

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRESSA GUEDES DE FREITAS

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GLP EM UMA COLUNA  
DESBUTANIZADORA**

Maceió – AL

2024

ANDRESSA GUEDES DE FREITAS

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GLP EM UMA COLUNA  
DESBUTANIZADORA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao curso de Engenharia Química da  
Universidade Federal de Alagoas como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador/a: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Coorientador/a: Prof. Dr. Rodolfo Junqueira  
Brandão

Maceió – AL

2024

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 –661

- F866s Freitas, Andressa Guedes de.  
Simulação e otimização da produção de GLP em uma coluna desbutanizadora / Andressa Guedes de Freitas. - 2024.  
76 f : il.
- Orientador: João Inácio Soletti.  
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoa, Centro de Tecnologia. Maceió, 2024.
- Bibliografia: f. 74-76.
1. Simulação de processos químicos. 2. Gás liquefeito de petróleo. 3. Destilação.  
4. Torre desbutanizadora. I. Título.

CDU: 66.08

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu marido Henrique Cordeiro Rozendo, por todo amor e companheirismo. Seu apoio incondicional são o alicerce deste trabalho.

Ao meu leal companheiro Nescau, fonte inesgotável de alegria. Suas travessuras e carinho foram uma constante motivação durante os momentos desafiadores deste projeto.

As minhas companheiras de graduação, mulheres inspiradoras e futuras engenheiras talentosas, Wanessa Julianne, Ana Beatriz Holanda, Sarah Rodrigues e Larissa Yasmim Alves, pelo apoio emocional e acadêmico que me proporcionaram ao longo desta jornada desafiadora. Não tenho dúvidas de que este caminho teria sido muito mais difícil sem a presença de vocês. A vocês, o meu mais sincero obrigado.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. João Inácio Soletti, um professor memorável, minha gratidão pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional ao longo do curso.

À toda equipe Técnica Operacional da UPGN-AL, por sua incrível contribuição ao meu desenvolvimento profissional.

À ORIGEM ENERGIA, por fornecer as informações que possibilitaram a realização deste trabalho.

*“Je suis de ceux qui pensent que la science est d’une grande beauté.”*  
*“Eu estou entre aqueles que pensam que a ciência possui grande beleza.”*  
— Marie Skłodowska-Curie

## RESUMO

A destilação é amplamente utilizada na indústria química como um dos principais métodos de separação. Essa operação unitária é realizada por meio de uma coluna de destilação, um equipamento projetado para promover a separação dos componentes de uma mistura, levando em consideração as diferenças de volatilidades desses constituintes. Um exemplo relevante da aplicação da destilação é a produção do gás liquefeito de petróleo (GLP), conhecido popularmente como gás de cozinha. A coluna de estudo deste trabalho integra a Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) localizada em Pilar-AL, as variáveis de processo que compõem esta torre desbutanizadora são ajustadas manualmente por operadores através de instrumentos convencionais. As principais variáveis que compõe a torre são relacionadas à temperatura do refeedor, vazão de refluxo, pressão e composição da corrente de alimentação. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo, analisar a influência das principais variáveis de processo de uma coluna desbutanizadora na especificação de GLP e identificar condições que possibilitem a redução do consumo energético. Inicialmente foram simuladas as condições operacionais da coluna, utilizando um simulador Aspen Plus® e verificou-se que o melhor modelo termodinâmico foi Peng-Robson para a validação com os dados reais de operação. Em seguida, foi efetuada uma análise de sensibilidade nas variáveis previamente selecionadas visando avaliar o impacto das mesmas na especificação do produto de topo. Com base nesses dados, foi realizada uma proposta de otimização energética, visando minimizar o consumo energético específico (kWh/kg de GLP) da coluna. Obteve-se uma redução significativa no consumo energético dos equipamentos, devido à redução dos valores operacionais das variáveis controladas avaliadas. Essas diminuições geraram um significativo impacto no consumo energético, já que sua operação necessitou de menos energia do sistema. A análise de custo operacional estimou uma redução no custo de produção de 1.409,64R\$/h e um aumento de 9.297,37 R\$/h no lucro, em uma perspectiva macro, o impacto gerado seria de uma economia de 223.136,88 R\$/dia. De acordo com as simulações, esta nova proposta de operação da coluna, não resultaria em prejuízo na especificação do produto de topo, que permaneceu nos limites estabelecidos pela Resolução ANP N° 825, de 28 de agosto de 2020, com menos de 2%(V) de componentes pentanos e mais pesados( $C_{5+}$ ).

**Palavras-Chave:** Simulação de processos químicos, GLP, destilação, torre desbutanizadora.

## ABSTRACT

Distillation is widely used in the chemical industry as one of the main separation methods. This unit operation is performed through a distillation column, a piece of equipment designed to promote the separation of components in a mixture, taking into account the differences in volatilities of these constituents. A relevant example of distillation application is the production of liquefied petroleum gas (LPG), commonly known as cooking gas. The column studied in this work is part of the Natural Gas Processing Unit (UPGN) located in Pilar-AL. The process variables that compose this deisobutanizer tower are manually adjusted by operators using conventional instruments. The main variables of the tower are related to the reboiler temperature, reflux flow rate, pressure, and composition of the feed stream. Thus, the present study aimed to analyze the influence of the main process variables of a deisobutanizer column on LPG specification and identify conditions that allow the reduction of energy consumption. Initially, the operational conditions of the column were simulated using an Aspen Plus® simulator, and it was found that the best thermodynamic model was Peng-Robson for validation with actual operating data. Next, a sensitivity analysis was carried out on the previously selected variables to assess their impact on the specification of the overhead product. Based on these data, an energy optimization proposal was made to minimize the specific energy consumption (kWh/kg of LPG) of the column. A significant reduction in equipment energy consumption was achieved due to the reduction of the operational values of the evaluated controlled variables. These decreases had a significant impact on energy consumption, as their operation required less energy from the system. The operational cost analysis estimated a reduction in production cost of 1,409.64 R\$/h and an increase in profit of 9,297.37 R\$/h. From a macro perspective, the impact generated would result in savings of 223,136.88 R\$/day. According to the simulations, this new column operation proposal would not result in a loss in the specification of the overhead product, which remained within the limits established by ANP Resolution N° 825, of August 28, 2020, with less than 2%(V) of pentanes and heavier components ( $C_{5+}$ ).

**Keywords:** Chemical process simulation, LPG, distillation, debutanizer tower.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Estrutura básica de uma análise cromatográfica.....                                                                                                                                                | 21 |
| Figura 2 - Configuração básica de um cromatógrafo a gás .....                                                                                                                                                 | 21 |
| Figura 3 - Representação esquemática de um cromatograma .....                                                                                                                                                 | 22 |
| Figura 4 - Etapas do processo da unidade de processamento de gás natural deste estudo .....                                                                                                                   | 23 |
| Figura 5 - Prato com borbulhadores, a fluxo cruzado, para o contato de duas fases fluidas. O escoamento do gás está indicado pelas setas finas, enquanto o do líquido é representado pelas setas cheias ..... | 25 |
| Figura 6 - Esquemático da coluna de destilação, indicando o prato de alimentação e as seções de Retificação e Esgotamento.....                                                                                | 26 |
| Figura 7 - Representação esquemática de uma coluna de destilação fracionada .....                                                                                                                             | 27 |
| Figura 8 - Esquema simplificado da área de fracionamento da UPGN-AL, composta pelas seguintes torres: desmetanizadora, desetanizadora e desbutanizadora.....                                                  | 29 |
| Figura 9 - Valores de volatilidade (K) dos componentes da mistura de LGN conforme a distribuição dos estágios da coluna .....                                                                                 | 30 |
| Figura 10 - Comportamento Pv da equação de van der Waals. Este comportamento é representativo de outras equações de estado cúbicas .....                                                                      | 32 |
| Figura 11 - Fluxograma de seleção para modelo termodinâmico apropriado a depender da natureza da mistura.....                                                                                                 | 44 |
| Figura 12 - <i>Flowsheet</i> da simulação da coluna desbutanizadora no Aspen Plus.....                                                                                                                        | 51 |
| Figura 13 - Definição das variáveis manipuladas, especificação de sua categoria e intervalo de variação. aba inicial do Aspen Plus® após acesso da ferramenta <i>Sensitivity</i> .....                        | 53 |
| Figura 14 - Definição das variáveis de comparação, as variáveis que devem ser analisadas .                                                                                                                    | 53 |
| Figura 15 -Tabulação das variáveis avaliadas em relação as variáveis manipuladas.....                                                                                                                         | 54 |
| Figura 16 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de metano na corrente de topo .....                                                                                             | 55 |
| Figura 17 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de etano na corrente de topo .....                                                                                              | 56 |
| Figura 18 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de propano na corrente de topo .....                                                                                            | 56 |
| Figura 19 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de butano na corrente de topo .....                                                                                             | 56 |

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 20 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de pentano na corrente de topo .....                                                        | 57 |
| Figura 21 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de etano na corrente de topo .....                                                   | 57 |
| Figura 22 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de etano na corrente de topo .....                                                   | 58 |
| Figura 23 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de propano na corrente de topo .....                                                 | 58 |
| Figura 24 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de butano na corrente de topo.....                                                   | 59 |
| Figura 25 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de pentano na corrente de topo.....                                                  | 59 |
| Figura 26 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de metano na corrente de topo .....                                                   | 60 |
| Figura 27 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de etano na corrente de topo .....                                                    | 61 |
| Figura 28 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de propano na corrente de topo .....                                                  | 61 |
| Figura 29 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de butano na corrente de topo .....                                                   | 61 |
| Figura 30 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de pentano na corrente de topo .....                                                  | 62 |
| Figura 31 - Análise de sensibilidade da composição C3 + da corrente de alimentação sobre a fração molar de etano na corrente de topo.....                                 | 63 |
| Figura 32 - Análise de sensibilidade da composição C3 + da corrente de alimentação sobre a fração molar de pentano na corrente de topo.....                               | 63 |
| Figura 33 - Análise de sensibilidade da composição C3 + da corrente de alimentação sobre fração molar de propano na corrente de topo .....                                | 63 |
| Figura 34 - Análise de sensibilidade da composição C3 + da corrente de alimentação sobre a fração molar de butano na corrente de topo .....                               | 63 |
| Figura 35 - <i>Input</i> da definição das variáveis que serão analisadas pela função objetivo, aba da ferramenta <i>Optimization</i> do <i>software</i> Aspen Plus® ..... | 64 |
| Figura 36 - A função objetivo ( <i>fx</i> ) foi inserida no Aspen Plus®, em linguagem Fortran.....                                                                        | 65 |

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 37 - Especificação da ação aplicada a função objetivo, neste caso sua minimização, e seleção das restrições que devem ser consideradas ..... | 65 |
| Figura 38 - Especificação da restrição aplicadas a função objetivo para o componente etano                                                          | 66 |
| Figura 39 - Especificação dos limites admissíveis para a restrição, o caso ilustrado se aplica ao componente etano .....                            | 66 |
| Figura 40 - Seleção das variáveis manipuladas e dos seus intervalos de variação na ferramenta <i>Optimization</i> do Aspen Plus .....               | 67 |
| Figura 41 - Resultado da simulação de otimização para o parâmetro razão de refluxo .....                                                            | 67 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Componentes do GLP e seus limites, analisados na UPGN de Pilar-AL como parâmetros de especificação, conforme a resolução N.825/2020 da ANP .....               | 20 |
| Tabela 2 - Parâmetros “Atr” para algumas Equações de Estado Cúbicas mais comuns .....                                                                                     | 34 |
| Tabela 3 - Composição representativa da corrente de alimentação da torre desbutanizadora .                                                                                | 40 |
| Tabela 4 - Especificações de projeto da Coluna Desbutanizadora .....                                                                                                      | 41 |
| Tabela 5 - Especificações de projeto dos equipamentos auxiliares da coluna desbutanizadora .....                                                                          | 42 |
| Tabela 6 - Condições operacionais da corrente de alimentação .....                                                                                                        | 42 |
| Tabela 7 - Condições operacionais da torre desbutanizadora.....                                                                                                           | 43 |
| Tabela 8 - Variáveis da coluna desbutanizadora e seus intervalos de variação, utilizados na análise de sensibilidade .....                                                | 46 |
| Tabela 9 - Composição da corrente de alimentação e Intervalo de variação da fração molar de propanos e mais pesados (C3+), considerado nas análises de sensibilidade..... | 46 |
| Tabela 10 - Relação dos equipamentos que possuem custo operacional e suas cargas requeridas (kW).....                                                                     | 49 |
| Tabela 11 - Preço (R\$/kg) de venda do produto especificado (GLP).....                                                                                                    | 49 |
| Tabela 12 - Custo (R\$/kWh) dos insumos energéticos.....                                                                                                                  | 49 |
| Tabela 13 - Identificação dos equipamentos e do módulo de simulação no Aspen Plus.....                                                                                    | 51 |
| Tabela 14 - Comparação dos dados reais de composição do produto de topo, com os resultados da simulação utilizando a equação de Estado de Peng-Robinson (PR).....         | 52 |
| Tabela 15 - Comparação dos resultados obtidos com as simulações de otimização, em relação ao caso referência .....                                                        | 68 |
| Tabela 16 - Comparativo dos resultados de otimização obtidos com o caso referência, para as cargas requeridas (kW) dos equipamentos .....                                 | 68 |
| Tabela 17 - Estimativa de composição da corrente de topo após otimização dos parâmetros, comparativo com o caso referência e especificação.....                           | 70 |
| Tabela 18 – Comparativo da vazão de destilado obtida e a receita de venda de GLP, para o caso de referência e após otimização.....                                        | 71 |
| Tabela 19 - Comparativo do custo operacional e lucro da produção calculado para os cenários analisados .....                                                              | 71 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |                                                |
|-------|------------------------------------------------|
| ANP   | Agência Nacional do Petróleo                   |
| AS    | Análise de Sensibilidade                       |
| ASPEN | <i>Advanced System for Process Engineering</i> |
| Atr   | Interações Atrativas                           |
| CG    | Cromatografia Gasosa                           |
| CLAE  | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência       |
| CP    | Cromatografia em Papel                         |
| ELV   | Equilíbrio Líquido-Vapor                       |
| FID   | <i>Flame Ionization Detector</i>               |
| GLP   | Gás Liquefeito de Petróleo                     |
| LGN   | Líquido de Gás Natural                         |
| PR    | Peng-Robinson                                  |
| RK    | Redlich-Kwong                                  |
| SRK   | Soave-Redlich-Kwong                            |
| TCD   | <i>Thermal Conductivity Detector</i>           |
| TPC   | Cromatografia de Camada Delgada                |
| UPGN  | Unidade de Processamento de Gás Natural        |
| UTG   | Unidade de Tratamento de Gás                   |
| VdW   | Van der Waals                                  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|               |                                                                           |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $A$           | Parâmetro Adimensional                                                    |
| $a_{ij}$      | Coefficiente cruzado                                                      |
| $a_{mis}$     | Parâmetro de forças de atração molecular de acordo com a regra de mistura |
| $a$           | Parâmetro de forças de atração molecular                                  |
| $\alpha(T)$   | É uma função adimensional da temperatura reduzida e do fator acêntrico    |
| $\alpha_{ij}$ | Volatilidade relativa                                                     |
| $B$           | Parâmetro Adimensional                                                    |
| $b_{mis}$     | Parâmetro de volume molecular de acordo com a regra de mistura            |
| $b$           | Parâmetro de volume molecular                                             |
| $^{\circ}C$   | Graus Celsius                                                             |
| $C_2H_6$      | Etano                                                                     |
| $C_3C_8$      | Propano                                                                   |
| $C_{3+}$      | Propano e mais pesados                                                    |
| $C_4H_{10}$   | Butano (i-butano e n-butano)                                              |
| $C_5H_{12}$   | Pentano (i-pentano e n-pentano)                                           |
| $C_{5+}$      | Gasolina Natural                                                          |
| $C_6H_{14}$   | Hexano                                                                    |
| $C_7H_{16}$   | Heptano                                                                   |
| $C_8H_{18}$   | Octanos                                                                   |
| $CH_4$        | Metano                                                                    |
| $CO_2$        | Dióxido de Carbono                                                        |
| $C_{op}$      | Custo Operacional ( $R\$/h$ )                                             |
| $C_E$         | Custo Elétrico ( $R\$/kWh$ )                                              |
| $C_{GN}$      | Custo do Gás Natural ( $R\$/kWh$ )                                        |
| $D$           | Produto de Topo da Coluna de Destilação                                   |
| $E_{req}$     | Energia requerida pelos equipamentos ( $kW$ )                             |
| $E_{refV}$    | Energia requerida pelo refeedor ( $kW$ )                                  |
| $F$           | Carga de Alimentação da Coluna de Destilação                              |
| $FO$          | Função Objetivo ( $kWh/kg$ de GLP )                                       |
| $g^E$         | Gibbs de excesso                                                          |
| $H_2O$        | Água                                                                      |

