1,0812	78,87
Diesel (S10, S50)	1,1127	0,0008	1,1135	78,58
H ₂	1,5407	0,0016	1,5423	77,20
GLP	1,0733	0,0008	1,0741	72,43
Óleo Comb.	1,0496	0,0008	1,0504	75,01
Diesel	1,0374	0,0008	1,0382	73,57
GN	1,0643	0,0000	1,0643	58,42
Etanol (tradicional)	0,1538	2,6001	2,7539	13,21
Etanol (CEST)	0,1538	2,6001	2,7539	10,16
Etanol (BIGCC, SuSC)	0,1242	2,1001	2,2243	8,21
Eletricidade	0,3329	1,4631	1,7960	17,25

Nota-se que o coque de petróleo é o combustível que mais emite CO₂ e que isto ocorre devido principalmente ao alto percentual de carbono na sua composição (~ 90% em massa). Em seguida, encontra-se o carvão e a gasolina produzida pelo FCC, processo que tem como principal combustível o coque que adere ao catalisador do processo. O diesel S10 e S50 vem após a gasolina, pois são combustíveis que necessitam de muito processamento, precisam passar pelo HDT que por sua vez necessita de hidrogênio (produzido na UGH). Uma comparação entre o diesel hidrotrado (S10 e S50) e o diesel convencional mostra que, apesar do diesel convencional emitir mais SO_x e NO_x, este diesel exige menos exergia não renovável e emite menos CO₂. O hidrogênio, se produzido da forma convencional (reforma a vapor de hidrocarbonetos leves), é o combustível mais intenso em exergia não renovável e com emissão de CO₂ próxima ao valor da gasolina e maior que o valor do diesel convencional. O etanol se mostra uma boa alternativa ao uso dos derivados de petróleo, mesmo considerando configurações típicas para a planta de utilidades da usina.

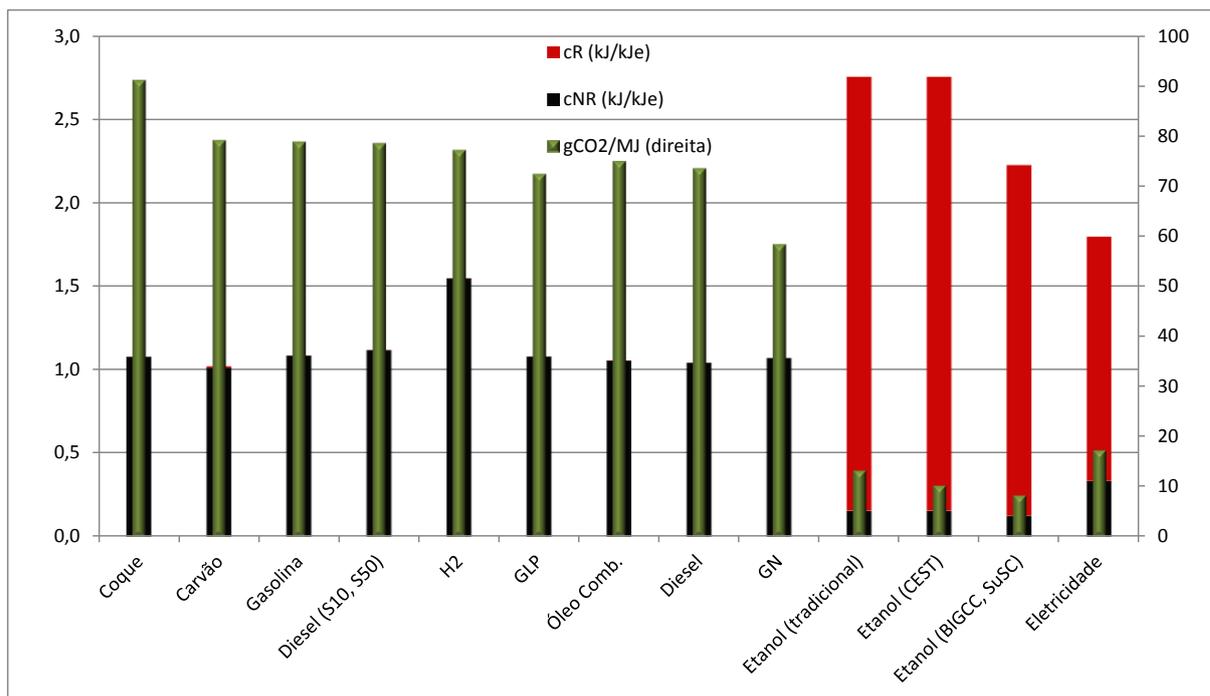


Figura 8.11 - Comparação entre diversos combustíveis

Uma concorrência interessante do ponto de vista exergo-ambiental se dá entre o etanol e a energia elétrica. Embora a energia elétrica apresente um custo exergético não renovável 2,16 vezes maior que o etanol e emita 1,3 a quantidade de CO₂ emitida pelo etanol, a mesma normalmente possui uma aplicação final mais eficiente. A melhor opção depende neste caso das eficiências nas aplicações finais.

8.8.1. Limitações da análise

No cálculo dos custos médios da matriz elétrica, a construção só foi considerada na usinas termelétricas, eólica, hidráulica e nuclear. Os gastos energéticos e as emissões ocorridas durante a construção da refinaria, plataforma *offshore*, dutos, navios, usina de cana de açúcar, caminhões, entre outros, não foram considerados, pois o objetivo principal destas construções é a produção de combustíveis e açúcar. Somente uma pequena fração dos combustíveis produzidos é utilizada para gerar eletricidade. A construção das unidades de processo não foi considerada para comparação entre os combustíveis.

Para simplificar a aplicação do método iterativo, os combustíveis e a eletricidade utilizados nas etapas de construção das plantas não tiveram seus custos avaliados de forma cíclica, sendo estes custos considerados iguais a 1 kJ/kJ.

As etapas de conversão e enriquecimento de urânio ocorrem fora do Brasil. A energia elétrica consumida nestas etapas teve seus custos avaliados utilizando a matriz elétrica dos países onde o processo ocorre e as eficiências médias dos processos de geração de eletricidade (uma iteração somente). Já a energia térmica, gás natural, foi considerada possuidora dos mesmos custos do gás natural produzido no Brasil.

Emissões equivalentes de carbono por outros gases foram consideradas somente para a energia eólica e hidrelétrica onde os dados de emissão foram obtidos da literatura. Para todos os outros processos, as emissões de CO₂ foram calculadas pelo uso da quantidade de carbono nos combustíveis utilizados nos processos. Vazamentos também não foram considerados.

9. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo a avaliação dos processos de produção de combustíveis derivados de petróleo, sob a ótica ambiental e da Termodinâmica, além da posterior comparação entre estes combustíveis e os demais combustíveis produzidos no Brasil. Para tanto, os processos de produção de combustíveis derivados de petróleo foram analisados utilizando a Segunda Lei da Termodinâmica como ferramenta de análise e a exergoeconomia para distribuição dos insumos exergéticos e das emissões de CO₂ entre os diversos produtos de uma determinada etapa de produção.

Verificou-se que o índice de desempenho exergético que possibilita a comparação entre os diversos processos presentes em uma refinaria é $\eta_b = B_{saída}/B_{entrada}$. Embora outros indicadores, com mais informação agregada, possam ser aplicados a processos de separação, este indicador é o único capaz de avaliar processos nos quais a exergia da carga processada (total e química) é menor que a exergia da carga antes do processo (total e química).

O processo de destilação combinada e a planta de utilidades são os processos que mais destroem exergia, sendo responsáveis por 36% e 33%, respectivamente de toda exergia destruída na refinaria analisada respectivamente. Verificou-se que, aproximadamente, 13,33 GW na forma de petróleo são processados, consumindo, para tanto, aproximadamente 0,91 GW e produzindo 13,43 GW na forma de combustíveis derivados de petróleo. Portanto, indicando uma eficiência de 11% ou indicando que 94% da exergia que entrou foi conservada ($\eta_b = B_{saída}/B_{entrada}$). A fim de avaliar alternativas para aumento da eficiência de refino, a aplicação de turbo-expansores no gás CO produzido no FCC foi analisada e verificou-se que o mesmo utiliza uma pequena parcela da exergia térmica do gás (aproveitada a jusante) e uma grande parcela da exergia mecânica do gás (não aproveitada a jusante) e, portanto, é uma boa opção para aumento da eficiência global de refino.

Verificou-se também que existem diversas tecnologias concorrentes para aproveitamento de calor residual. Uma corrente de diesel leve proveniente da destilação combinada e resfriada pelo circuito de resfriamento da refinaria foi utilizada para comparar ORCs, pré-aquecimento da água de alimentação de um dos ciclos combinados da planta de utilidades, e resfriamento do ar que entra no compressor da turbina a gás deste mesmo ciclo combinado por meio de um

chiller por absorção. Uma área total igual, para os trocadores de calor destas três alternativas, foi utilizada a fim de evitar grandes diferenças de custo monetário. O resultado desta análise comparativa mostrou que a utilização do resfriamento do ar do compressor da TG é a melhor opção para aumento da potência total da planta e o pré-aquecimento de água de alimentação é a melhor opção para aumento do rendimento. Estas duas alternativas dependem, porém, da distância entre a corrente resfriada e a planta de utilidades.

Após a análise exergética da refinaria e a avaliação das opções para melhoria no rendimento da mesma, a análise exergoeconômica foi utilizada para distribuição da exergia consumida e do CO₂ emitido, de forma racional, entre os diversos produtos da unidade de refino. Equações foram desenvolvidas de forma a possibilitar a distribuição da exergia consumida e do CO₂ emitido sem necessidade da resolução iterativa de todo o sistema de equações lineares do refino e da planta de utilidades. Estas equações permitem a avaliação dos produtos do refino para diversos custos exergéticos e de emissão de CO₂ relativos ao petróleo e ao gás natural que entram na refinaria, além da comparação entre diversos esquemas de refino.

Utilizando as equações desenvolvidas para representar a unidade de refino e em conjunto com dados da literatura, ambos inseridos em um sistema iterativo que leva em consideração as relações cíclicas existentes entre os setores de produção de combustível e de energia elétrica, foi possível calcular o custo exergético renovável e não renovável, bem como as emissões de CO₂ de cada combustível, levando em consideração toda a cadeia produtiva. Por esta análise, pode-se concluir que o coque de petróleo é o combustível que mais emite CO₂, em seguida encontram-se o carvão e a gasolina produzida pelo FCC, processo que tem como principal combustível o coque que adere ao catalisador do processo. O diesel hidrotratado vem após a gasolina, devido principalmente ao consumo de hidrogênio pelo hidrotratamento. Embora o diesel convencional emita mais SO_x e NO_x, este diesel exige menos exergia não renovável e emite menos CO₂ que o diesel hidrotratado. O hidrogênio, se produzido da forma convencional (reforma a vapor de hidrocarbonetos leves) é o combustível mais intenso em exergia não renovável e com emissão de CO₂ próxima ao valor da gasolina e maior que o valor do diesel convencional. O etanol se mostra uma boa alternativa ao uso dos derivados de petróleo, mesmo considerando configurações típicas para a planta de utilidades da usina sucroalcooleira.

9.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros podem ser divididas em dois grupos, refinamento da análise e aplicação dos resultados.

Refinamento da análise: estas sugestões visam aumentar a confiabilidade e a precisão dos resultados obtidos.

- Inclusão das etapas de construção na estrutura cíclica analisada;
- Inclusão das emissões de poluentes e outros gases de efeito estufa;
- Análise da sensibilidade dos resultados em relação às distâncias de transporte, diferentes esquemas de refino e de produção de petróleo, entre outros.

Aplicação dos resultados: estas sugestões visam à comparação entre fontes energéticas, tal qual se encontram no mercado, para aplicações específicas como, transporte, cozimento de alimentos, refrigeração, aquecimento de água, entre outras. Para tanto, alguns passos têm que ser adicionados:

- Cálculo dos custos para a gasolina tipo C utilizada no Brasil, utilizando os dados obtidos para o etanol anidro e para a gasolina pura;
- Cálculo dos custos para o diesel B5, B20, etc. Para estes cálculos a rota da produção de biodiesel precisa ser analisada;
- Cálculo da eficiência na aplicação final para cada combustível avaliado (um motor elétrico é muito mais eficiente que um motor a etanol, por exemplo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOT, M. M.; SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th edition. Boston: McGraw-Hill, 2006. 789 p.
- AITANI, A. M. Processes to enhance refinery-hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 21, N° 4, 1996, pp. 267-271.
- ALBAHRI, T., A. Developing correlations for the properties of petroleum fuel and their factions. **Fluid Phase Equilibria**. v. 315, 2012, pp. 113-125.
- AL-MUSLIM, H.; DINÇER, I. Thermodynamic analysis of crude oil distillation systems. **International Journal of Energy Research**, v. 29, 2005, pp. 637-655.
- AL-MUSLIM, H.; DINCER, I.; ZUBAIR, S. M. Effect of reference state on exergy efficiencies of one- and two-stage crude oil distillation plants. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 44, 2005, pp. 65-73.
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. Disponível em: <http://bit.ly/bZQDdt>, Acessado em 15 jan. 2013.
- ANP. Autorizações de operação concedidas a dutos - Atualização mensal de agosto - 2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, Acessado em 01 nov. 2012.
- ASPEN PLUS. Aspen Technology. Inc. V7.1, 2010.
- ASTM D86-11b. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. ASTM, 2011.
- ASTM D1160-06. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure. ASTM, 2013.
- ASTM D2892-11a. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column). ASTM, 2011.
- BABICH, I. V.; MOULIJN. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**. v. 82, 2003, pp. 607-631.
- BEN- Balanço Energético Nacional, 2012. Disponível em ben.epe.gov.br, Acessado em 22/01/2013.
- BUTLER, H. W. Tracing the Second Law - Modern thermodynamics owes debt to the contributions of a line of researchers extending back more than a century. **Mechanical Engineering**, 2007.