|             |                                                            |
|-------------|------------------------------------------------------------|
| $H_2S$      | Sulfeto de Hidrogênio                                      |
| $h$         | Hora                                                       |
| $kg$        | Quilograma                                                 |
| $kWh$       | Quilowatt-Hora                                             |
| $kg/cm^2$   | Quilograma por centímetro quadrado                         |
| $k$         | É uma constante(fixa) para cada substância                 |
| $k_{ij}$    | Coeficiente de interação binária                           |
| $K$         | Volatilidade                                               |
| $L_o$       | Refluxo                                                    |
| $L$         | Lucro obtido                                               |
| $M_{GLP}$   | Vazão mássica de GLP ( $kg/h$ )                            |
| $NO_X$      | Óxidos de Nitrogênio                                       |
| $P$         | Pressão                                                    |
| $P_c$       | Pressão crítica                                            |
| $P_r^{Sat}$ | Pressão de vapor (ou saturação) reduzida                   |
| $P_{GLP}$   | Preço de venda do GLP ( $R\$/kg$ )                         |
| $R$         | Constante universal dos gases ideais                       |
| $RV_{GLP}$  | Receita de venda do GLP ( $R\$/h$ )                        |
| $SO_X$      | Óxidos de Enxofre                                          |
| $T_c$       | Temperatura crítica                                        |
| $T_r$       | Temperatura reduzida                                       |
| $T$         | Temperatura                                                |
| $U_{Con}$   | Potência total requerida pelos resfriadores de ar ( $kW$ ) |
| $U_{bom}$   | Potência total requerida pela bomba de refluxo( $kW$ )     |
| $v_c$       | Volume molar crítico                                       |
| $v$         | Volume molar                                               |
| $V$         | Volume                                                     |
| $V_{GLP}$   | Vazão mássica de GLP ( $kg/h$ )                            |
| $W$         | Produto de fundo da coluna de destilação                   |
| $\omega$    | Fator acêntrico                                            |
| $x_i$       | Composição da substância i na fase vapor                   |

|         |                                            |
|---------|--------------------------------------------|
| $y_i$   | Composição da substância i na fase líquida |
| $Z$     | Fator de compressibilidade                 |
| $Z_c$   | Fator compressibilidade no ponto crítico   |
| $\%(V)$ | Porcentagem volumétrica                    |

## SUMÁRIO

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO.....                                                  | 17 |
| 2. OBJETIVOS.....                                                   | 18 |
| 2.1 Geral.....                                                      | 18 |
| 2.2 Específicos .....                                               | 18 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                       | 19 |
| 3.1 Gás Liquefeito de Petróleo.....                                 | 19 |
| 3.2 Cromatografia .....                                             | 20 |
| 3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG) .....                               | 21 |
| 3.3 Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN).....             | 22 |
| 3.4 Destilação.....                                                 | 24 |
| 3.4.1 Destilação Fracionada.....                                    | 27 |
| 3.4.1.1 Coluna Desbutanizadora .....                                | 28 |
| 3.5 Volatilidade .....                                              | 30 |
| 3.5.1 Componentes – Chave .....                                     | 31 |
| 3.6 Equações de Estado Cúbicas.....                                 | 32 |
| 3.6.1 Regras de Misturas .....                                      | 36 |
| 3.7 Simulação de Processos .....                                    | 37 |
| 3.7.1 ASPEN PLUS ®.....                                             | 37 |
| 3.8 Análise de Sensibilidade .....                                  | 38 |
| 3.9 Otimização de Processos .....                                   | 38 |
| 4. METODOLOGIA.....                                                 | 40 |
| 4.1 Coleta de Dados de Operação e Projeto.....                      | 40 |
| 4.1.1 Especificação dos Componentes .....                           | 40 |
| 4.1.2 Especificação das Condições Operacionais e Equipamentos ..... | 41 |
| 4.2 Escolha do Modelo Termodinâmico .....                           | 43 |
| 4.3 Análise de Sensibilidade .....                                  | 45 |
| 4.4 Otimização .....                                                | 47 |
| 4.4.1 Equacionamento do Custo e do Lucro de Produção.....           | 48 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                    | 50 |
| 5.1 Validação do Modelo Termodinâmico .....                         | 50 |
| 5.2 Análise de Sensibilidade .....                                  | 52 |
| 5.2.1 Razão de Refluxo.....                                         | 55 |
| 5.2.2 Temperatura do Refervedor .....                               | 57 |
| 5.2.3 Pressão de Alimentação .....                                  | 60 |

|       |                                             |    |
|-------|---------------------------------------------|----|
| 5.2.4 | Composição da Corrente de Alimentação ..... | 62 |
| 5.3   | Otimização .....                            | 64 |
| 5.3.1 | Custo e Lucro Previsto .....                | 71 |
| 6.    | CONCLUSÕES .....                            | 72 |
|       | REFERÊNCIAS .....                           | 74 |

## 1. INTRODUÇÃO

A destilação é amplamente empregada nas indústrias petroquímicas como um dos principais métodos de separação. Essa operação unitária é realizada por meio de uma coluna de destilação, um equipamento projetado para promover a separação dos componentes de uma mistura, levando em consideração as diferenças de volatilidades desses constituintes. Consiste na evaporação parcial do líquido e sucessivas condensações (Gorak; Sorensen, 2014). Este processo permite alta eficácia para obtenção de produtos com grau de pureza elevado. Em contrapartida, há um alto custo de energia e baixa eficiência termodinâmica, associados às condições operacionais do processo (Kiss *et al.*, 2012).

Um exemplo relevante de aplicação da destilação é a produção do Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), conhecido popularmente como gás de cozinha. O GLP é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, sobretudo propano e butano, podendo conter pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos e impurezas. Seu processo de obtenção ocorre por meio de uma coluna fracionadora, também denominada de torre desbutanizadora (Vaz *et al.*, 2008).

Industrialmente, o GLP é obtido através do processo de purificação do gás natural, em uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) com o propósito de ser condicionado e processado. Nesta unidade, o gás é submetido aos processos de desidratação, dessulfurização, e separação das frações leves (metano e etano que formam o gás processado ou residual) das mais pesadas (propano e butano que compõem o GLP) e um produto na faixa da gasolina, denominado gasolina natural ou C5+ (Thomas, 2001).

A coluna a ser analisada neste trabalho integra uma UPGN localizada em Pilar, Alagoas. Nessa instalação, o processo de especificação do GLP segue os parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), conforme a Resolução N° 825/2020. Esta resolução define os padrões de especificação e controle de qualidade do GLP comercializado em todo o território nacional. O GLP é considerado especificado a partir de análises físico-químicas, como a cromatografia. Que é uma técnica analítica utilizada para determinar a composição qualitativa e quantitativa dos componentes presentes na mistura. O controle das variáveis de processo desta torre desbutanizadora é realizado manualmente por operadores através de instrumentos convencionais. As principais variáveis que compõe a torre estão relacionadas à temperatura de fundo, vazão de refluxo e pressão e composição da corrente de alimentação.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo, a análise das principais variáveis de processo, visando compreender sua influência na especificação do produto e identificar

oportunidades de redução no consumo energético. Para isso, serão utilizados o simulador comercial Aspen Plus® e embasamento técnico-científico para os cálculos das relações de equilíbrio, propriedades físico-químicas e termodinâmicas, modelagem e simulação do processo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

O objetivo desse trabalho é analisar a influência das principais variáveis de processo de uma coluna desbutanizadora na especificação de GLP e identificar condições que possibilitem reduzir o consumo energético. Buscando otimizar o processo de produção, diminuindo as ocasiões de perdas devido ao reprocessamento do gás.

### **2.2 Específicos**

- Simular uma coluna desbutanizadora, através do software comercial Aspen Plus®;
- Conduzir uma análise de sensibilidade nas principais variáveis operacionais da coluna;
- Propor melhorias para otimização do processo de destilação, visando a redução no consumo energético.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Gás Liquefeito de Petróleo

O gás liquefeito de petróleo (GLP) mais conhecido pelos usuários em geral e comercializado em maior volume é popularmente chamado de “gás de cozinha”, e é o produto que a ANP classifica como uma mistura de propano/butano. Apesar da classificação da ANP, os principais constituintes do produto são: propano, propeno, isobutano, n-butano e buteno. Podendo conter pequenos teores de outros hidrocarbonetos como, por exemplo, etano e pentanos (PETROBRAS, 2022).

O GLP é uma substância incolor e, caso possua baixo teor de enxofre, torna-se inodoro. Para possibilitar a identificação de vazamentos em situações eventuais, adiciona-se uma pequena quantidade de um composto de enxofre, geralmente etil mercaptano, conferindo-lhe um odor distintivo e facilmente identificável. A queima do GLP é considerada limpa, comparada a dos combustíveis mais pesados, com reduzido nível de emissão de particulados,  $SO_x$  e  $NO_x$ . Produz também baixo nível de emissões de  $CO_2$  por unidade de energia gerada, em relação aos combustíveis líquidos, por sua alta proporção Hidrogênio/Carbono (PETROBRAS, 2022).

O GLP pode ser transportado e armazenado como líquido e quando liberado, é vaporizado e é queimado como gás. O GLP pode ser facilmente levado do estado líquido para o estado gasoso e vice-versa. Esta característica faz do GLP um combustível único.

A especificação técnica do GLP é estabelecida pela Resolução ANP Nº 825, de 28 de agosto de 2020. E dispõe sobre a especificação e o controle da qualidade do produto comercializado pelos agentes econômicos no território nacional. Dentre os requisitos, temos:

- A pressão de vapor a 37, 8°C não deve ultrapassar o valor 1430 kPa o que limita a quantidade de leves.
- Pentanos e mais pesados não deve ultrapassar o valor 2,04 %(V), o que limita a quantidade de pesados.

Este estudo se concentra na análise das variáveis de uma coluna desbutanizadora e seus impactos na especificação do GLP. A concentração de componentes leves e pesados, cuja determinação é influenciada pela composição, desempenha um papel crucial no monitoramento da conformidade com as especificações. Para isso, será tomado como referência os componentes e seus respectivos limites apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Componentes do GLP e seus limites, analisados na UPGN de Pilar-AL como parâmetros de especificação, conforme a resolução N.825/2020 da ANP

| <b>Componente</b>       | <b>GLP (Especificação)</b> |
|-------------------------|----------------------------|
| Metano                  | Máx. 1,04 %(V)             |
| Etano                   | Máx. 14,04 %(V)            |
| Propano                 | Máx. 80,04 %(V)            |
| Butanos                 | Máx. 57,5 %(V)             |
| Pentanos e mais pesados | Máx. 2,04 %(V)             |

Fonte: Origem Energia, 2023.

A composição química do GLP geralmente é expressa em porcentagem volumétrica (ou quantidade de matéria) para todos os seus componentes. A determinação da composição do GLP é obtida por meio de análise cromatográfica, técnica amplamente utilizada na indústria do petróleo para a caracterização de misturas gasosas.

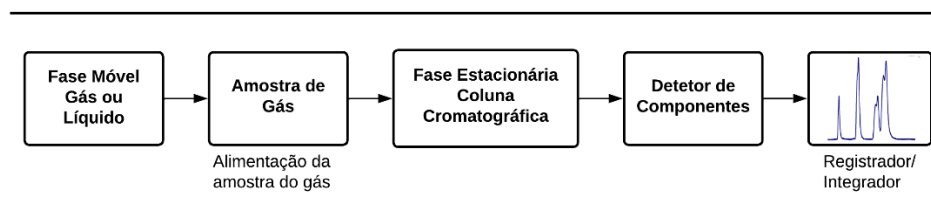
### 3.2 Cromatografia

A cromatografia é uma técnica empregada na separação dos componentes de uma mistura, sendo um processo físico de separação, no qual os componentes a serem separados distribuem-se em duas fases: estacionária e móvel. A fase estacionária, seja sólida ou líquida, é disposta sobre um suporte sólido de grande área superficial. A fase móvel, podendo ser gasosa, líquida ou até mesmo um fluido supercrítico, percorre a fase estacionária, arrastando consigo os vários componentes da mistura. A separação cromatográfica é baseada na distribuição dos componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta das diferenças de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel devido às diferentes interações com a fase estacionária (Peres, 2022).

Diferentes tipos de cromatografia são utilizados, entre eles a cromatografia em papel (CP), cromatografia de camada delgada (TLC), cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A escolha do método cromatográfico apropriado depende da natureza do material a ser isolado, sendo frequente a aplicação sequencial de diversos métodos cromatográficos para a obtenção do composto na forma pura (Peres, 2022).

A identificação da composição das frações existentes ocorre no interior de um equipamento denominado cromatógrafo. Esse processo analítico envolve a integração de sistemas, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura básica de uma análise cromatográfica



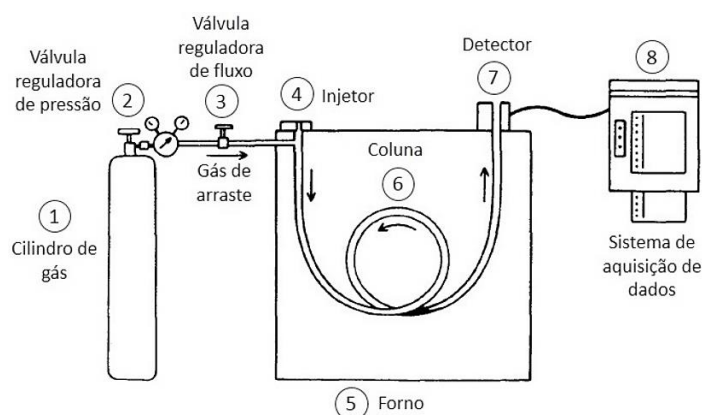
Fonte: Vaz *et al.*, 2008.

### 3.2.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Conforme abordado por Vaz *et al.* (2008), a cromatografia gasosa (CG) é a técnica mais comum empregada para analisar os componentes do GLP, permite determinar a composição qualitativa e quantitativa dos seus constituintes com grande precisão e sensibilidade. Essa metodologia se baseia no princípio da diferença de velocidade da migração de componentes gasosos através de um meio poroso. De acordo com Peres (2022), dependendo do tipo de substância a ser analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de  $10^{-12}$  g do composto  $mL^{-1}$  de solução. Essa sensibilidade permite que pequenas quantidades de amostra possam ser analisadas.

Dentro das técnicas empregadas na cromatografia, a utilizada para cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e, quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. Após a separação das substâncias presentes na amostra, estas alcançam o detector, que gera um sinal destinado a um sistema de registro e análise de dados (Collins *et al.*, 2014). A Figura 2 mostra uma representação de um cromatógrafo a gás em sua configuração básica.

Figura 2 - Configuração básica de um cromatógrafo a gás

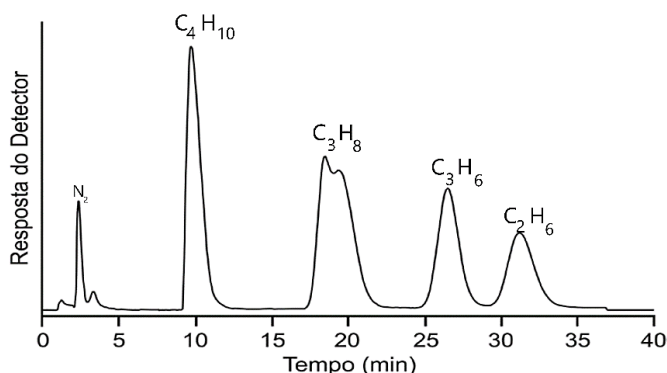


Fonte: Adaptado de McNair, 1998.

O registro desse sinal em função do tempo é realizado pelo conjunto registrador/integrador, cujo resultado é a emissão de um cromatograma (conhecido como

resultado da análise cromatográfica do gás). Os componentes que nele aparecem são picos, com área proporcional à sua massa, o que possibilita a execução da análise quantitativa da mistura gasosa (Vaz *et al.*, 2008). Na Figura 3, temos a representação de um cromatograma.

Figura 3 - Representação esquemática de um cromatograma



Fonte: Autora, 2024.

### 3.3 Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN)

O processamento do gás natural consiste nas etapas de condicionamento e fracionamento do gás em compostos de maior valor agregado, esse último realizado em uma UPGN. O condicionamento do gás abrange as etapas de desidratação, para evitar a corrosão e a formação de hidratos nos gasodutos, e a dessulfurização, que é a remoção de composto de enxofre para também evitar a corrosão. A remoção do  $CO_2$  é feita quando sua presença no gás é expressiva, visando reduzir o custo de transporte e ocorrência de processos corrosivos (Sant'anna, 2005).