- CARDOSO, L. C. **Petróleo Do Poço ao Posto**. 1ª edição. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005. 178 p.
- CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. **Chemical Engineering Progress**, 1996, pp. 35-46.
- CASTELO BRANCO, D. A.; GOMES, G. L.; SZKLO, S. A. Challenges and technological opportunities for the oil refining industry: A Brazilian refinery case. **Energy Policy**, v. 38, 2010, pp. 3098-3105.
- CASTELO BRANCO, D. A.; SZKLO, A.; GOMES, G.; BORBA, S. M. C. B.; SCHAEFFER, R. Abatement costs of CO₂ emissions in the Brazilian oil refining sector. **Applied Energy**, v. 88, 2011, pp. 3782-3790.
- CERQUEIRA, S. A. A. G.; NEBRA, S. A. Cost attribution methodologies in cogeneration systems. **Energy Conversion and Management**, 1999, v. 40, pp.1587-1597.
- CETEC - UFMG. Perfil urânio, 2011. Disponível em: <http://bit.ly/WXfb86>. Acessado em 24 jan. 2013.
- CGEE. **Sustainability of sugarcane bioenergy**. Brasilia, ISBN 978-85-60755-47-9, 2012.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, 2002, pp. 1051-1063.
- CHAPMAN, F. P. Energy analysis of nuclear power stations. **Energy Policy**, 1975.
- CHEN, Q. L.; YIN, Q. H., WANG, S. P.; HUA, B. Energy-use analysis and improvement for delayed coking units. **Energy**, v. 29, 2004, pp. 2225-2237.
- COELHO, A. D. **Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos Fenton e Foto-Fenton**. 110 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ.
- COOPER, D. Do you value steam correctly? **Hydrocarbon Processing**, 1989.
- CRUZ, F. E. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. 163 p. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- DIAS, R. A.; MATTOS, C. R.; BALESTIERI, J. A. P. The limits of human development and the use of energy and natural resources. **Energy Policy**, 2004, v. 34, pp.1026-1031.
- DINÇER, S.; ERKAN, D. Available Energy Analysis of a Petroleum-Refinery Operation. **Applied Energy**, v. 22, 1986, pp. 157-163.
- ELSNER, M. P.; MENGE, M.; MULLER, C.; AGAR, D.W. The Claus process: teaching an old dog new tricks. **Catalysis Today**, 79-80, 2003, pp. 487-494.
- FAHIM, M. A; AL-SAHHA, T.A; ELKILANI, A. S. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1st edition. Amesterdam: Elsevier, 2010, 496 p.

- FARIA, S. H. B.; ZEMP, R. J. Using Exergy Loss Profiles and Enthalpy-Temperature Profiles for the Evaluation of Thermodynamic Efficiency in Distillation Columns. **Engenharia Térmica (Thermal Engineering)**, v. 4, n 1, 2005, pp. 76-82.
- FERMOSELLI, N. E. G. Predicting the impact of a FCC turbo expander on petroleum refineries. **Proceedings of COBEM**, 2011.
- FRANGOPOULOS, C. A.; LYGEROS, A. I.; MARKOU, C. T.; KALORITIS, P. Thermo-economic operation optimization of the Hellenic Aspropyrgos refinery combined-cycle cogeneration system. **Applied Thermal engineering**, v. 16, n° 12, 1996, pp. 949-958.
- FRANGOPOULOS, C. Thermo-Economic Functional Analysis and Optimization. **Energy**, v. 12, 1987, n° 7, pp. 563-571.
- GAGGIOLI, R. Efficiency and Costing. **ACS Symposium Series**, v. 235, n. 3, 1983.
- GOMES, G. L.; SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. The impact of CO₂ taxation on the configuration of new refineries: An application to Brazil. **Energy Policy**, v. 37, 2009, pp. 5519-5529.
- GYFTOPOULOS, E. P; BERETTA, G. P. **Thermodynamics Foundations and Applications**. 1ST edition. New York: Macmillan Publishing Company, 1991, 658 p.
- HEMPTINNE, J. C.; BÉHAR, E. Thermodynamic Modelling of Petroleum Fluids. **Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP**. v. 61, 2006, pp. 303-317.
- HOHENWATER, D. J.; HEIDLER, M. Net power and energy output of the German LWR nuclear power system. **Energy**, v. 13, 1988, pp. 287-300.
- HOOKE, M.; BARDI, U.; FENG, L.; PANG, X. Development of oil formation theories and their importance for oil peak. **Marine and Petroleum Geology**, v. 27, 2010, pp. 1995-2004.
- HYSYS – Aspen Technology, V. 2004.2.
- IAEA- International Atomic Energy Agency. A guide to life-cycle greenhouse gas (GHG) emissions from electric supply technologies. Disponível em: <http://bit.ly/Vhj2QH>. Acessado em 23 jan 2013.
- KAKAÇ, S., LIU, H. **Heat Exchangers: selection, rating, and thermal design**. 2 edition Florida: CRC Press, 2002.
- KHAMO, M. Y.; HAMADI, A. S. Energy and Exergy Analysis of the Crude Oil Fractionation Units. **Eng. & Tech. Journal**, v. 28, 2010, pp. 6010-6019.
- KHOA, T. D.; SHUHAIMI, M.; HASHIM, H.; PANJESHAHI, M. H. Optimal design of distillation column using three dimensional exergy analysis curves. **Energy**, v. 35, 2010, pp. 5309-5319.
- KLEIN, S. A. **EES-Engineering Equation Solver**. Academic Professional V9.169 3D. [S.I]: FChart Softwares, 2012.

- KOEIJER, G.; RIVERO, R. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. **Chemical Engineering Science**, v. 58, 2003, pp. 1587-1597.
- KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. **Gas purification**. Elsevier, 5th Edition, ISBN: 978-0-88415-220-0, 1997.
- KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plants Analysis**. Londres: Butterworths, 1995. 296 p.
- LAZZARETO, A.; TSATSARONIS, G. SPECO: A Systematic and General Methodology for Calculating Efficiencies and Costs in Thermal Systems. **Energy**, 2006, pp. 1257-1289.
- LENZEN, M. Life cycle energy and greenhouse gas emissions of nuclear energy: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 49, 2008, pp. 2178-2199.
- LENZEN, M.; WACHSMANN, U. Wind turbines in Brazil and Germany: an example of geographical variability in life-cycle assessment. **Applied Energy**, v. 77, 2004, pp. 119-130.
- LINNHOF, B.; TOWNSEND, D.W.; BOLAND, D.; HEWITT, G. F.; THOMAS, B. E. A.; GUY, A. R.; MARSLAND, R. H. **A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy**. The Institution of Chemical Engineers, 1984. 201p.
- LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. **Geração termelétrica - planejamento, projeto e operação**. v. 1, 2004, Ed. Interciência.
- MACEDO, I. C.; SEABRA, J. E. A.; SILVA, J. E. A. R. Green house gases emission in the production and use of ethanol from sugar cane in Brazil: 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass and Bioenergy**, v.35, 2008, pp. 582-595.
- MAN DIESEL. Propulsion Trends in Tankers, 2009. Disponível em: www.mandieselturbo.com, Acessado em 29 out. 2012.
- MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing of petroleum - volume one: natural gas**. PennWell Books, 1991.
- MAZETTO, B. M. **Avaliação de ciclos Rankine orgânicos para aplicação em refinarias**. Trabalho de final de curso de graduação. Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Mecânica, 2012.
- MILLER, R. G. Estimating global oil resources and their duration. **Norwegian Petroleum Society Special Publications**. v.6, 1996, pp. 43-56.
- MME - Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://bit.ly/WV6lrD>, Acessado em 23 jan. 2013.
- MORAN, J. M.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**. LTC- Livros Técnicos e Científicos, 4 ed, 2002.
- MORIN, E. **Introdução ao pensamento complexo**. Ed. Meridional/Sulina, Av. Osvaldo Aranha, 440 cj. 101, Porto Alegre, RS, 2005.

- NAKASHIMA, C. Y.; OLIVEIRA JR, S.; CAETANO, E. F. Subsea multiphase pumping system x gas lift: an exergo-economic comparison. **Thermal Engineering**, v. 3, 2004, pp. 1676-1790.
- OLIVEIRA JR, S.; HOMBEECK, M. V. Exergy analysis of petroleum separation processes in offshore platforms. **Energy Conversion and Management**, v. 38, 1997; pp. 1577-1584.
- PASSOS, J. C. Carnot e a Segunda Lei da Termodinâmica. **Revista de Ensino de Engenharia**. v. 22, nº 01, pp. 25-31, 2003.
- PASSOS, J. C. Os experimentos de Joule e a primeira lei da termodinâmica. **Revista de Ensino de Engenharia**. v. 31, nº 03, pp. 25-31, 2009.
- PELLEGRINI, L. F. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**. Tese (doutorado), 262p., Escola Politécnica da USP - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- PELLEGRINI, L. F.; OLIVEIRA JUNIOR, S. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermo-economic and environmental analysis and optimization. **Energy**, vol. 36, 2011, pp. 3704-3715.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H.; KIRKPATRICK, S. D. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw Hill, 4th edition, 1963.
- PETROBRAS. Processamento Primário de Petróleo - Escola de Ciências e Tecnologia E&P, Universidade Petrobras. Disponível em: www.onip.org.br/arquivos/cenpes.pdf. Acessado em 29 out. 2012a.
- PETROBRAS. Destaques Operacionais - Produção Mensal de Óleo e Gás Natural - Brasil e Internacional. Disponível em: <http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/destaques-operacionais>, Acessado em 25 out. 2012b.
- PETRO-SIM. SIM Suite and Energy Software V4.0. KBC Advanced Technologies PLC.
- REIS, L. B. **Geração de energia elétrica**. Editora Manole Ltda. 2 edição, Barueri, SP, 2011.
- RIAZI, M. R., **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. ASTM manual series: MNL50, ed. 1, 2005.
- RIAZI, M. R., NASIMI, N., ROOMI, Y. Estimating Sulfur Content of Crude oil Products and Crude Oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 38, 1999, No. 11, pp. 4507-4512.
- RIBEIRO, F. M.; SILVA, G. A. Life-cycle inventory for hydroelectric generation: a Brazilian case study. **Journal of Cleaner Production**. v. 18, 2010, pp.44-54.
- RIVERO, R. R. Application of the exergy concept in the petroleum refining and petrochemical industry. **Energy Conversion & Management**, v. 43, 2002, pp.1199-1220.

- RIVERO, R. R. Exergy simulation and optimization of adiabatic and diabatic binary distillation. **Energy**, v. 26, 2001, pp. 561-593.
- RIVERO, R.; ANAYA, A. Exergy analysis of a distillation tower for crude oil fractionation. **Computer-Aided Energy-Systems Analysis**, ISBN: 0-7918-0582-4, v 21, 1990, pp. 55-62.
- RIVERO, R.; GONZÁLEZ, G.; GARCÍA, V.; PULIDO, R.; ESCÁRCEGA, C. Exergy analysis of a Crude Oil Atmospheric Distillation Unit. **International Academy Publisher - Pergamon Press**, 1989, pp. 50-510.
- RIVERO, R.; HERNÁNDEZ, R. Exergoeconomic analysis of a refinery's utilities plant. **2nd Law Analysis of Energy Systems**. 1995, pp. 325-334.
- RIVERO, R. R.; MONTERO, G. A.; PULIDO, R. P. Terminología para la aplicación del método de Exergia. **Termoquímica**, 1990.
- RIVERO, R.; RENDÓN, C.; GALLEGOS, S. Exergy and Exergoeconomic Analysis of Crude Oil Distillation Unit. **Energy**, v. 29, 2004, pp. 1909-1927.
- RIVERO, R.; RENDÓN, C.; MONROY, L. The Exergy of Crude Oil Mixtures and Petroleum Fractions: Calculation and Application. **Int. J. Applied Thermodynamics**, v. 2, n. 3, 1999, pp. 115-123.
- RIVERO, R.; GARCIA, M.; URQUIZA, J. Simulation, exergy analysis and application of diabatic distillation to thertiary amyl methyl ether production unit of a crude oil refinery. **Energy**, v. 29, 2004, pp. 467-489.
- ROTTY, R. M.; PERRY, A. M.; REISTER, D. B. Net energy from nuclear power. **IEA Report, IEA-75-3**. 1975. Oak Ridge, TN, USA: Institute for Energy Analysis, Oak Ridge Associated Universities.
- SPEIGHT, J. G. New approaches to hydroprocessing. **Catalysis Today**, v. 98, 2004, pp. 55-60.
- SANTOS, J. C. S.; NASCIMENTO, M. A. R.; LORA, E. E. S.; REYES, A. M. M. On the negentropy application in thermoeconomics: a fictitious or an exergy component flow? **International Journal of Thermodynamics**, v.12, 2009, pp. 201-214.
- SAUAR, E.; RIVERO, R.; KJELSTRUP, S.; LIEN, K. Diabatic column optimization compared to isoforce columns. **Energy Convers. Mgmt**, v. 38, 1997, pp. 1777-1783.
- SCHMIDHEINY, S. **Mudando o Rumo: Uma Perspectiva Empresarial Global sobre Desenvolvimento e Meio ambiente**. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1992. 372 p.
- SILVA, J. A. M. **Sistema de informação para monitoração e diagnóstico de desempenho de unidades termelétricas de ciclo combinado**. Dissertação de mestrado, UNIFEI. Itajubá, MG, 2009.