Em sequência, o gás natural passa por um processo de resfriamento, utilizando trocas térmicas, que permite a liquefação dos compostos mais pesados presentes no gás. Para essa operação, existem diversos processos disponíveis, os quais variam de acordo com a pressão disponível e a recuperação desejada. O processo termodinâmico empregado na refrigeração da UPGN, define a tecnologia da unidade a ser projetada (Cordeiro, 2011, Eckert, 2013). De acordo com Vaz *et al.* (2008), atualmente são utilizados os seguintes processos de resfriamento: efeito Joule-Thomson, refrigeração simples, absorção refrigerada, turbo-expansão e a combinação das demais. A escolha do processo mais adequado envolve uma avaliação de fatores técnicos e econômicos de mercado.

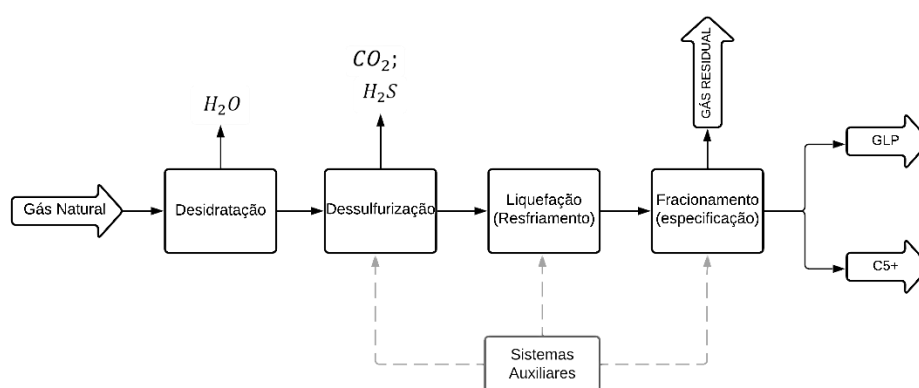
Na UPGN de Pilar-AL, são empregados processos combinados de resfriamento, que tem como princípio a condensação de hidrocarbonetos mais pesados pela redução de

temperatura. Inicialmente o gás natural é resfriado em trocadores de calor (casco-tubo e placa), que consiste no resfriamento do gás utilizando o próprio gás já resfriado em outras etapas do processo. Em seguida o gás passa pelo processo de Turbo-expansão, que consiste em se utilizar gás a alta pressão para acionar um expensor e gerar trabalho, que será transmitido por meio de um eixo comum para um compressor, que poderá comprimir o próprio gás. O conjunto turbo-expansor é responsável por essa etapa de expansão isentrópica (expansão mantendo a entropia constante, com geração de trabalho). É o mais eficiente processo termodinâmico utilizado atualmente, por gerar temperaturas mais baixas (abaixo de  $-95^{\circ}\text{C}$ ), sendo usado para alta recuperação de propano. Em caso de indisponibilidade do turbo-expansão, a unidade dispõe do processo Joule-Thomson como *by-pass*, na qual a queda de temperatura é proporcionada pela expansão isentálpica em uma válvula de controle de pressão (Vaz *et al.*, 2008).

Após ser resfriado, o gás é submetido a um processo de fracionamento através de colunas de destilação. Nesta etapa é realizada a separação das frações leves (metano e etano que formam o gás residual) das frações mais pesadas (propano e butano que compõem o GLP, e o C5+) que apresentam um maior valor comercial.

O objetivo principal da unidade é recuperar a maior quantidade possível de gás liquefeito por volume do gás natural. As principais etapas do processo na UPGN-AL estão esquematizadas na Figura 4.

Figura 4 - Etapas do processo da unidade de processamento de gás natural deste estudo



Fonte: Autora, 2024.

### 3.4 Destilação

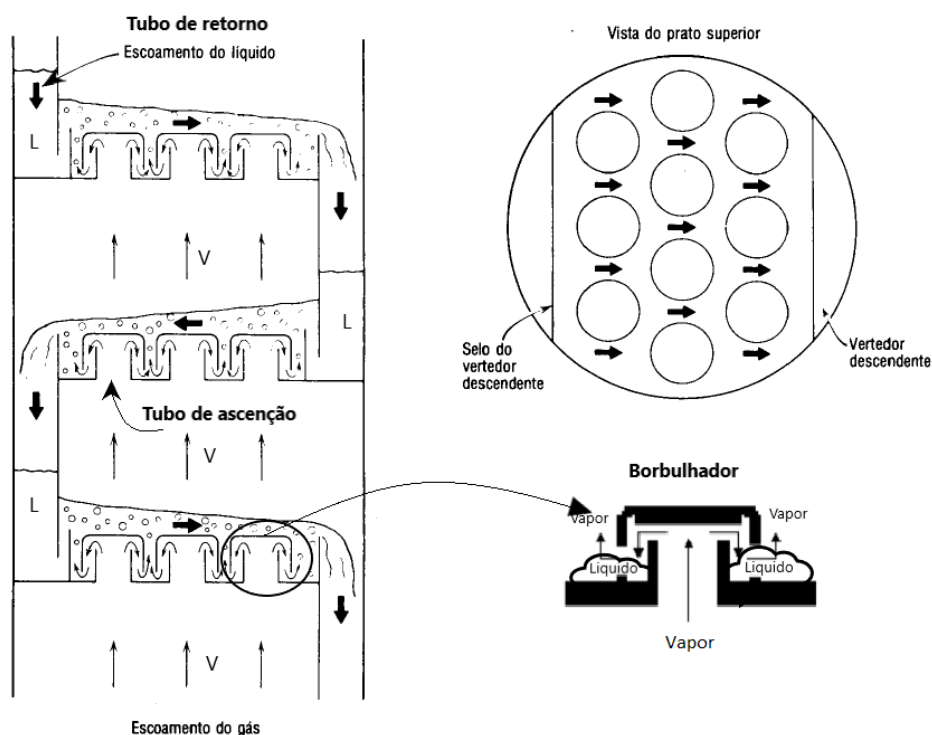
De acordo com Foust *et al.* (1982), a destilação é o processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química. Essa operação unitária também é conhecida como fracionamento ou destilação fracionada, e é baseada nas diferenças de volatilidade dos componentes. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa entre as duas fases. Tanto o líquido quanto o vapor geralmente contêm os mesmos componentes, porém em proporções relativas diferentes. O líquido está em seu ponto de bolha, enquanto o vapor está em equilíbrio, no ponto de orvalho. Durante o processo, ocorre simultaneamente a transferência de massa do líquido por vaporização e do vapor por condensação. Isso resulta no aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido.

O processo de destilação pode ser operado em diferentes condições, como destilação contínua ou descontínua (*batch*), dependendo dos requisitos específicos do processo e das características da mistura a ser separada. Como descrito por McCabe, Smith e Harriott (1993), este processo é realizado por meio do equipamento torre de destilação, também chamada de coluna de destilação, é um dos equipamentos mais importantes e versáteis encontrados na indústria química. A torre é projetada para separar os componentes de uma mistura líquida, com base em suas diferentes volatilidades, permitindo a obtenção de produtos de alta pureza em grande escala.

Segundo Seader *et al.* (2011), há diversos tipos de destilação, cada um projetado para atender a diferentes necessidades de separação em processos industriais. Entre os principais tipos de destilação, destacam-se a destilação fracionada, a vácuo, extrativa e azeotrópica. Cada um desses métodos oferece abordagens específicas para a separação de componentes com base em suas propriedades voláteis, possibilitando aplicações em diferentes contextos industriais.

Existem três tipos convencionais de colunas de destilação: colunas com pratos e borbulhadores, colunas com pratos perfurados e colunas com recheios. Todas operam com base no mesmo princípio, ou seja, promover de forma mais perfeita possível o contato entre as fases líquido e vapor. As colunas com pratos e borbulhadores, também conhecidas como "bandejas", são as mais comuns. Esse tipo de coluna utiliza pratos ou bandejas sobrepostas, cujo número e detalhes variam de acordo com a mistura a ser destilada (Roitman, 2002). Os pratos são constituídos por borbulhadores, tubos de ascensão e de retorno, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Prato com borbulhadores, a fluxo cruzado, para o contato de duas fases fluidas. O escoamento do gás está indicado pelas setas finas, enquanto o do líquido é representado pelas setas cheias

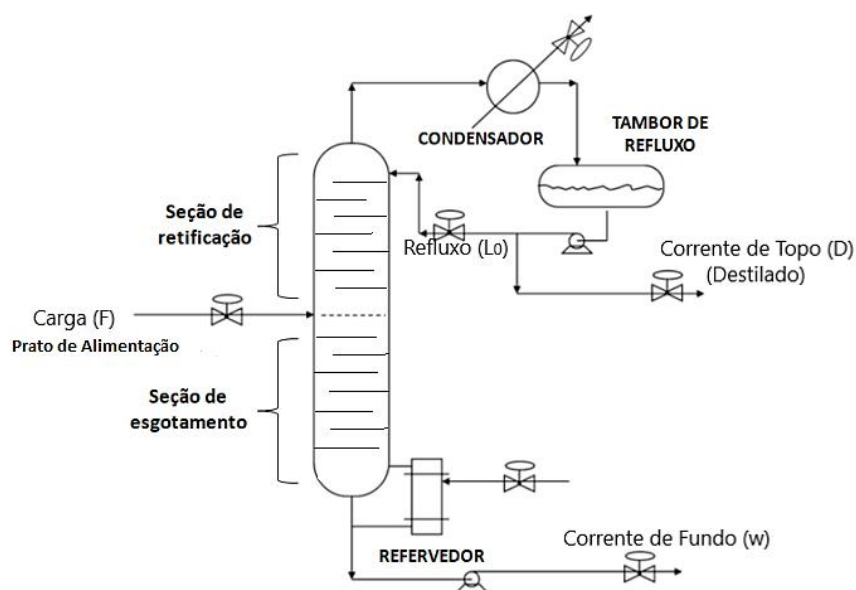


Fonte: Adaptado de Foust *et al.* 1982.

Conforme Foust *et al.* (1982), borbulhadores são dispositivos projetados de modo a dispersar a fase gasosa em bolhas finas no seio do líquido. Ademais, sua configuração impede que o líquido desça pelas passagens do gás quando este flui a velocidade baixa. Os borbulhadores são construídos em muitas formas e tamanhos diversos.

Um conceito fundamental aplicado à torre de destilação é divisão da coluna em seções a partir do prato de alimentação. O prato de alimentação de uma coluna de destilação é o ponto em que a mistura que se pretende separar é introduzida no interior da coluna. A localização do prato de carga resulta na divisão física da coluna em duas seções distintas: a seção de retificação ou enriquecimento, situada do prato de alimentação, e a seção de esgotamento ou *Stripping*, localizada baixo do mesmo. Conforme representado na Figura 6.

Figura 6 - Esquemático da coluna de destilação, indicando o prato de alimentação e as seções de Retificação e Esgotamento



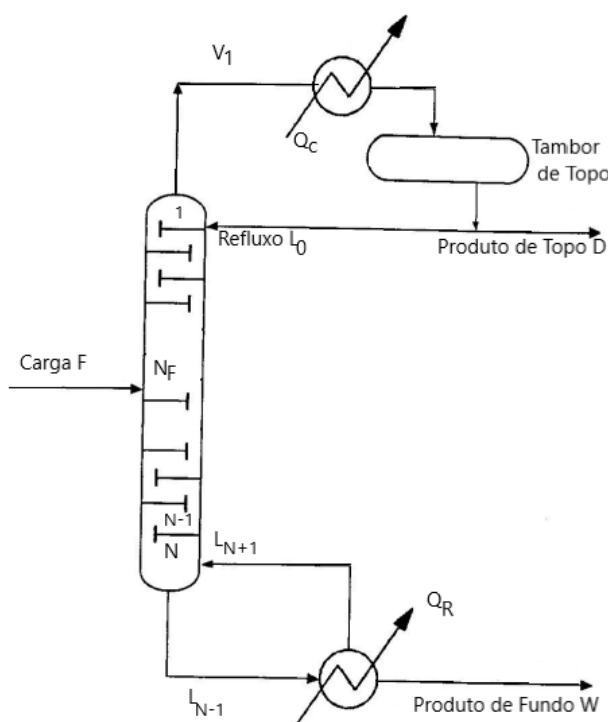
Fonte: Adaptado de Gorak, 2014.

A seção de retificação concentra as frações ou substâncias mais leves (mais voláteis), ou seja, em todos os pratos acima do prato de alimentação, a percentagem de compostos mais leves é maior do que na carga. As substâncias mais pesadas são removidas dos vapores que ascendem, pelo refluxo interno de líquido que desce pelo interior da torre, líquido que também é denominado como refluxo interno. Na seção de esgotamento, as frações ou substâncias mais pesadas (menos voláteis) são concentradas. Em outras palavras, em todos os pratos abaixo do prato de alimentação, a proporção de compostos mais pesados é maior do que na carga. Os componentes ou substâncias mais pesadas são removidos dos vapores que sobem, através do refluxo de líquido que flui para baixo pelo interior da torre, também conhecido como refluxo interno (Roitman, 2002).

### 3.4.1 Destilação Fracionada

A destilação fracionada desempenha um papel de extrema importância na indústria química, possibilitando a divisão de uma substância em várias frações na mesma coluna. O processo, em linhas gerais, funciona conforme esquematizado na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática de uma coluna de destilação fracionada



Fonte: Adaptado de Brasil, 2013.

A mistura a ser destilada é introduzida em um ponto intermediário da coluna, denominado alimentação (F). Essa mistura pode se encontrar nos estados líquido, vapor ou líquido-vapor. No interior da coluna, a carga alimentada se combina com as correntes de líquido e vapor presentes, com o líquido descendo em direção à base da coluna, onde é aquecido no reboador. O reboador é um trocador de calor que recebe calor de uma fonte térmica, elevando a temperatura da mistura até atingir o ponto de ebulição. Nesse momento, a mistura se transforma em vapores que circulam em sentido ascendente na coluna, contracorrente à alimentação da coluna.

Após subirem pela coluna, os vapores alcançarão o topo da torre de destilação e serão direcionados ao condensador, cuja função é promover o resfriamento dos vapores, induzindo a sua transição do estado gasoso para o líquido, resultando no produto de destilação (D). Enquanto isso, no fundo da coluna, a mistura, agora livre de componentes mais voláteis, é coletada como produto de fundo (W) (Roitman, 2002).

Adota-se a prática de refluxo, que compreende o retorno de uma fração do destilado ( $D$ ) na forma de líquido ( $L_0$ ), visando aprimorar a eficiência na separação das frações desejadas. Essa estratégia resulta no enriquecimento do produto no topo da coluna com componentes mais voláteis, contribuindo para o aumento da pureza do destilado. A interação dinâmica entre as fases, fomentada por esse refluxo, impulsiona o processo de destilação fracionada, permitindo a segregação precisa dos constituintes com base em suas características voláteis específicas.

#### 3.4.1.1 Coluna Desbutanizadora

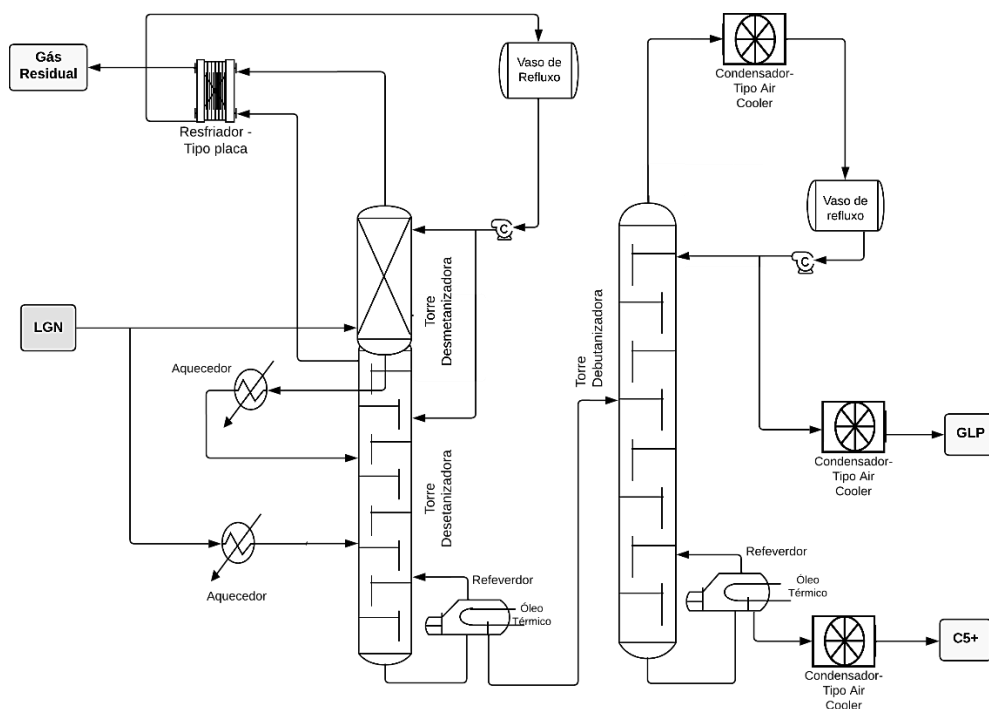
O processo usual de fracionamento do LGN (Líquido de Gás Natural), obtido a partir do gás natural, para a produção de GLP e da Gasolina Natural ( $C_{5+}$ ) é a destilação, através de uma coluna ou torre desbutanizadora. Nesta coluna, a carga de alimentação consiste no LGN que é uma mistura de hidrocarbonetos ( $C_{3+}$ ), sua composição exata dependerá das características específicas do gás natural de onde o LGN é derivado.

Conforme mencionado por Thomas (2001), o gás *In Natura* apresenta pequenas quantidades de componentes diluentes, como o nitrogênio e o vapor d'água, e contaminantes como dióxido de carbono e compostos sulfurados. Devido à presença dessas impurezas, é necessário realizar um tratamento inicial no gás, sendo este processo geralmente realizado em uma Unidade de Tratamento de Gás (UTG).

Após o tratamento inicial, o gás segue para uma UPGN onde são realizadas etapas adicionais de separação para obter frações mais leves, como o metano ( $CH_4$ ) e o etano ( $C_2H_6$ ). Essa separação é feita através de colunas específicas, como as unidades desmetanizadora e desetanizadora. Em seguida, o LGN resultante é direcionado para a torre desbutanizadora, cuja função é realizar a separação do GLP dos componentes mais pesados ( $C_{5+}$ ), também conhecidos como gasolina natural (produto de fundo da torre). Durante essa etapa, as frações mais leves presentes no LGN são separados devido à sua menor temperatura de ebulição e, portanto, maior volatilidade. Isso resulta na formação de uma composição gasosa conhecida como GLP, que se acumula no topo da torre. Essa composição é principalmente constituída de propano ( $C_3H_8$ ) e butano ( $C_4H_{10}$ ). Além disso, também pode conter uma pequena quantidade de outros componentes, como etano ( $C_2H_6$ ) e pentanos ( $C_5H_{12}$ ) (i-pentano e n-pentano). Os componentes mais pesados do LGN são carregados para o fundo da coluna, sendo constituídos principalmente de pentanos ( $C_5H_{12}$ ), hexanos ( $C_6H_{14}$ ), heptanos ( $C_7H_{16}$ ), octanos ( $C_8H_{18}$ ), e assim por diante ( $C_{5+}$ ), além de resíduos de butanos não vaporizados ( $C_4H_{10}$ ).

A coluna desbutanizadora, que foi analisada neste trabalho integra área de fracionamento da UPGN-AL, o esquema simplificado deste processo pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema simplificado da área de fracionamento da UPGN-AL, composta pelas seguintes torres: desmetanizadora, desetanizadora e desbutanizadora



Fonte: Autora, 2024.

De acordo com Vaz *et al.* (2008), quando a torre desbutanizadora tem o propósito adicional de especificar o produto de fundo ( $C_{5+}$ ), está é denominada então de torre estabilizadora e, normalmente, tem como alternativa operacional o ajuste do prato de carga para uma posição mais elevada, aumentando então a seção de esgotamento. Neste trabalho, a torre desbutanizadora tem o objetivo de especificar somente o produto de topo (GLP), o produto de fundo ( $C_{5+}$ ) fora de especificação é incorporado ao petróleo produzido na Estação e vendido em mistura.

### 3.5 Volatilidade

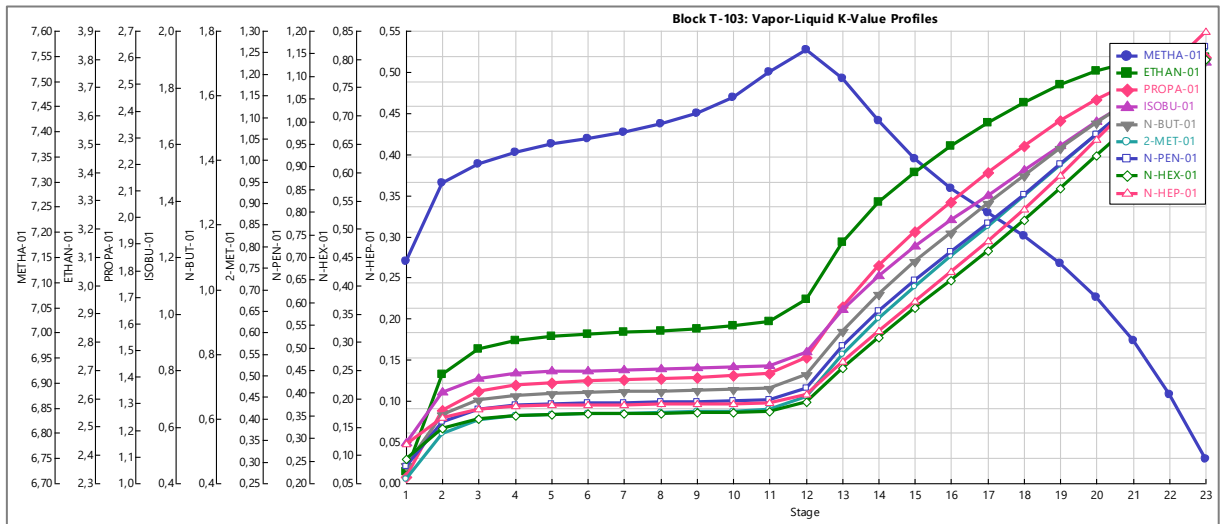
Kister (1992) define volatilidade ( $K$ ) como a propensão de uma substância a se vaporizar, a qual é influenciada pela temperatura, pressão e composição do meio em que se encontra. Em um sistema em equilíbrio, quando duas dessas variáveis são fixadas, a terceira também se estabiliza. Isso ocorre porque duas propriedades intensivas independentes são necessárias para descrever o estado de uma substância pura em um estado de agregação. Tanto a volatilidade quanto a temperatura, pressão e composição são propriedades intensivas da matéria, pois definem o estado do sistema e não dependem da quantidade de matéria presente. A volatilidade de um componente é determinada conforme a Equação 1.

$$K_i = \frac{\text{fração molar do componente } i \text{ na fase vapor}}{\text{fração molar do componente } i \text{ na fase líquida}} \quad (1)$$

Caso o valor de  $K$  de um componente for elevado, este estará predominantemente na fase vapor, enquanto que, se for baixo, estará mais presente na fase líquida. Quando  $K$  é igual a um, o componente se distribui igualmente entre as fases líquida e vapor.

Na Figura 9, são apresentados os valores de volatilidade ( $K$ ) dos componentes que compõem a mistura a ser destilada neste trabalho.

Figura 9 - Valores de volatilidade ( $K$ ) dos componentes da mistura de LGN conforme a distribuição dos estágios da coluna



Fonte: Autora, 2024.

A volatilidade relativa entre dois componentes  $i$  e  $j$ , é também definida por Kister (1992) pela Equação 2.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2)$$

Assim sendo, a volatilidade relativa é a relação entre a propensão de vaporização de dois componentes. Se a volatilidade relativa entre dois componentes é alta, um deles tem uma propensão muito maior para vaporizar do que o outro, facilitando a separação por destilação. Quanto menor o valor da volatilidade relativa, mais difícil é a separação por destilação, chegando a ser impossível quando  $\alpha$  é igual a um.

### 3.5.1 Componentes – Chave

Antes de iniciar o projeto de uma coluna de destilação, é fundamental identificar os "componentes-chave" da separação na corrente de alimentação. Essa etapa é crucial para determinar os parâmetros e especificações necessários para o funcionamento eficiente da coluna. Segundo Kister (1992), os componentes-chave são os dois componentes presentes na mistura de alimentação cuja separação desejada é a mais difícil de ser atingida. O componente "chave-leve", de ponto de ebulição mais baixo, é o mais volátil e se deseja recuperar no produto de topo. Por sua vez, o componente "chave-pesado", de ponto de ebulição mais alto, é o menos volátil e se deseja recuperar essencialmente no produto de fundo. Os demais componentes são classificados como "componentes não-chave", podendo ser leves, se mais voláteis que os componentes-chave, ou pesados, se menos voláteis que os componentes-chave, ou distribuídos, caso apresentem volatilidade intermediária entre as volatilidades dos componentes chave-leve e chave-pesado.

Neste trabalho, a corrente de alimentação é uma mistura de hidrocarbonetos, que é Líquido de Gás Natural (LGN). A volatilidade dos hidrocarbonetos é determinada por várias características, incluindo suas propriedades moleculares, tais como polaridade e tamanho da molécula, bem como pelas forças intermoleculares presentes. Em geral, os hidrocarbonetos com cadeias mais curtas e menos ramificadas tendem a ter pontos de ebulição mais baixos e, portanto, são mais voláteis. Por outro lado, os hidrocarbonetos com cadeias mais longas e ramificadas tendem a ter pontos de ebulição mais altos e são menos voláteis. Após a análise dos componentes da mistura, constatou-se que o componente-chave leve é o etano, com ponto de ebulição de  $-89^{\circ}\text{C}$ , enquanto o componente-chave pesado é o pentano, com ponto de ebulição de  $36,1^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6 Equações de Estado Cúbicas

As equações de estado são expressões matemáticas que relacionam as propriedades mensuráveis pressão ( $P$ ), volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ), que caracterizam um sistema. Elas precisam abranger uma larga faixa de temperatura e pressão, e não devem ser complexas de modo a levar a dificuldades numéricas ou analíticas quando da sua utilização.

Dentre as equações de estado, destacam-se as equações cúbicas que apresentam um compromisso entre generalidade e simplicidade que é adequado a muitas aplicações, também são, na realidade, as equações mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de gases (Smith, *et al.*, 2000).

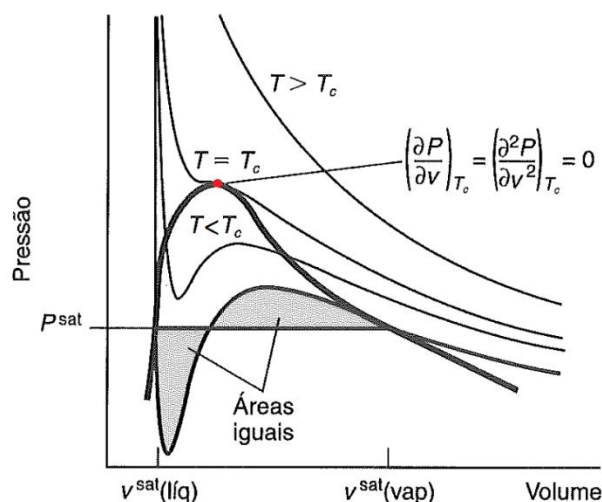
A equação de van der Waals, proposta por J. D. Van Der Waals em 1873, é um exemplo de equação de estado cúbica, está representada pela Equação 3 .

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (3)$$

Onde  $P$  representa a pressão,  $T$  a temperatura,  $v$  o volume molar e  $R$  a constante dos gases ideais. O parâmetro  $a$  é uma medida das forças de atração entre as moléculas e o parâmetro  $b$  é uma medida do tamanho das moléculas. Ambos os parâmetros podem ser obtidos a partir das propriedades críticas do fluido (Smith, *et al.*, 2000).

Pode-se observar na Figura 10, que a curva isotérmica crítica passa por um ponto de inflexão no ponto crítico e que a inclinação neste ponto é nula.

Figura 10 - Comportamento Pv da equação de van der Waals. Este comportamento é representativo de outras equações de estado cúbicas



Fonte: Koretsky, 2007.

Chega-se às seguintes restrições de igualdade, apresentadas pela Equação 4.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4)$$

Como ambas as derivadas são iguais a zero no ponto crítico, temos;

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{RT_c}{(v_c - b)^2} - \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (6)$$

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \quad (7)$$

Após manipulações matemáticas, é possível determinar os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $v_c$  para a equação de van der Waals pelas Equações 8, 9 e 10, respectivamente.

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (8)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (9)$$

$$v_c = 3b \quad (10)$$

Onde  $T_c$ ,  $P_c$  e  $v_c$  representam a temperatura, pressão e o volume molar críticos, respectivamente,  $R$  é a constante dos gases ideais.

De acordo com Wylen *et al.* (2003), o fator de compressibilidade ( $Z_c$ ) no ponto crítico, para equação de van der Waals, é consideravelmente maior do que o valor real para qualquer substância. Sendo ilustrado pela Equação 11.

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (11)$$

Embora estas equações possam não fornecer os melhores valores possíveis, elas geram valores que são razoáveis e que podem ser quase sempre determinados, pois as temperaturas e as pressões críticas (ao contrário de dados  $PvT$  abrangentes) são frequentemente conhecidas ou podem ser estimadas de forma segura (Smith, *et al.*, 2000).

A equação de van der Waals não é muito precisa e ao longo dos anos, foram surgindo outras equações de estado cúbicas que propuseram modificações. Entre as modificações propostas, estas equações associaram o fator correspondente força de atração intermolecular à temperatura. As equações cúbicas mais utilizadas em estudos teóricos e simulações, devido sua relevância, são Soave-Redlich-Kwong (SRK), Redlich-Kwong (RK) e Peng-Robinson (PR) (Koretsky, 2007). De forma geral, essas equações seguem a forma genérica da Equação 12.

$$P = \frac{RT}{v - b} - Atr \quad (12)$$

Todas essas equações usam o mesmo termo “repulsivo” que a equação de van de Waals. O termo indicado por “*Atr*” representa as interações atrativas, e através da modificação deste termo, as equações propostas melhoram significativamente a predição de propriedades de substâncias puras e a predição de diagramas de equilíbrio de misturas. Em geral, esses termos são estabelecidos empiricamente para melhor ajuste dos dados experimentais (Koretsky, 2007). Estão apresentadas na Tabela 2, as equações de estado cúbicas mais relevantes.

Tabela 2 - Parâmetros “*Atr*” para algumas Equações de Estado Cúbicas mais comuns

| Equação             | Ano  | <i>Atr</i>                           |
|---------------------|------|--------------------------------------|
| Van der Waals       | 1873 | $\frac{a}{v^2}$                      |
| Redlich-Kwong       | 1949 | $\frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)}$          |
| Soave-Redlich-Kwong | 1972 | $\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$          |
| Peng-Robinson       | 1976 | $\frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$ |

Fonte: Adaptado de Koretsky, 2007.

As expressões para os parâmetros *a* e *b*, em termos da temperatura crítica e de pressão crítica, podem ser obtidas usando-se a mesma metodologia aplicada para a equação de van der Waals. O termo  $\alpha(T)$  que surge nas equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), é uma função adimensional da temperatura reduzida ( $T_r$ ) e do fator acêntrico ( $\omega$ ) (Smith, *et al.*, 2000).

É importante destacar a equação de estado de Peng-Robinson (PR), que será utilizada nas simulações deste trabalho. A equação de Peng-Robinson (PR) é dada pela Equação 13.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (13)$$

Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $\alpha(T)$  são representados pelas Equações 14, 15 e 16, respectivamente.

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (14)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

$$\alpha(T) = [1 + k(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (16)$$

E o fator de compressibilidade no ponto crítico é dado por  $Z_c = 0,3074$ .

Sendo  $T_c$  e  $P_c$  a temperatura e pressão críticas, respectivamente, e  $R$  a constante dos gases ideais.  $T_r$  refere-se à temperatura reduzida, e é dada pela razão entre a temperatura do sistema pela temperatura crítica ( $T_r = \frac{T}{T_c}$ ). E  $k$  é uma constante(fixa) para cada substância, e é expressa pela Equação 17.

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (17)$$

A Equação 17 apresenta um parâmetro denominado fator acêntrico ( $\omega$ ). De acordo com Smith *et al.*(2000), o fator acêntrico é um fator geométrico que fornece uma medida da esfericidade do campo de força intermolecular. E pode ser definido como a diferença na pressão de vapor de uma substância e a pressão de vapor do Argônio medidas quando suas temperaturas reduzidas são iguais a 0,7. Este parâmetro é dado pela Equação 18.

$$\omega = -\ln P_r^{Sat}|_{T_r=0,7} - 1 \quad (18)$$

Sendo  $P_r^{Sat}$  a pressão de vapor (ou saturação) reduzida, ou seja, de maneira análoga à temperatura reduzida, representa a pressão de saturação normalizada em relação à pressão crítica ( $P_c$ ) quando  $T_r$  é igual a 0,7.