- SILVA, J. A. M.; PELLEGRINI, L. F.; PLAZA, C.; RUCKER, C.; OLIVEIRA JR, S. Exergy and exergoeconomic analysis of a petroleum refinery utilities plant using the condensing to power method. **Proceedings of ENCIT**, 2010.
- SILVA, J. A. M.; PLAZA, C.; RUCKER, C.; OLIVEIRA JR, S. Exergy and thermoeconomic evaluation of a refinery utilities plant. **Proceedings of ECOS**, 2011.
- SILVA, A. C. B.; SANTOS, I. C.; CONCEIÇÃO, W. L. S.; NASCIMENTO, D. J. A.; SILVA, V. T. Operação Offloading: Análise Preliminar de Perigo e os Impactos Ambientais. **Revista Eletrônica Novo Enfoque**, v. 13, n. 13, 2011, pp. 207-221.
- SILVA, J. M.; SANTOS, J.; OLIVEIRA JR, S. The Condenser Product and Residues Allocation in Thermoeconomics. **Proceedings of ECOS**, 2010.
- SILVA TELLES, P. C. **Tubulações Industriais - Cálculo**. 6ª edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.
- SONG, G.; XIAO, J.; ZHAO, h.; SHEN, L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. **Energy**, v. 40, 2012, pp. 164-173.
- STEPANOV, V. S. Chemical Energies and Exergies of Fuels. **Energy**, v. 20, 1995, pp. 235-242.
- STORM VAN LEEUWEN, J. W.; SMITH, P. Nuclear power—the energy balance. (The Netherlands). Disponível em: <http://www.stormsmith.nl>. Acessado em 24/01/2013.
- SZARGUT, J. Exergy Analysis. **Academia - Research in Progress - Thermodynamics - Improving thermal processes**, v. 7, 2005a, pp. 31-33.
- SZARGUT, J. **Exergy Method: Technical and Ecological Applications**. Boston: WIT Press, 2005b. 164 p.
- SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988. 332 p.
- SZKLO, A.; MACHADO, G.; SCHAEFFER, R.; MARIANO, J.; SALA, J.; TAVARES, M. The impacts of a GTL plant on Brazil's oil products supply and refinery expansion. **Catalysis Today**, v. 106, 2005, pp. 123-128.
- SZKLO, A.; SCHAEFFER, R. Fuel specification, energy consumption and CO₂ emission in oil refineries. **Energy**, v. 32, 2007, pp. 1075-1092.
- SZKLO, A.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo - Tecnologia e Economia**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2008, 285 p.
- TARIGHALESAMI, A. H.; OMIDKHAH, M.R.; GHANNADZADEH, A.; HESAS, R. H. Thermodynamic evaluation of distillation columns using exergy loss profiles: a case study on the crude oil atmospheric distillation column. **Clean Techn Environ Policy**, v. 14, 2012, pp. 381-387.

- TARIGHALESAMI, A. H.; OMIDKHAH, M.R.; SINAKI, S. Y. An Exergy Analysis on a Crude Oil Atmospheric Distillation Column. **Chemical engineering Transactions**, v. 25, 2011.
- TAVARES, E. E. M.; SZKLO, A. S.; MACHADO, G. V.; SCHAEFFER, R.; MARIANO, B. J.; SALA, F. J. Oil refining expansion criteria for Brazil. **Energy Policy**, v. 34, 2006, pp. 3027-3040.
- TBG, Gasoduto Bolívia - Brasil - Informações Técnicas do Lado Brasileiro, 2011. Disponível em: <http://bit.ly/SFILnp> . Acessado em 08 nov. 2012.
- TCHANKE, B. F., LAMBRINOS, G., FRANGOUDAKIS, A. PAPADAKIS, G. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles - A review of various applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, pp. 3963-3979
- THERMAX, Hot Water Chillers - Specification Sheet. Disponível em: <http://www.thermax-europe.com/hotwater-spec-low-temp.aspx>. Acessado em 12 nov. 2012.
- THESS, A. **The entropy principle – Thermodynamics for the unsatisfied**. Springer, Ilmenau, 2011.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001, 271 p.
- THURSTON, R. H. **Reflections on the motive power of heat and on machines fitted to develop this power**. New York, American Society of Mechanical Engineers, 1943.
- TORFS, R.; HUYBRECHTS, D.; WOUTERS, G. Broeikasgasemissies, verzurende emissies en energiegebruik van energiedragers vanaf de ontginning tot aan de eindgebruiker, 1998, Flemish Institute for Technological Research (VITO).
- TORRES, C.; VALERO, A.; RANGEL, V.; ZALETA, A. On the Cost Formation Process of the Residues. **Energy**, v. 33, 2008, pp. 144-152.
- TRANSPETRO. Mapa_Transpetro. Disponível em: www.transpetro.com.br. Acessado em 01/11/2012.
- TRANSPETRO. Transpetro lança ao mar o primeiro navio do Proef. Disponível em: www.transpetro.com.br. Acessado em 30/10/2012.
- TSATSARONIS, G. Thermo-economic Analysis and Optimization of Energy Systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 19, n. 3, 1993, pp. 227-257.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPR). **Curso técnico de petróleo**. www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/tratament_de_aguas. Acessado em 11 ago. 2011.
- VALERO, A.; VALERO, A. The actual exergy of fossil fuel reserves. **Proceedings of ECOS**, 2011.
- VAN WYLEN; SONNTAG; BORGNAKKE. **Fundamentos da termodinâmica**. John Wiley & Sons, 5 ed., 1998.

WALL, G. Exergy – A Useful Concept within Resource Accounting. **Report no. 77-42**, Institute of Theoretical Physics, Göteborg, 1977. 58 p.