Outra forma de representar a equação de Peng-Robinson é expressá-la em função do fator de compressibilidade ( $Z$ ), como é demonstrado pela Equação 19.

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (19)$$

Onde os parâmetros adimensionais  $A$  e  $B$  são dados pelas Equações 20 e 21.

$$A = \frac{\alpha(T)P}{R^2} \quad (20)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (21)$$

### 3.6.1 Regras de Misturas

Para que as equações de estado possam ser aplicadas para misturas é necessário considerar os possíveis tipos de interações entre moléculas da mistura, sejam elas entre moléculas da mesma substância ou de substâncias distintas (Koretsky, 2007).

Uma forma amplamente utilizada de estender a utilização de equações de estado cúbicas para misturas apolares é através do uso da regra de mistura de van der Waals (dependência quadrática da composição) e da regra de combinação clássica (média geométrica para o parâmetro  $a$  e média aritmética para o parâmetro  $b$ ) (Kontogeorgis; Folas, 2010).

Os parâmetros  $a$  e  $b$ , de acordo com a regra de mistura estão representados nas Equações 22 e 23.

$$a_{mis} = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (22)$$

$$b_{mis} = \sum_i y_i b_i \quad (23)$$

Com a equação do coeficiente cruzado  $a_{ij}$ , que é determinado frequentemente a partir de dados das substâncias puras, e se disponíveis dados para o par de substâncias na forma do parâmetro de interação binária ( $k_{ij}$ ) (Koretsky, 2007). Este parâmetro é escrito de acordo com a Equação 24.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (24)$$

O coeficiente de interação binária ( $k_{ij}$ ) é determinado por ajuste de dados do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), característicos da mistura formada pelos componentes  $i$  e  $j$ . Para moléculas iguais, onde  $i = j$ , temos  $k_{ij} = 0$ . Nos casos em que as moléculas são bastantes semelhantes, de mesma natureza, podemos considerar  $k_{ij} \cong 0$  (Matsoukas, 2013).

As regras de misturas definidos pelas Equações 22, 23 e 24, podem ser aplicadas a qualquer equação de estado cúbicas do tipo da de van der Waals, como as equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR). Para estas equações cúbicas, SRK e PR, a Equação 24 pode ser escrita como apresentado na Equação 25.

$$a_{mis} = \sum_i \sum_j y_i y_j [a\alpha(T)]_{ij} \quad (25)$$

### 3.7 Simulação de Processos

A simulação é uma abordagem utilizada para avaliar o desempenho de um sistema, envolvendo a criação de um modelo matemático que represente de forma precisa as características do sistema original (Ehrlich, 1985).

A implicação mais significativa do uso de simuladores de processo em operações químicas é a capacidade de criar um modelo manipulável que reproduza as respostas do processo real. Isso permite a condução de simulações para avaliar condições operacionais, otimizar processos, desenvolver novas estratégias, realizar pesquisas e até mesmo efetuar modificações na unidade (Fruehauf e Mahoney, 1994).

Conforme destacado por Luyben (2006), a realização de estudos por meio de simuladores de processo é economicamente vantajosa, mais rápida e segura em comparação com testes experimentais na unidade em operação. Além disso, a oportunidade de reduzir custos em um projeto de engenharia é consideravelmente maior nas etapas iniciais do processo do que nas etapas finais.

#### 3.7.1 ASPEN PLUS ®

O ASPEN (*Advanced System for Process Engineering*) é um software de simulação desenvolvido pela AspenTech, líder em simulação de processos na indústria química devido à sua versatilidade e eficiência. Esse programa oferece um ambiente ideal para realizar estudos de concepção, otimização e monitoramento de processos (ASPEN TECHNOLOGY, 2023). O simulador prevê os comportamentos dos processos utilizando relações tais como o balanço de massa e energia, equilíbrios de fase e químicos, e a cinética das reações. Utilizando dados termodinâmicos e modelos para propriedades físicas e equipamentos este software é capaz simular o comportamento real de uma planta.

Segundo Al-Malah (2016), o Aspen Plus é um pacote abrangente que pode ser desafiador para iniciantes. É uma ferramenta poderosa capaz de lidar com várias tarefas de cálculos baseados em processos químicos e operações unitárias, incluindo modelagem, simulação, otimização, regressão de dados, especificações de design, análise de sensibilidade, manipulação de sólidos, dinâmica e controle, economia de energia, conformidade com segurança e análise econômica de processos.

### 3.8 Análise de Sensibilidade

Segundo Hamby (1994), a análise de sensibilidade (AS) é uma abordagem utilizada para determinar os fatores mais influentes de um sistema. Existindo diversos métodos disponíveis, cuja seleção está condicionada ao tipo de processo a ser analisado e sua complexidade. A técnica mais simples, do ponto de vista conceitual, é a de variar um parâmetro por vez, enquanto se mantém os outros parâmetros sem variação. Ao utilizar esse método, a magnitude da sensibilidade é determinada pela observação das mudanças correspondentes na saída do modelo (Hamby, 1994).

Na indústria química, a análise de sensibilidade é frequentemente conduzida por meio de *softwares* de simulação, como o Aspen Plus, que disponibilizam uma variedade de ferramentas e recursos para facilitar esse processo. O Aspen Plus permite que o usuário ajuste os parâmetros de entrada do modelo, como temperaturas, pressões e taxas de alimentação, e observe como essa variação afeta as saídas do processo, como composições, rendimentos e consumo de energia. Essa capacidade de análise desempenha um papel crucial no desenvolvimento e validação de modelos de simulação de processos químicos, proporcionando *insights* valiosos sobre o comportamento do sistema em diferentes cenários operacionais.

### 3.9 Otimização de Processos

A abordagem de otimização emprega métodos matemáticos para manipular um conjunto de variáveis de decisão, com o objetivo de maximizar ou minimizar uma determinada função objetivo. Em ambientes industriais, a função objetivo busca melhorar o desempenho do sistema, refletindo em aumentar a pureza dos produtos, reduzir o consumo de energia, aumentar as vazões de produto, diminuir os custos operacionais e aumentar o lucro. Dessa forma a otimização atravessa os ramos da ciência, engenharia e negócios. Essa técnica é uma das ferramentas quantitativas mais utilizadas na tomada de decisão industrial (Edgar e Himmelblau, 1988).

De acordo com Kalid (2003), a formulação de um problema prático de otimização contém duas etapas:

- I. Ao menos uma função objetivo (FO) deve ser alcançada, a função objetivo ou critério de desempenho estabelece o alvo a ser alcançado. É uma função matemática cujo máximo ou mínimo se deseja determinar.
- II. As restrições devem ser atendidas, as restrições são limites impostos ao sistema pelas condições, por exemplo a capacidade máxima de processamento de um

equipamento ou a temperatura e pressão absolutas que só podem assumir valores positivos. As restrições podem ser de igualdade ou desigualdade.

Deve-se encontrar uma solução que minimize ou maximize a função objetivo, atendendo simultaneamente às restrições, ou seja, a solução encontrada deve pertencer à região viável. Para alcançar as condições ótimas, o sistema precisa ter liberdade para manipular as variáveis de decisão, também conhecidas como variáveis de projeto ou variáveis independentes. Isso significa que algumas condições operacionais são ajustadas de modo a atingir o ponto ótimo viável (Kalid, 2003).

## 4. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi aplicada com os dados da torre desbutanizadora da Unidade de Processamento de Gás Natural, localizada no município de Pilar em Alagoas, pertencente à ORIGEM ENERGIA. Para as simulações da coluna foi utilizado o *software* Aspen Plus® V12, por meio de acesso concedido pela empresa.

### 4.1 Coleta de Dados de Operação e Projeto

Em dezembro de 2023, foram realizadas as coletas de dados das condições operacionais da torre e de seus equipamentos auxiliares (condensador, refeedor, resfriadores e bomba de refluxo), bem como a composição da corrente de alimentação e do produto de topo. Estas coletas, foram realizadas em um período que o processo se encontrava estável, com todas as variáveis controladas e o produto de topo especificado.

#### 4.1.1 Especificação dos Componentes

As composições das correntes de alimentação e do produto de topo da torre, foram obtidas por meio de análise cromatográfica, realizadas no laboratório da unidade pela equipe técnica. Utilizando o cromatógrafo gasoso valvulado da Agilent® modelo 8890GC composto pelos detectores TCD (*Thermal Conductivity Detector*) e FID (*Flame Ionization Detector*) e metanador.

Na Tabela 3, está representada a composição da corrente de alimentação da coluna, obtida a partir do valor médio dos componentes identificados nas análises realizadas durante o período de coleta de dados reais do processo.

Tabela 3 - Composição representativa da corrente de alimentação da torre desbutanizadora

| Componentes        | Fração molar |
|--------------------|--------------|
| Metano             | 0,0001       |
| Etano              | 0,107        |
| Propano            | 0,5389       |
| i-Butano           | 0,0852       |
| n-Butano           | 0,1991       |
| i-Pentano          | 0,0192       |
| n-Pentano          | 0,0184       |
| n-Hexano           | 0,032        |
| n-Heptano          | 0,0001       |
| Dióxido de carbono | 0,0001       |

Fonte: Autora, 2024.

#### 4.1.2 Especificação das Condições Operacionais e Equipamentos

Os dados de operação foram obtidos através do *software* PI®, ou *Plant Information System*, que é uma ferramenta que permite acompanhamento *on-line* e armazenamento de dados de processos. As especificações dos equipamentos foram adquiridas a partir dos dados de projeto, fornecidos por meio do *Databook* de cada equipamento, que constitui um conjunto de documentações técnicas a respeito da fabricação, montagem e instalação do equipamento.

Na Tabela 4, encontram-se as especificações de projeto da coluna desbutanizadora. Para as simulações, considerou-se a eficiência das bandejas em 100%.

Tabela 4 - Especificações de projeto da Coluna Desbutanizadora

| Dados de Projeto                             | Parâmetro/Valor |
|----------------------------------------------|-----------------|
| Número de estágios                           | 21              |
| Estágio de alimentação                       | 11              |
| Altura da coluna (m)                         | 16,154          |
| Diâmetro da coluna (m)                       | 1,219           |
| Tipo de prato                                | Valvulado       |
| Número de válvulas por bandejas              | 86              |
| Espaçamento entre bandejas (mm)              | 457             |
| Espessura da bandeja ( <i>Gauge</i> )        | 10              |
| Comprimento do <i>downcomer</i> lateral (mm) | 324,5           |
| Altura do vertedouro (mm)                    | 45              |

Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 5, são apresentados os dados de projeto para os equipamentos associados a coluna, isto é, condensador, refeedor, resfriadores e bomba de refluxo.

Tabela 5 - Especificações de projeto dos equipamentos auxiliares da coluna desbutanizadora

| Equipamento                          | Dados de Projeto                               | Parâmetro/Valor |
|--------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------|
| Condensador                          | Tipo                                           | Total           |
|                                      | Temperatura saída do fluido resfriado (°C)     | 48,9            |
| Refervedor                           | Tipo                                           | <i>Kettle</i>   |
|                                      | Fluído aquecedor                               | Óleo Térmico    |
|                                      | Calor específico do fluido aquecedor (kcal/kg) | 0,5868          |
|                                      | Temperatura de entrada do fluido quente (°C)   | 315,6           |
|                                      | Temperatura saída do fluido quente (°C)        | 212,8           |
| Resfriador do produto de topo (GLP)  | Temperatura saída do fluido resfriado (°C)     | 40              |
|                                      |                                                |                 |
| Resfriador do produto de fundo (C5+) | Temperatura saída do fluido resfriado (°C)     | 39,4            |
|                                      |                                                |                 |
| Bomba de refluxo                     | Pressão de descarga (kgf/cm <sup>2</sup> )     | 21              |
|                                      | Eficiência (%)                                 | 49              |

Fonte: Autora, 2024.

Nas Tabelas 6, encontram-se as condições operacionais da corrente de alimentação e da coluna desbutanizadora. Para cada variável analisada, foi empregado o valor médio obtido ao longo do período de amostragem.

Tabela 6 - Condições operacionais da corrente de alimentação

| Variável                       | Valor  |
|--------------------------------|--------|
| Vazão Mássica (kg/h)           | 10.520 |
| Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 20,30  |
| Temperatura (°C)               | 67,80  |

Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 7, encontram-se as condições operacionais da coluna desbutanizadora. Foi utilizada a mesma metodologia de tratamento dos dados da Tabela 6.

Tabela 7 - Condições operacionais da torre desbutanizadora

| Variável                                      | Valor |
|-----------------------------------------------|-------|
| Razão de refluxo                              | 0,8   |
| Pressão no condensador (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 19,95 |
| Temperatura do refeedor (°C)                  | 182,9 |
| Pressão no refeedor (kgf/cm <sup>2</sup> )    | 20,21 |

Fonte: Autora, 2024.

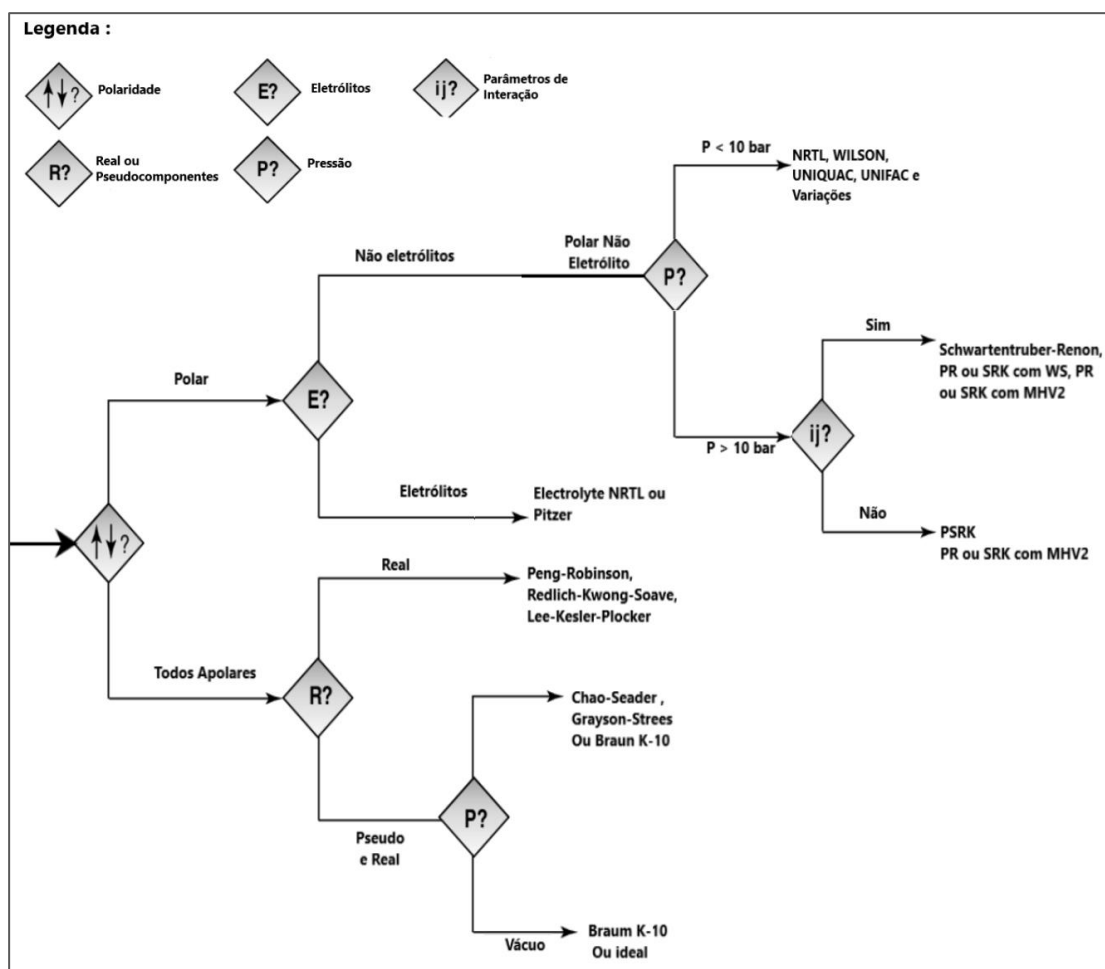
## 4.2 Escolha do Modelo Termodinâmico

Um modelo termodinâmico consiste em um conjunto de equações que viabilizam a estimativa das propriedades de componentes puros e de misturas. A escolha do modelo termodinâmico é uma fase crucial para a representação de processos químicos, assegurando uma estimativa precisa das propriedades físico-químicas das substâncias envolvidas no processo (Satyro, 2008).

Antes de iniciar a simulação, a escolha de um modelo termodinâmico apropriado é essencial. Para Carlson (1996), alguns fatores devem ser considerados nessa escolha. Uma análise cuidadosa das propriedades da mistura é crucial, pois isso influencia significativamente a escolha do modelo, assim como as faixas de pressão e temperatura a serem consideradas. Cada equação de estado é mais adequada em diferentes circunstâncias, e a composição da mistura também influencia a escolha da regra de mistura, especialmente devido à interação na fase líquida, influenciada pela proximidade das moléculas.

Para realizar uma seleção adequada do pacote termodinâmico deste trabalho, primeiramente foi analisado um algoritmo de determinação do modelo termodinâmico apresentado por Carlson (1996), ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma de seleção para modelo termodinâmico apropriado a depender da natureza da mistura



Fonte: Adaptado de Carlson, 1996.

O algoritmo inicia tendo que definir a polaridade da espécie. Tendo em vista que a mistura presente no processo apresentado é composta por hidrocarbonetos, então a escolha segue pela linha de espécies apolares. Logo após, é preciso decidir quanto à natureza dessa mistura. Em muitas aplicações em que não apenas moléculas polares estão presentes, a mistura é tão complexa que, em vez de representá-la por todos os componentes conhecidos, é mais fácil agrupar os constituintes por algumas propriedades úteis, tais como ponto de ebulição. Deste modo, uma mistura de centenas de constituintes pode ser reduzida.

As propriedades desses componentes agrupados, chamados pseudo-componentes, são representadas por um ponto médio de ebulição, densidade e peso molecular. Caso não se utilize dos pseudo-componentes, os constituintes devem ser descritos por uma fórmula molecular e são referidos como componentes reais (Carlson, 1996).

Sendo assim, a mistura em questão é de natureza real, ou seja, possui poucos elementos e estes com propriedades bem definidas, dispensando a representação por grupos com

propriedades médias. Mesmo definindo tais pontos, o algoritmo ainda fornece três opções de modelos: Peng-Robinson (PR), Redlich-Kwong-Soave (SRK), Lee-KeslerPlocker (LKP).

Kontogeorgis e Folas (2010), mencionam que entre muitas equações de estado propostas para prever o comportamento de fase de sistemas não polares, as equações de estado cúbicas têm sido amplamente utilizadas por causa de sua simplicidade e precisão. Entre as equações cúbicas de estado, duas equações que têm desfrutado ampla aceitação nas indústrias de refino e processamento de gás são as equações de estado de Soave (SRK) e de Peng-Robinson (PR).

Para uma seleção mais eficaz do modelo termodinâmico empregado neste estudo, optou-se por realizar simulações em estado estacionário utilizando as equações de estado Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), e comparar os resultados obtidos com os dados reais do processo. O modelo termodinâmico foi considerado validado quando conseguiu prever com maior precisão o comportamento da composição da corrente de topo da coluna.

#### 4.3 Análise de Sensibilidade

As análises de sensibilidade propostas, visaram avaliar o comportamento das frações molares dos componentes na corrente superior da coluna diante das variações nas seguintes variáveis: razão de refluxo, temperatura do refeedor, pressão e composição da corrente de alimentação. Os testes foram conduzidos através de simulações estacionárias, utilizando o recurso *Sensitivity*, constituinte da ferramenta *Model Analysis Tools* do *software Aspen Plus®*. Durante as simulações, apenas uma variável foi modificada por vez, enquanto as demais permaneceram constantes.

Para conduzir as análises, foram definidos intervalos de variação para cada variável, partindo dos valores de referência anteriormente especificados na simulação de validação do modelo termodinâmico, e respeitando os limites de projeto e de operação dos equipamentos. O intervalo de variação para a razão de refluxo foi estabelecido em  $\pm 50\%$ , enquanto para a temperatura do refeedor foi adotada uma variação de  $\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  e para a pressão de alimentação foi especificada uma variação de  $\pm 3\text{ kgf/cm}^2$ .

Os valores destes intervalos, assim como suas referências correspondentes, estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Variáveis da coluna desbutanizadora e seus intervalos de variação, utilizados na análise de sensibilidade

| Variável                                      | Valor de referência<br>(Condição operacional) | Valor do intervalo |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------|
| Razão de refluxo                              | 0,8                                           | 0,4 a 1,2          |
| Temperatura do retervedor (°C)                | 182,9                                         | 167,9 a 197,9      |
| Pressão de alimentação (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 20,30                                         | 17,30 a 23,30      |

Fonte: Autora, 2024.

Para a análise de sensibilidade da composição da corrente de alimentação, foi definido como parâmetro de variação a fração molar dos hidrocarbonetos pesados, isto é, propanos e mais pesados ( $C_{3+}$ ), na corrente de alimentação.

O teor de ( $C_{3+}$ ) presente na corrente de alimentação da coluna, ou seja, no LGN, é determinado pela composição do gás natural processado na UPGN. Dessa forma, o intervalo de variação foi estabelecido com base nos limites da riqueza do gás natural processado na unidade. Foram considerados dois cenários de composição da matéria-prima, nos quais a fração molar de ( $C_{3+}$ ) admissível é considerada a máxima e mínima, de acordo com a especificação de projeto para garantir o adequado funcionamento da coluna desbutanizadora, ou seja, para a recuperação mínima de 95% do teor de propano da corrente de carga da UPGN.

A Tabela 9 apresenta as composições da corrente de alimentação utilizadas para gerar o intervalo de variação de ( $C_{3+}$ ), que foi adotado nas análises de sensibilidade.

Tabela 9 - Composição da corrente de alimentação e Intervalo de variação da fração molar de propanos e mais pesados ( $C_{3+}$ ), considerado nas análises de sensibilidade

| Componente         | Fração molar                                  |                      |                      |
|--------------------|-----------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                    | Valor de referência<br>(Condição operacional) | Composição<br>Mínima | Composição<br>Máxima |
| Metano             | 0,0001                                        | 0,0001               | 0,0001               |
| Etano              | 0,1070                                        | 0,1260               | 0,0831               |
| Propano            | 0,5389                                        | 0,5430               | 0,5560               |
| i-Butano           | 0,0852                                        | 0,0825               | 0,0879               |
| n-Butano           | 0,1991                                        | 0,1977               | 0,2000               |
| i-Pentano          | 0,0192                                        | 0,0180               | 0,0199               |
| n-Pentano          | 0,0184                                        | 0,0165               | 0,0189               |
| n-Hexano           | 0,0320                                        | 0,0160               | 0,0340               |
| n-Heptano          | 0,0001                                        | 0,0001               | 0,0001               |
| Dióxido de carbono | 0,0001                                        | 0,0001               | 0,0001               |
| $C_{3+}$           | 0,8930                                        | 0,8738               | 0,9168               |

Fonte: Autora, 2024.

Com os intervalos definidos, utilizou-se o Aspen Plus para gerar gráficos que relacionavam o comportamento das frações molares da corrente de topo, com as variáveis controladas.

#### 4.4 Otimização

A otimização foi conduzida para avaliar o impacto das variáveis previamente estudadas na análise de sensibilidade, quanto ao consumo energético do refeedor, condensador e dos resfriadores da coluna desbutanizadora. As utilidades de uma planta industrial, influem diretamente sobre o processo, devido aos custos operacionais envolvidos.

O condensador de topo e os resfriadores auxiliares, são do tipo *Air Cooler*, ou seja, consomem energia elétrica, além da bomba de refluxo. O refeedor da coluna é aquecido com óleo térmico, que por sua vez é aquecido num forno que opera com gás residual da própria unidade. A partir do consumo de energia e de gás natural destes equipamentos, será baseado o custo operacional da coluna.

O objetivo foi encontrar um ponto operacional ótimo que equilibre de forma mais eficiente os fatores de especificação e consumo energético. A definição da função objetivo  $f(x)$  será baseada no consumo energético específico (kWh/kg de GLP). Para otimização foi utilizada recurso *Optimization* constituinte da ferramenta *Model Analysis Tools* do software Aspen Plus®.

A intenção da otimização foi a minimização da função objetivo, demonstrada pela Equação 26.

$$f(x) = \frac{E_{req}}{V_{GLP}} \quad (26)$$

Onde:

- $E_{req}$  é a energia requerida (gasto energético) para a produção especificada de GLP (kW);
- $V_{GLP}$  é a vazão mássica de GLP (kg/h).

Considerando as restrições de especificação do produto de topo, o gás liquefeito de petróleo, anteriormente apresentadas na Tabela 1, conforme a resolução N.825/2020 da ANP. Esta restrição evita punir, em favor da eficiência energética, a eficiência de especificação do produto. Para alcançar esse objetivo, apenas as variações da razão de refluxo, temperatura de saída do refeedor e a pressão de alimentação serão analisadas. Pois esta otimização será

empregada para aprimorar a condição real de operação, por isso foi considerada a composição da corrente de alimentação do caso referência. Os parâmetros que serão analisados, foram previamente estudados nas análises de sensibilidade realizadas anteriormente, os quais estão detalhados na Tabela 8.

#### 4.4.1 Equacionamento do Custo e do Lucro de Produção

O custo operacional ( $C_{op}$ ) da coluna desbutanizadora para a produção de GLP pode ser quantificado com base no consumo energético dos equipamentos envolvidos no processo. Foi comparado o custo do cenário operacional do caso referência e após a proposta de otimização. O custo operacional foi estimado através da Equação 27.

$$C_{op} = (U_{con} + U_{bom}) * C_E + (E_{refv} * C_{GN}) \quad (27)$$

Onde:

- $U_{con}$  é a potência total requerida pelos resfriadores de ar (kW);
- $U_{bom}$  é a potência total requerida pela bomba de refluxo (kW);
- $C_E$  é custo elétrico (R\$/ kWh);
- $E_{refv}$  é a energia requerida pelo refeedor (kW);
- $C_{GN}$  é custo do gás natural (R\$/ kWh).

A partir dessa formulação podemos quantificar o lucro ( $L$ ) obtido antes e após a otimização da coluna, considerando o preço de venda do produto e o custo associado à sua produção. O lucro previsto foi calculado pela Equação 28.

$$L = RV_{GLP} - C_{Op} \quad (28)$$

Onde:

- $RV_{GLP}$  é a receita de venda do GLP (R\$/h);
- $C_{Op}$  é o custo operacional (R\$/h).

A receita da venda do GLP é representada pela Equação 29, resultante da multiplicação do preço ( $P_{GLP}$  em R\$/kg) pela massa produzida ( $M_{GLP}$  em kg/h).

$$RV_{GLP} = (P_{GLP} * M_{GLP}) \quad (29)$$

Na Tabela 10, os equipamentos associados à coluna desbutanizadora que geram custos operacionais estão listados, juntamente com suas cargas requeridas (kW), obtidas a partir dos dados da condição de referência.

Tabela 10 - Relação dos equipamentos que possuem custo operacional e suas cargas requeridas (kW)

| <b>Equipamento</b>             | <b>Carga requerida (kW) –<br/>Caso referência</b> |
|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| Condensador                    | 1.590                                             |
| Refrervedor                    | 1.376,21                                          |
| Resfriador do produto de topo  | 74,62                                             |
| Resfriador do produto de fundo | 110,1                                             |
| Bomba de Refluxo               | 1,1699                                            |

Fonte: Autora, 2024.

A Tabela 11, apresenta o preço de venda do kg/GLP produzido utilizado como referência nesse estudo.

Tabela 11 - Preço (R\$/kg) de venda do produto especificado (GLP)

| <b>Produto</b> | <b>Unidade</b> | <b>Preço</b> |
|----------------|----------------|--------------|
| GLP            | R\$/kg         | 2,07         |

Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 12, são apresentados os valores dos custos referentes à energia elétrica e do gás residual utilizados nesse estudo.

Tabela 12 - Custo (R\$/kWh) dos insumos energéticos

| <b>Insumo</b>    | <b>Unidade</b> | <b>Preço</b> |
|------------------|----------------|--------------|
| Energia Elétrica | R\$/kWh        | 0,92         |
| Gás Residual     | R\$/ kWh       | 1,68         |

Fonte: Autora, 2024.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentados os resultados da validação do modelo termodinâmico utilizado no estudo, bem como a análise de sensibilidade das variáveis de processo. Além disso, é discutida a proposta de otimização energética para a coluna, juntamente com a estimativa do custo e do lucro previsto.

### 5.1 Validação do Modelo Termodinâmico

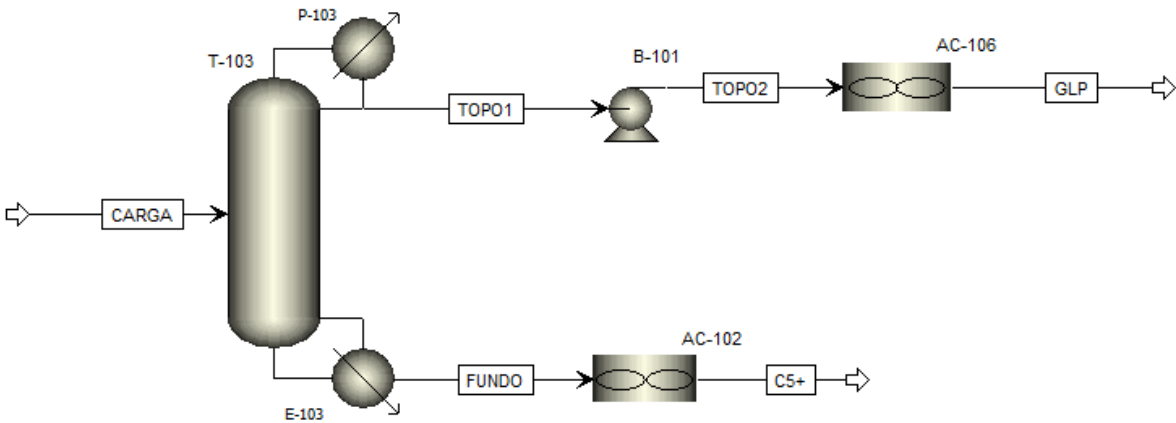
O procedimento de validação tem por objetivo verificar se a transformação entrada-saída (*input-output*) prevista pelo modelo possui uma precisão satisfatória para representar o mesmo procedimento no sistema real (Balci, 1997). A coluna representada neste trabalho, possui duas correntes de saída (  $C_{5+}$  e GLP), no entanto, para fins de validação, apenas a corrente de saída do GLP foi considerada devido à sua maior relevância para este estudo.

De acordo com Menner (1995), a validação pode ser conduzida de forma subjetiva ou estatística. Portanto, empregando procedimentos estáticos para a escolha da melhor equação que represente o processo real, foi calculado o desvio percentual. Considerou-se validada a simulação que conseguiu prever a composição do produto de topo com maior precisão, ou seja, menor desvio.

Para validação do modelo termodinâmico, realizou-se simulações estacionárias da coluna desbutanizadora utilizando o *software* Aspen Plus, a partir dos dados de projeto e de operação, descritos anteriormente nas Tabelas 4, 5 e 6. A fim de realizar uma simulação robusta, utilizou-se o modelo *RadFrac* para simulação da torre, condensador e refeedor. Este modelo de simulação utiliza um método rigoroso para simulação do processo de destilação, comportado pelo *software* Aspen Plus. Para os demais equipamentos, resfriadores e bomba de refluxo, utilizou-se os módulos de simulação sugeridos pelo próprio simulador, módulos *Heater* e *Pump* respectivamente. Foram analisados os resultados obtidos utilizando as equações de estado de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), em comparação aos dados reais de composição da corrente de topo da coluna.

A Figura 12 apresenta o *Flowsheet* da simulação da coluna desbutanizadora, enquanto a Tabela 13 fornece a identificação dos equipamentos e dos módulos de simulação utilizados na simulação.

Figura 12 - Flowsheet da simulação da coluna desbutanizadora no Aspen Plus



Fonte: Autora, 2024.

Tabela 13 - Identificação dos equipamentos e do módulo de simulação no Aspen Plus

| TAG    | Equipamento                          | Módulo do Aspen Plus |
|--------|--------------------------------------|----------------------|
| T-103  | Torre desbutanizadora                | RadFrac              |
| P-103  | Condensador                          | RadFrac              |
| E-103  | Refrervedor                          | RadFrac              |
| B-101  | Bomba de refluxo                     | Pump                 |
| AC-106 | Resfriador do produto de topo (GLP)  | Heater               |
| AC-102 | Resfriador do produto de fundo (C5+) | Heater               |

Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 14, são apresentados os resultados das simulações, variando o modelo termodinâmico em comparação aos dados reais de composição da corrente de topo da torre. Pode-se observar que as duas equações apresentaram baixo erro percentual, conforme já esperado, dado que ambas são aplicáveis a misturas de hidrocarbonetos. No entanto, o modelo de Peng-Robinson (PR) conseguiu prever o comportamento com um desvio menor no geral, para todos os componentes. Devido a esse desempenho, optou-se por dar continuidade ao estudo utilizando o modelo de Peng-Robinson.