WHITE, S. W.; KULCINSKI, L. G. Birth to death analysis of the energy payback ratio and CO₂ gas emission rates from coal, fission, wind, and DT-fusion electrical power plants. **Fusion Engineering and Design**, vol. 248, 2000, pp. 473-481.

APÊNDICE A - DESCRIÇÃO DOS FLUXOS DA PLANTA DE UTILIDADES

Tabela A.1 - Descrição, propriedades e quantidades dos fluxos da planta de utilidades

Fluxo	Descrição	m [kg/s]	T[°C]	P [bar]	h [kJ/kg]	s[kJ/kg°C]	X [%]	B [kW]
1	Gás Natural	0,38	12,72	40,54	-	-		18.636,13
2	Vapor de Média	28,91	292,16	14,62	3.021,87	6,90		29.447,26
3	Vapor de Baixa	7,68	165,00	4,00	2.786,22	7,01		5.767,86
4	Eletricidade	11.021,89	-	-	-	-		11.021,89
5	Óleo Combustível	2,66	152,82	15,00	-	-		118.902,90
6	Potência de Eixo	26.765,26	-	-	-	-		26.765,26
7	Vapor de Alta	0,01	481,86	90,11	3.340,97	6,60		17,29
8	Vapor de Média	49,92	292,16	14,62	3.021,87	6,90		50.841,14
9	Vapor de Baixa	19,17	165,00	4,00	2.786,22	7,01		14.402,66
10	Eletricidade	4.374,98	-	-	-	-		4.374,98
11	Gás CO	127,18	628,64	0,98	-	-		126.570,73
12	Vapor de Média	24,39	292,16	14,62	3.021,87	6,90		24.844,35
13	Vapor de Baixa	6,37	165,00	4,00	2.786,22	7,01		4.787,34
14	Gás Combustível	4,92	25,69	5,91	-	-		236.139,62
15	Gás Natural	0,02	12,72	40,54	-	-		1.215,05
16	Vapor de Média	20,91	292,16	14,62	3.021,87	6,90		21.300,33
17	Água de Alta	0,91	143,21	117,51	610,29	1,76		127,29
18	Eletricidade	12.705,93	-	-	-	-		12.705,93
19	Vapor de Baixa	4,40	165,00	4,00	2.786,22	7,01		3.304,75
20	Gás Combustível	4,49	25,69	5,91	-	-		215.352,18
21	Gás Natural	4,18	12,72	40,54	-	-		206.328,09
22	Vapor de Média	14,38	292,16	14,62	3.021,87	6,90		14.648,22
23	Água de Alta	30,40	143,21	117,51	610,29	1,76		4.254,66
24	Eletricidade	7.397,15	-	-	-	-		7.397,15
25	Vapor de Baixa	18,63	165,00	4,00	2.786,22	7,01		13.997,58
26	Vapor de Média	0,01	292,16	14,62	3.021,87	6,90		11,25
27	Vapor de Média	5,67	292,16	14,62	3.021,87	6,90		5.777,30
28	Vapor de Baixa	0,06	165,00	4,00	2.786,22	7,01		45,80

29	Vapor de Média	0,00	292,16	14,62	3.021,87	6,90	0,00
30	Vapor de Baixa	0,37	165,00	4,00	2.786,22	7,01	279,16
31	Vapor de Média	0,39	292,16	14,62	3.021,87	6,90	398,62
32	Gás Natural	0,12	12,72	40,54	47.334,68	-	6.014,06
33	Água de Média	38,54	143,21	28,93	604,57	1,77	5.066,67
34	Eletricidade	10.819,52	-	-	-	-	10.819,52
35	Ar	109,10	25,00	1,00	104,93	0,37	0,00
36	Gás Natural	2,25	12,72	40,54	47.334,68	-	110.919,65
37	Eletricidade	37.795,57	481,86	90,11	3.340,97	-	37.795,57
38	Gás de Exaustão	111,35	535,85	1,03	559,36	-	27.844,02
39	Gás Combustível	1,94	25,69	5,91	46.219,04	-	92.941,30
40	Gás CO	127,18	628,64	0,98	1.472,01	-	126.570,73
41	Gás Combustível	1,12	25,69	5,91	46.219,04	-	53.677,19
42	Óleo Combustível	2,66	152,82	15,00	40.498,27	-	118.902,90
43	Gás Combustível	1,25	25,69	5,91	46.219,04	-	60.195,56
44	Vapor de Alta	35,90	481,86	90,11	3.340,97	6,60	51.271,25
45	Vapor de Alta	67,78	481,86	90,11	3.340,97	6,60	96.794,71
46	Vapor de Alta	56,88	481,86	90,11	3.340,97	6,60	81.231,07
47	Vapor de Alta	0,36	481,86	90,11	3.340,97	6,60	516,62
48	Vapor de Alta	66,75	481,86	90,11	3.340,97	6,60	95.325,12
49	Vapor de Alta	26,67	481,86	90,11	3.340,97	6,60	38.082,01
50	Vapor de Alta	12,71	481,86	90,11	3.340,97	6,60	18.153,09
51	Vapor de Alta	44,32	481,86	90,11	3.340,97	6,60	63.288,90
52	Vapor de Alta	9,74	481,86	90,11	3.340,97	6,60	13.914,00
53	Eletricidade	21.358,84	-	-	-	-	21.358,84
54	Potência de Eixo	5.756,90	-	-	-	-	5.756,90
55	Potência de Eixo	9.396,17	-	-	-	-	9.396,17
56	Potência de Eixo	13.717,41	-	-	-	-	13.717,41
57	Potência de Eixo	4.718,63	-	-	-	-	4.718,63
58	Vapor de Média	0,36	292,16	14,62	3.021,87	6,90	368,43
59	Vapor de Média	53,30	292,16	14,62	3.021,87	6,90	54.283,97
60	Vapor de Média	20,48	292,16	14,62	3.021,87	6,90	20.862,11
61	Vapor de Média	44,32	292,16	14,62	3.021,87	6,90	45.135,28
62	Mistura Saturada	13,45	67,67	0,28	2.496,51	7,42	0,95 4.555,56
63	Água	13,45	67,67	0,28	283,26	0,93	828,47

64	Calor	-	-	-	-	-		3.727,09
65	Mistura Saturada	6,18	67,68	0,28	2.475,95	7,36	0,94	2.078,44
66	Água	6,18	67,68	0,28	283,30	0,93		380,85
67	Calor	-	-	-	-	-		1.697,59
68	Mistura Saturada	12,71	67,68	0,28	2.477,12	7,36	0,94	4.275,25
69	Água	12,71	67,68	0,28	283,30	0,93		783,05
70	Vapor de Média	1,69	292,16	14,62	3.021,87	6,90		1.721,59
71	Vapor de Média	0,00	292,16	14,62	0,00	0,00		0,00
72	Vapor de Média	7,64	292,16	14,62	3.021,87	6,90		7.779,53
73	Vapor de Média	1,50	292,16	14,62	3.021,87	6,90		1.532,36
74	Vapor de Média	1,00	292,16	14,62	3.021,87	6,90		1.017,17
75	Vapor de Baixa	1,69	165,00	4,00	2.786,22	7,01		1.269,76
76	Vapor de Baixa	1,50	165,00	4,00	2.786,22	7,01		1.130,19
77	Ar	4,56	25,00	0,98	0,00	0,00		0,00
78	Ar	4,56	25,00	9,12	0,00	-0,63		861,41
79	Vapor de Baixa	9,74	165,00	4,00	2.786,22	7,01		7.318,69
80	Vapor de Baixa	22,98	165,00	4,00	2.786,22	7,01		17.264,93
81	Água	32,34	67,60	4,07	283,28	0,93		2.003,18
82	Água	43,35	25,00	4,07	105,21	0,37		2.180,77
83	Água	130,74	110,00	4,07	461,55	1,41		12.400,69
84	Água	1,00	194,94	14,12	829,66	2,28		203,34
85	Água	191,88	143,21	4,07	602,98	1,77		24.771,58
86	Água	38,54	143,21	4,07	602,98	1,77		4.975,02
87	Vapor de Baixa	0,00	165,00	4,00	0,00	0,00		0,00
88	Vapor de Baixa	7,64	165,00	4,00	2.786,22	7,01		5.737,81
89	Água de Média	38,54	143,21	28,93	604,57	1,77		5.066,67
90	Água de Alta	191,88	143,21	117,51	610,29	1,76		26.894,30
91	Água de Alta	124,66	143,21	117,51	610,29	1,76		17.473,24
92	Água de Alta	35,90	143,21	117,51	610,44	1,76		5.032,28
93	Água	1,21	25,00	4,07	105,21	0,37		61,08
94	Água	313,14	25,00	1,00	104,93	0,37		15.657,15
95	Água	257,26	25,00	4,07	105,21	0,37		12.942,04
96	Potência de Eixo	6.823,86	-	-	-	-		6.823,86
97	Água de Alta	56,88	152,43	119,80	649,78	1,85		8.623,17
98	Eletricidade	609,10	-	-	-	-		609,10

99	Eletricidade	15,96	-	-	-	-	15,96
100	Eletricidade	1.710,47	-	-	-	-	1.710,47
101	Eletricidade	154,33	-	-	-	-	154,33
102	Eletricidade	1.029,95	-	-	-	-	1.029,95
103	Gás Combustível	1,02	-	-	46.219,04	-	48.836,61
104	Gás Combustível	4,20	-	-	46.219,04	-	201.571,03
105	Gás Combustível	0,00	-	-	46.219,04	-	0,00
106	Vapor de Média	0,52	292,16	14,62	3.021,87	6,90	530,44
107	Vapor de Baixa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
108	Vapor de Baixa	0,00	165,00	4,00	0,00	0,00	0,00
109	Eletricidade	4.351,14	-	-	-	-	4.351,14
110	Calor	-	-	-	-	-	3.492,21
111	Água de Alta	67,78	142,43	117,51	606,95	1,75	9.419,34
112	Água de Alta	31,31	143,21	117,51	610,29	1,76	4.388,79
113	Vapor de Média	23	292	15	3.022	7	23.126,91
114	Vapor de Baixa	0	165	4	2.786	7	13,79
115	Vapor de Baixa	0	165	4	2.786	7	136,48
116	Água	9	25	4	105	0	447,38
117	Água	0	25	4	105	0	0,00
118	Gás Combustível	0	-	-	46.219	-	3.799,85
119	Gás Combustível	0	-	-	46.219	-	9.529,74
120	Água	1	25	4	105	0	61,08
121	Água	1	25	4	105	0	61,08
122	Eletricidade	4.964	-	-	-	-	4.964,00
106	Vapor de Média	0,52	292,16	14,62	3.021,87	6,90	530,44

APÊNDICE B - MEMORIAL DE CÁLCULO DA EXERGIA NECESSÁRIA AO TRANSPORTE MARÍTIMO DE PETRÓLEO E EMISSÃO DE CO₂

SUEZMAX HARTMANN REEDEREI

Gerador de energia elétrica/mecânica:		$\eta = 42\%$				
Óleo Combustível Pesado (<i>Bunker</i>):		87,27% C (wt)	PCI	41.500,00 kJ/kg		
Offloading do FPSO	Bombas de Lastro:	2 unidades	(1 em standby)			
	$\eta =$	70%	Consumo	30,04 GJ elétricos		
	Elevação =	35 m	Consumo	71,53 GJ comb.		
	Q =	1.750 m ³ /h	Consumo	1.723,64 kg comb.		
	Pot cons. =	0,24 MW	Emissão	5.515,49 kg CO ₂		
	horas =	35 h				
	Posicionamento Dinâmico:					
	Pot =	7,30 MW	Consumo	919,80 GJ elétricos		
	horas =	35 h	Consumo	2.190,00 GJ comb.		
			Consumo	52.771,08 kg comb.		
		Emissão	168.862,19 kg CO ₂			
Cruzeiro	Velocidade	13 nós	24,08 km/h	6,69 m/s		
	Vazão de combustível	36 t/dia		0,42 kg/s		
	Carga	166.645 m ³	154.980 t			
	ρ carga	930 kg/m ³				
	Distância	800,00 km				
	horas =	33,2 h				
	Consumo	4.924,88 GJ comb.				
	Consumo	118.671,82 kg comb.				
	Emissão	379.737,97 kg CO ₂				
Offloading do Navio	Bombas de Carga:	3 unidades	(todas usadas)			
	$\eta =$	70%	Consumo	304,07 GJ elétricos		
	Elevação =	140 m	Consumo	723,98 GJ comb.		
	Q =	3.500 m ³ /h	Consumo	17.445,24 kg comb.		
	Pot cons. =	1,77 MW	Emissão	55.823,01 kg CO ₂		
	horas =	15,9 h				
	Bombas de Lastro: (mesmas utilizadas no offloading do FPSO)					
	Consumo	13,62 GJ elétricos				
	Consumo	32,44 GJ comb.				
	Consumo	781,60 kg comb.				
Emissão	2.501,03 kg CO ₂					
ϕ <i>Bunker</i>		1,0656				
Resultados	Atividade	r (kJ/kg_carga)	r (kJ/kj_carga)	CO2 (kg_CO2/ kg_carga)	CO2 (g_CO2/ kj_carga)	%
	OffL. FPSO	15,54968404	3,4709E-04	1,13E-03	2,5115E-05	28%
	Cruzeiro	33,8621628	7,5585E-04	2,45E-03	5,4693E-05	62%
	OffL. Navio	5,20	1,1609E-04	3,76E-04	8,4003E-06	10%
	TOTAL	54,61	1,2190E-03	0,0040	8,8208E-05	100%