Tabela 14 - Comparação dos dados reais de composição do produto de topo, com os resultados da simulação utilizando a equação de Estado de Peng-Robinson (PR).

| Componentes        | Dado Real<br>Fração molar | Simulação (PR)<br>Fração molar | Desvio<br>(%) | Simulação (SRK)<br>Fração molar | Desvio<br>(%) |
|--------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| Metano             | 0,0001                    | 0,0001                         | 0,00          | 0,0001                          | 0,00          |
| Etano              | 0,1142                    | 0,1142                         | 0,00          | 0,1141                          | 0,09          |
| Propano            | 0,5750                    | 0,5751                         | 0,02          | 0,5744                          | 0,10          |
| i-Butano           | 0,0906                    | 0,0908                         | 0,22          | 0,0907                          | 0,11          |
| n-Butano           | 0,2113                    | 0,2112                         | 0,05          | 0,2110                          | 0,14          |
| i-Pentano          | 0,0069                    | 0,0068                         | 1,45          | 0,0073                          | 5,80          |
| n-Pentano          | 0,0018                    | 0,0017                         | 5,56          | 0,0023                          | 27,78         |
| n-Hexano           | 0,0000                    | 0,0000                         | 0,00          | 0,0000                          | 0,00          |
| n-Heptano          | 0,0000                    | 0,0000                         | 0,00          | 0,0000                          | 0,00          |
| Dióxido de Carbono | 0,0001                    | 0,0001                         | 0,00          | 0,0001                          | 0,00          |

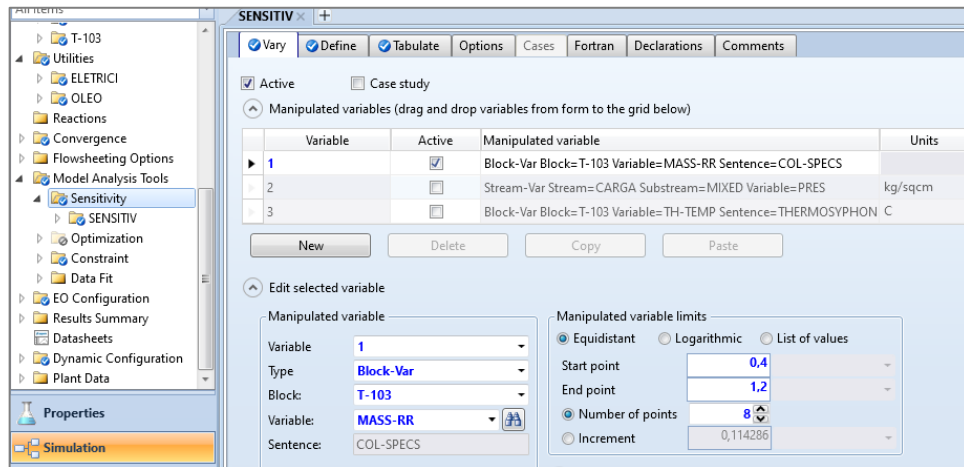
Fonte: Autora, 2024.

## 5.2 Análise de Sensibilidade

Nesta seção são apresentados os resultados das análises de sensibilidade propostas, que visaram avaliar o comportamento das frações molares dos componentes da corrente superior da coluna diante das variações nas variáveis previamente selecionadas. Os testes foram conduzidos através de simulações estacionárias utilizando o recurso *Sensitivity*, constituinte da ferramenta *Model Analysis Tools do software Aspen Plus®*.

Inicialmente, foram definidas as relações de todas as variáveis manipuladas, especificado sua categoria e intervalo de variação, conforme estabelecido anteriormente nas Tabelas 8 e 9. A Figura 13 apresenta a aba inicial do Aspen Plus® após acesso da ferramenta *Sensitivity*.

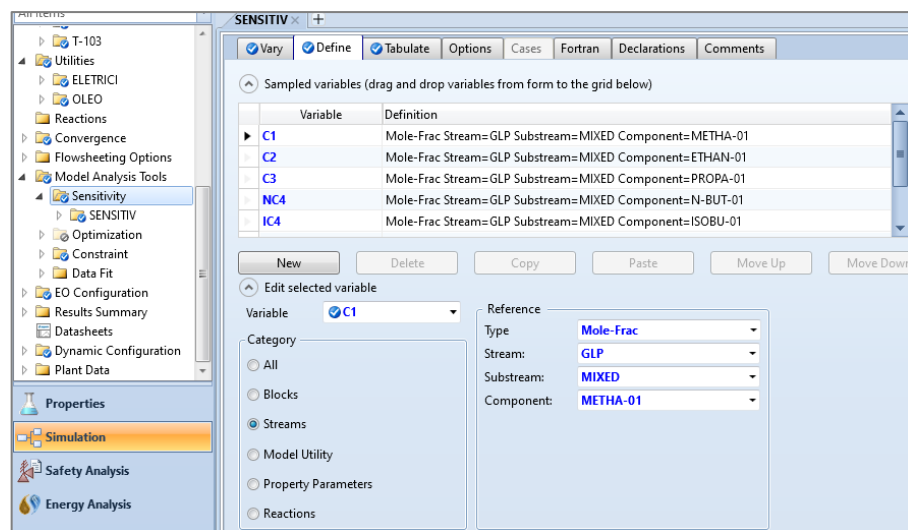
Figura 13 - Definição das variáveis manipuladas, especificação de sua categoria e intervalo de variação. aba inicial do Aspen Plus® após acesso da ferramenta *Sensitivity*



Fonte: Autora, 2024.

Após concluir a especificação das variáveis manipuladas, foram definidos quais parâmetros deveriam ser avaliados devido à influência dessa variação, que neste estudo foram as frações molares dos componentes, conforme mostrado na Figura 14.

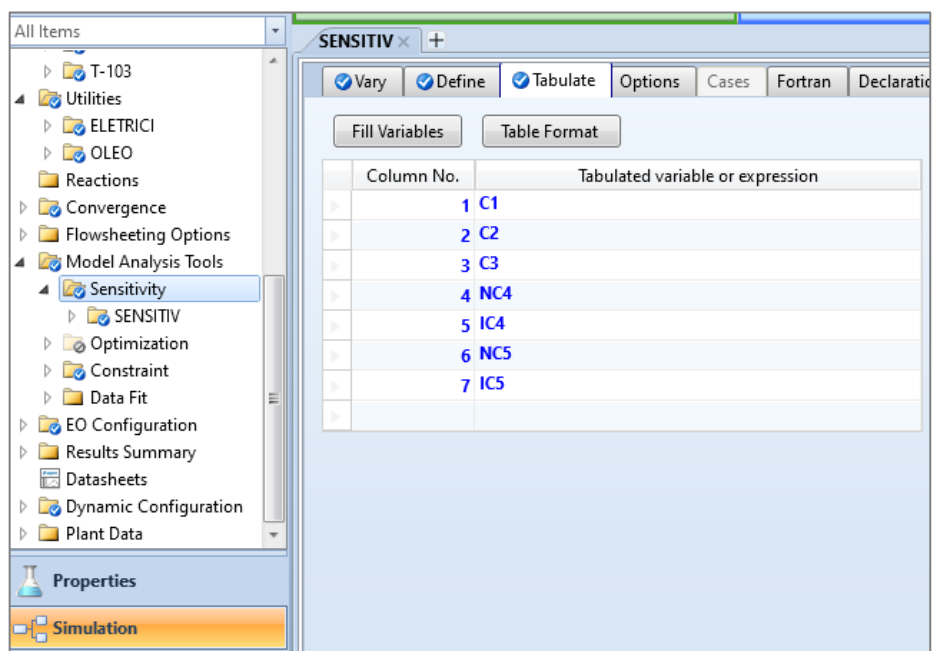
Figura 14 - Definição das variáveis de comparação, as variáveis que devem ser analisadas



Fonte: Autora, 2024.

Em seguida, definiu-se as variáveis que seriam analisadas, estas devem ser especificadas na aba *Tabulate* e validadas, clicando-se em *Fill Variables*. Assim, durante a análise de sensibilidade, o programa reconheceu as variáveis em estudo, como ilustrado na Figura 15.

Figura 15 -Tabulação das variáveis avaliadas em relação as variáveis manipuladas



Fonte: Autora, 2024.

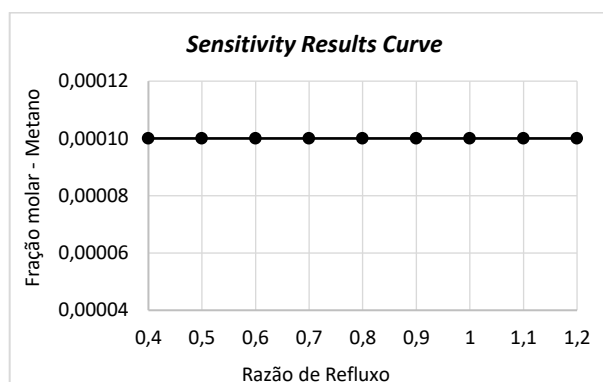
Após especificação dos parâmetros descritos, os resultados foram apresentados graficamente ao selecionar o comando *Results Curve*, com as variáveis independentes (manipuladas) exibidas no eixo  $x$  e as dependentes (avaliadas) no eixo  $y$ . Estes resultados estão apresentados nas figuras a seguir.

### 5.2.1 Razão de Refluxo

A razão de refluxo, pode ser definida como a quantidade de matéria que refluxa para a coluna em relação à quantidade de matéria obtida como destilado. Nas Figuras 16 a 20, estão apresentados os resultados das análises da sensibilidade da variação da razão de refluxo da coluna sobre a composição da corrente de topo. O intervalo analisado foi de  $\pm 50\%$  a partir do valor de referência de 0,8, baseado na condição operacional real, sendo o valor do intervalo de variação de 0,4 a 1,2.

Conforme evidenciado na Figura 16, a fração de metano permaneceu constante, no valor de 0,0001, durante a variação da razão de refluxo, representando a fração desse componente na corrente de alimentação. Isso sugere que a mudança na razão de refluxo não tem um efeito significativo na concentração desse componente na corrente de topo, que é recuperada independentemente da razão de refluxo adotada. Este fenômeno pode ser atribuído à leveza do metano em relação aos demais constituintes da mistura, bem como à sua propensão para vaporização, independentemente das variações na razão de refluxo.

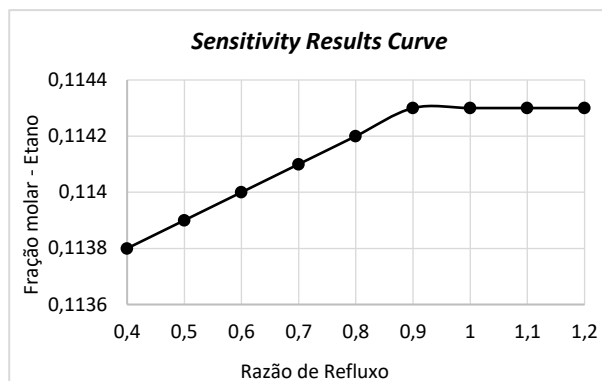
Figura 16 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de metano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 17, observa-se um aumento na fração molar do etano à medida que a razão de refluxo cresce, atingindo uma estagnação em torno de valores próximos a 0,1143 a partir de uma razão de 0,9. Uma possível explicação para esse comportamento reside na volatilidade relativa desse composto em relação aos demais. O aumento da razão de refluxo favorecerá a sua concentração na corrente de topo até que todo o etano presente na alimentação, que foi de 0,1142, seja recuperado no produto de topo. Dessa forma, um aumento adicional na razão de refluxo após o valor de 0,9, não resultará em um aumento correspondente na concentração de etano na corrente de topo.

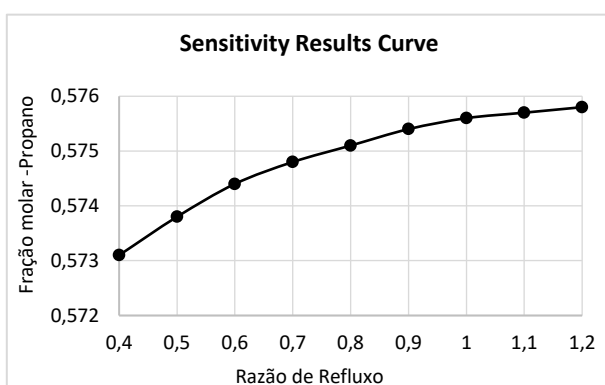
Figura 17 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de etano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

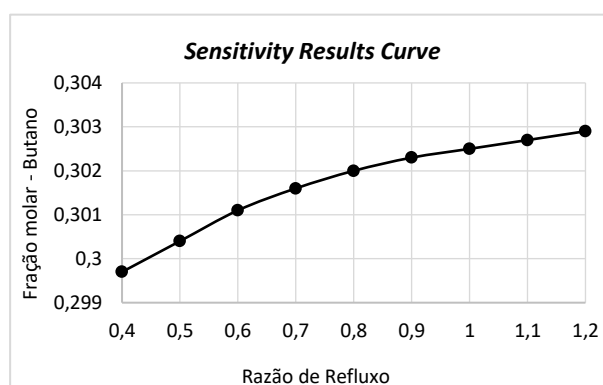
Nas Figuras 18 e 19, estão apresentados os resultados da influência da variação da razão de refluxo sobre as frações molares de propano e butano, respectivamente. O aumento dessas frações em resposta ao aumento da razão de refluxo sugere que esses componentes, com volatilidade relativa intermediária, estão sendo separados de forma eficiente. Esse fenômeno está de acordo com o princípio da destilação, onde uma maior razão de refluxo resulta em uma maior concentração de produtos mais voláteis na corrente de topo, melhorando a pureza do destilado.

Figura 18 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de propano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

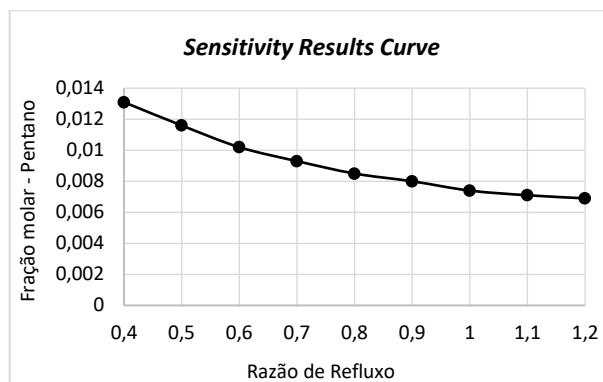
Figura 19 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de butano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 20, nota-se que a fração molar do pentano diminui à medida que a razão de refluxo aumenta. Isso sugere que, com o aumento da razão de refluxo, há uma maior remoção das substâncias mais pesadas dos vapores ascendentes, devido ao refluxo interno de líquido que desce pelo interior da torre. Esse padrão sugere que o pentano está sendo retido de forma mais eficaz na corrente de fundo.

Figura 20 - Análise de sensibilidade da razão de refluxo sobre a fração molar de pentano na corrente de topo



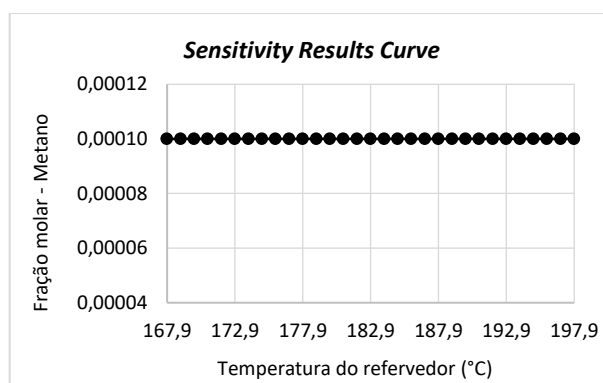
Fonte: Autora, 2024

### 5.2.2 Temperatura do Refervedor

Nas Figuras 21 a 25, tem-se o resultado da análise de sensibilidade da variação da temperatura do refervedor sobre a composição da corrente de topo. O intervalo analisado foi de  $\pm 15^{\circ}\text{C}$  a partir do valor de referência de  $182,9^{\circ}\text{C}$ , baseado na condição operacional real, sendo o valor deste intervalo de variação de  $167,9$  a  $197,9^{\circ}\text{C}$ .