APÊNDICE C - MEMORIAL DE CÁLCULO DA EXERGIA NECESSÁRIA AO TRANSPORTE DUTOVIÁRIO DE PETRÓLEO

CHURCHILL: (Toda faixa de Re)

Q	0,630023188	m ³ /s	Bresse
Din	0,79374	m	
V	1,273239545	m/s	
ρ	930	kg/m ³	
μ	0,03	Pa.s	
Reynolds	31.329		
ϵ	3,62E-05	m	
ϵ/D	4,56006E-05		
A	1,93423E+20		
B	17,98273572		
f	0,023295736		
L	236.000,00	m	
ΔP	5.221,36	kPa	
g	9,81	m/s ²	
hL	572,31	m	
WL	3.289,58	kW	
Δz	590	m	
W Δz	3.391,26	kW	
W _{tot}	6.680,83	kW	
m	585,9215645	kg/s	
Pot _{fluido}	60,20950508	kJ/t.Km	
η bombas	60%		
Pot _{elétrica}	100,3491751	kJ/t.Km	

COLEBROOK (Re>4.000)

f	0,023372571
ΔP	5.238,58 kPa
hL	574,20 m
WL	3.300,43 kW
Δz	590 m
W Δz	3.391,26 kW
W _{tot}	6.691,68 kW
m	585,9215645 kg/s
Pot _{fluido}	60,32720033 kJ/t.Km
η bombas	60%
Pot _{elétrica}	100,5453339 kJ/t.Km

Colebrook

APÊNDICE D - MEMORIAL DE CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE PRESSÃO DURANTE O TRANSPORTE DE GÁS NATURAL POR GASODUTOS

A Eq.(D.1), dada em Manning e Thompson (1991), pode ser resolvida iterativamente para cálculo da pressão de saída, P_2 , de um dado gasoduto conhecendo-se a pressão de entrada, P_1 , a vazão, Q_s , e a compressibilidade, Z_m , a densidade relativa, SG , e a temperatura média, T , do gás natural transportado bem como o fator de atrito F , o comprimento L e a variação de elevação, Δz , do gasoduto. Esta equação é específica para transporte de gás natural desprezando a variação de energia cinética e temperatura durante o escoamento e levando em consideração fatores empíricos para unidades inglesas. O fator de atrito utilizado, F , é uma função do fator de atrito dado por Darcy-Weisbach ($F=1/(f/4)^{0,5}$).

$$Q_s = 38,77 \cdot \left(\frac{Tb}{Pb} \right) \cdot F \cdot d^{2,5} \cdot \left[\frac{P_1^2 - P_2^2 - \left(\frac{0,0375 \cdot SG \cdot \Delta z \cdot P_m^2}{Z_m \cdot T} \right)}{SG \cdot T \cdot Z_m \cdot L} \right] \quad (D.1)$$

Note que para um gasoduto sem variação de elevação, a pressão de saída, 75,49 bar é bem próxima à pressão relatada por (TBG, 2012), 73 bares, para as condições do gasoduto em questão. A tab. D.1, mostra os valores utilizados na Eq.(D.1) em unidades inglesas e no sistema Internacional de Unidades (SI).

Tabela D.1 - Dados utilizados na Eq.D.1.

Unidades Inglesas		SI	
Q [scfd]	1.060.070.671,38	30.000.000,00	Nm ³ /dia
Tb [R]	527,67	20,00	C
Pb [psia]	14,70	1,01	bar
F	21,69	21,69	
d [in]	32,00	0,81	m
P1 [psia]	1.407,84	97,00	bar
P2 [psia]	1.095,58	75,49	bar
SG %	0,60	0,60	%
MW	17,45	17,45	kg/kmol
Zm	0,82	0,82	%
T [R]	550,17	32,50	C
L [miles]	78,17	125,80	km
Pm [psia]	1.258,20	86,69	bar

APÊNDICE E - TABELA DOS CUSTOS CALCULADOS PARA FIG. 8.1

Os custos exegéticos não renováveis, totais e de emissão de CO₂ calculados interativamente para o sistema cíclico apresentado na Fig.8.1 são mostrados na Tab.E.1.

Tabela E.1 - Custos referentes à Fig.8.1

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b
cB _{NR_comb} (kJ/kJ)	1,0000	0,0308	1,0000	0,0027	0,0000	0,0160	0,0592	0,4022	1,0060	1,0340
cB _{T_comb} (kJ/kJ)	1,0000	2,2553	1,0000	1,2242	1,0000	1,0160	1,0592	7,2025	1,0060	1,0340
cCO _{2_inicial} (g/kJ _{prod})	0,0000	0,0008	0,0000	0,0012	0,0000	0,0009	0,0039	0,0266	0,0003	0,0019
Correntes	10a	10b	11	12	13	14a	14b	15	16	17
cB _{NR_comb} (kJ/kJ)	1,0075	1,0643	1,0496	1,0643	1,0374	2,7986	2,4178	1,0000	1,0071	1,0078
cB _{T_comb} (kJ/kJ)	1,0082	1,0643	1,0504	1,0643	1,0382	2,8146	2,4296	1,0000	1,0122	1,0129
cCO _{2_inicial} (g/kJ _{prod})	0,0004	0,0019	0,0027	0,0019	0,0031	0,1998	0,1326	0,0000	0,0005	0,0005
Correntes	18	19	20	21	22	23	24	25		
cB _{NR_comb} (kJ/kJ)	3,1597	1,0000	1,0215	1,0410	3,0905	2,4027	0,3329	1,0000		
cB _{T_comb} (kJ/kJ)	3,1919	1,0000	1,0386	1,0583	3,1420	2,5520	1,7960	1,0000		
cCO _{2_inicial} (g/kJ _{prod})	0,2479	0,0000	0,0014	0,0026	0,0076	0,1490	0,0172	0,0000		

Na Tab.E.1 a corrente 9a é referente ao petróleo produzido offshore e 9b é referente ao gás natural também produzido offshore, 10a refere-se ao petróleo transportado e 10b ao gás natural transportado (ambos até a refinaria), 14a refere-se à energia elétrica produzida por uma termelétrica à óleo combustível e 14b refere-se à energia elétrica produzida por uma termelétrica à gás natural.