Na Figura 21, observa-se que a fração de metano se mantém constante durante as variações de temperatura no refervedor. Isso pode indica que a variação no intervalo analisado, não afeta significativamente a concentração desse componente na corrente de topo, que é completamente recuperado, assim como na análise anterior. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de o metano ser o componente mais leve da mistura, possuindo maior volatilidade relativa e ponto de ebulição de  $-163,5^{\circ}\text{C}$ .

Figura 21 - Análise de sensibilidade da temperatura do refervedor sobre a fração molar de etano na corrente de topo



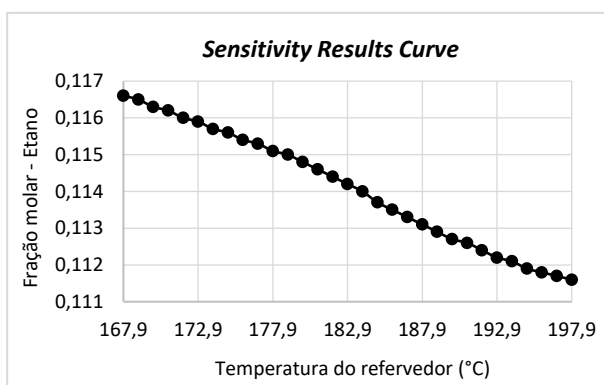
Fonte: Autora, 2024.

Ao analisar as Figuras 22 e 23, nota-se uma redução nas frações molares do etano e do propano conforme a temperatura no refervedor aumenta. Os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos crescem proporcionalmente à massa molar devido à relação intrínseca entre

massa e forças de atração intermoleculares. Apesar do etano e do propano serem compostos de alta volatilidade, com pontos de ebulição de  $-89^{\circ}\text{C}$  e  $-42^{\circ}\text{C}$  respectivamente, o incremento da temperatura no refeedor favorece a vaporização de compostos mais pesados, como o pentano, que possui um ponto de ebulição de  $36,1^{\circ}\text{C}$ .

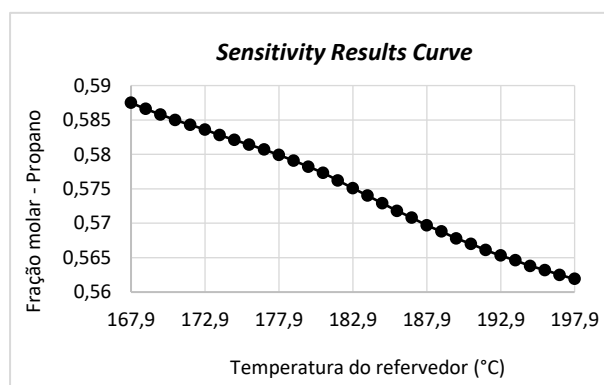
A vaporização de compostos mais densos, como o pentano, aumenta sua concentração na região superior da coluna, o que resulta na diminuição gradual dos compostos mais leves no topo. Esses compostos mais leves são arrastados para a parte inferior da coluna devido ao refluxo interno.

Figura 22 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de etano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

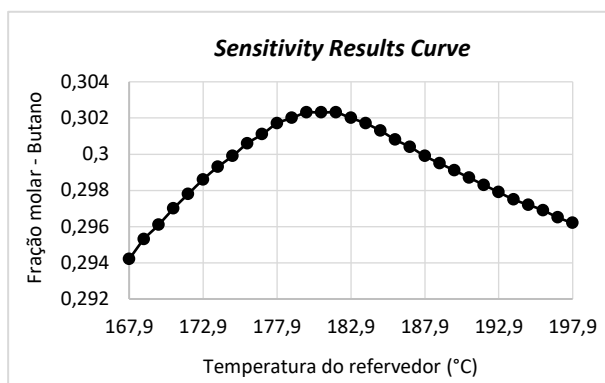
Figura 23 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de propano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 24, percebe-se que o acréscimo na temperatura do refeedor impacta no aumento da fração molar do butano até o valor de 0,3023 em  $179,9^{\circ}\text{C}$ , e se mantém constante até  $181,9^{\circ}\text{C}$ . Após este ponto, o teor de butano na corrente de topo se reduz à medida que a temperatura aumenta. Podemos observar que próximo a temperatura de operação ( $182,9^{\circ}\text{C}$ ), temos a maior recuperação de butano, o que sugere que a temperatura operacional adotada está adequada para fim que se emprega.

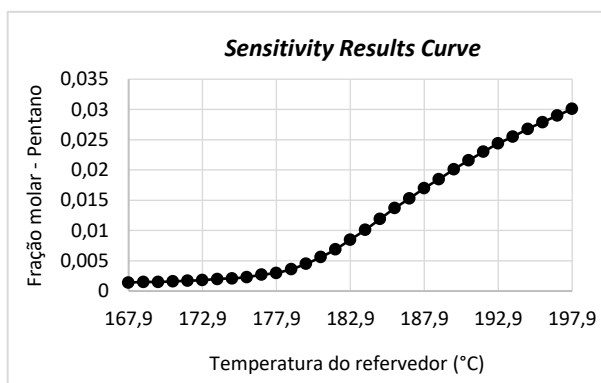
Figura 24 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de butano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Ao examinar a Figura 25, observa-se que a fração molar de pentano aumenta lentamente e apresenta valores menores que 0,01 até temperatura de referência de operação (182,9°C), após esse ponto, há um aumento mais significativo na presença de pentano na corrente de topo conforme a temperatura aumenta. Como o pentano possui menor volatilidade dos que os outros componentes, o aumento da temperatura proporciona uma maior vaporização, arrastando-o para a corrente de topo.

Figura 25 - Análise de sensibilidade da temperatura do refeedor sobre a fração molar de pentano na corrente de topo



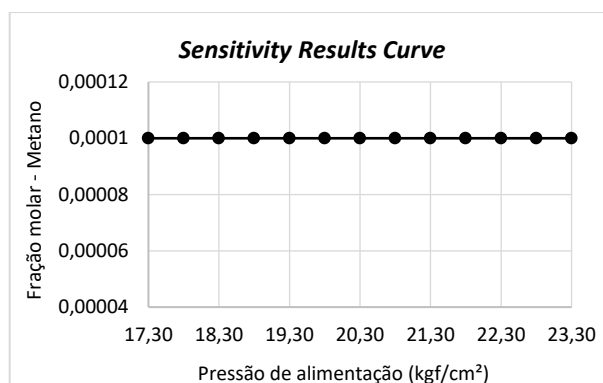
Fonte: Autora, 2024.

### 5.2.3 Pressão de Alimentação

Nas Figuras 26 a 30, tem-se os resultados da análise de sensibilidade da variação da pressão de alimentação, e consequentemente na pressão de operação da coluna, no intervalo de  $\pm 3$  kgf/cm<sup>2</sup> a partir do valor de referência de 20,30 kgf/cm<sup>2</sup> baseado na condição operacional real, sendo o valor do intervalo de variação de 17,30 a 23,30 kgf/cm<sup>2</sup>.

Ao analisar a Figura 26, verifica-se que a fração de metano se mantém constante, seguindo um padrão semelhante ao observado nas análises anteriores. Isso sugere que sua alta volatilidade não é afetada pela variação desse parâmetro. Além disso, toda a fração de metano fornecida pela corrente de alimentação também foi plenamente recuperada.

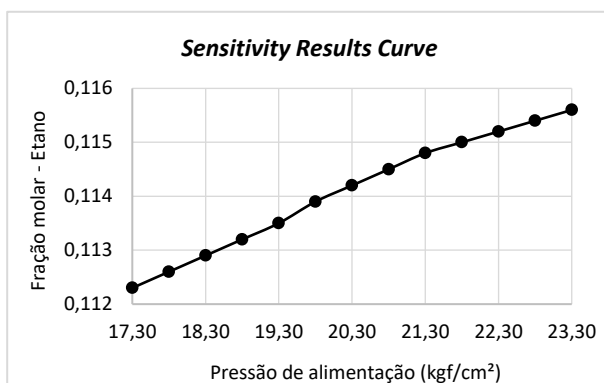
Figura 26 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de metano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

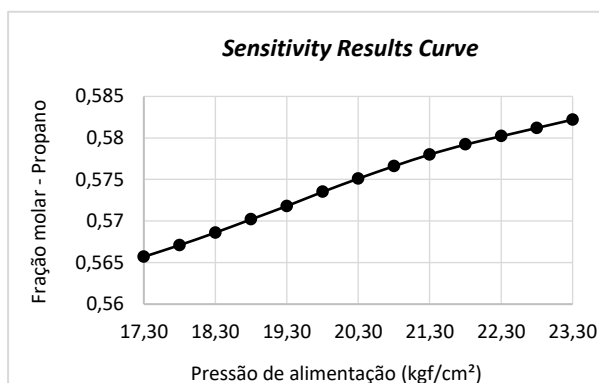
Nas Figuras 27 e 28, os resultados das frações de etano e propano exibiram um comportamento similar, aumentando gradualmente à medida que a pressão aumenta. A pressão de funcionamento das colunas de destilação está intimamente relacionada com o nível de temperatura alcançado em seu interior. Maiores pressões requerem temperaturas mais elevadas para atingir a ebulição, enquanto pressões mais baixas provocam redução na temperatura de ebulição. Para hidrocarbonetos como etano e propano, que são substâncias muito voláteis, ou seja, que apresentam baixos pontos de ebulição em condições atmosféricas normais, o aumento da pressão continua favorecendo a evaporação.

Figura 27 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de etano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

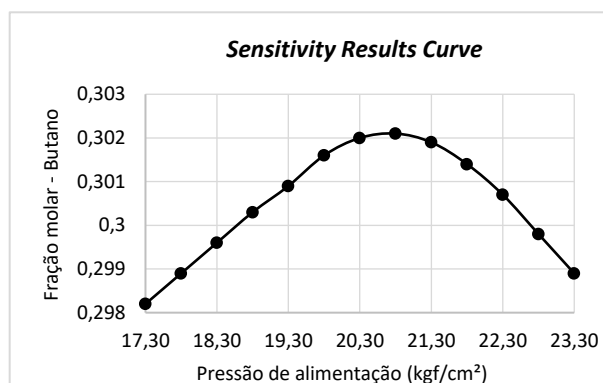
Figura 28 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de propano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 29, nota-se que o incremento na pressão de alimentação está correlacionado ao aumento na fração molar do butano, alcançando o valor de 0,302 em 20,30 kgf/cm², que representa a pressão de referência, sendo a maior recuperação de butano, o que indica que a temperatura operacional adotada está adequada para fim que se emprega. Após esse ponto, a fração permanece relativamente estável até 21,30 kgf/cm² e, em seguida, o teor de butano na corrente de topo começa a diminuir à medida que a pressão aumenta.

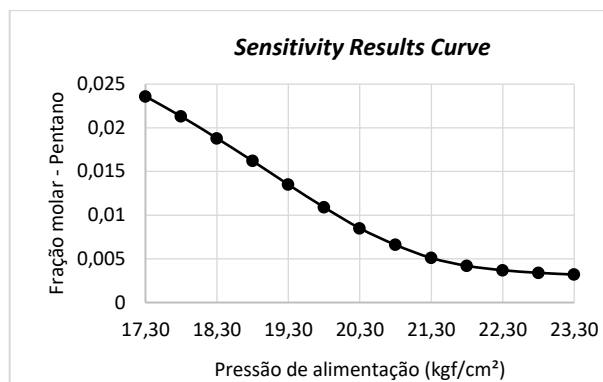
Figura 29 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de butano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Ao examinar a Figura 30, constata-se que a fração molar de pentano diminui à medida que a pressão do sistema aumenta. Quanto maior for a pressão, maiores temperaturas serão necessárias para atingir a ebulição. A destilação de espécies pouco voláteis, é geralmente conduzida em condições de pressão reduzida (pressões subatmosféricas), como forma de evitar a necessidade de operação com temperaturas mais elevadas. Como resultado, o aumento da pressão reduz a evaporação do pentano, o que o mantém predominantemente na fase líquida e direciona-o para a corrente de fundo.

Figura 30 - Análise de sensibilidade da pressão de alimentação sobre a fração molar de pentano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

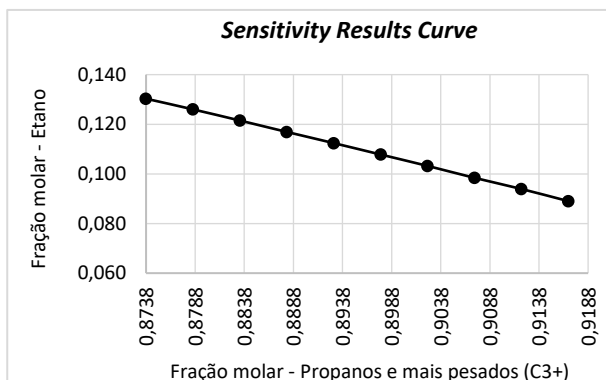
#### 5.2.4 Composição da Corrente de Alimentação

Nas Figuras 31 a 34, são apresentados os resultados da análise de sensibilidade da composição da corrente de alimentação, isto é, propanos e mais pesados ( $C_{3+}$ ), na corrente de alimentação. O intervalo de variação foi de 0,8738 a 0,9168 a partir do valor de referência de 0,8930 baseado na condição operacional real.

A fração do componente metano não variou na corrente de alimentação, devido as especificações das condições de projeto e de operação, não preveem o aumento desse componente na corrente de alimentação da coluna, pois qualquer acréscimo desse componente é ajustado na torre desmetanizadora, então sua influência na alimentação não foi avaliada.

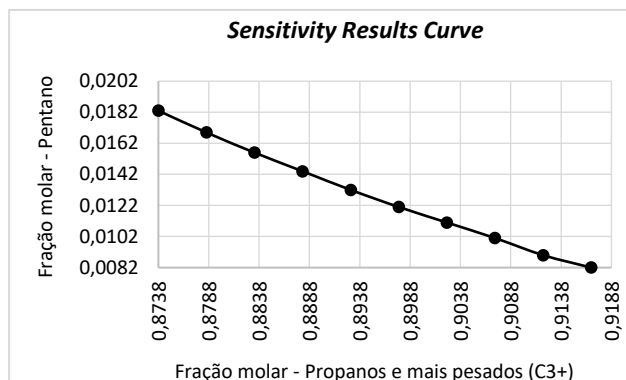
Nas Figuras 31 e 32, verifica-se a redução das frações de etano e pentano na corrente de topo, decorrente da diminuição desses componentes na corrente de alimentação. Esses compostos apresentam as menores frações na mistura, independentemente do cenário de composição da carga de alimentação.

Figura 31 - Análise de sensibilidade da composição ( $C_{3+}$ ) da corrente de alimentação sobre a fração molar de etano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

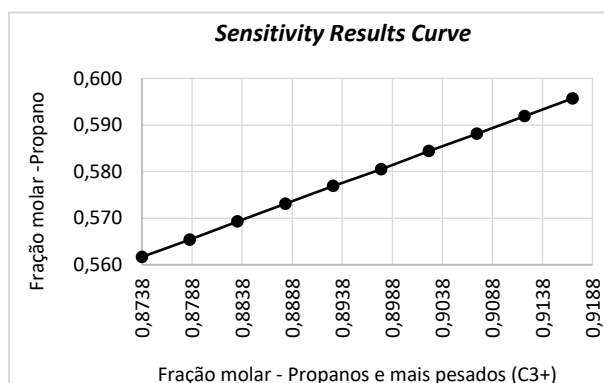
Figura 32 - Análise de sensibilidade da composição ( $C_{3+}$ ) da corrente de alimentação sobre a fração molar de pentano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

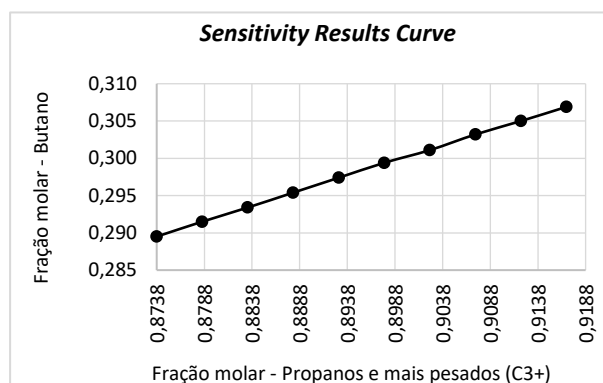
As Figuras 33 a 34, indicam um aumento gradual nas frações molares de propano e butano. Esses compostos possuem as maiores frações na mistura, tanto em cenários de menor quanto de maior teor de ( $C_{3+}$ ) na corrente de alimentação. Isso pode ser justificado pelo aumento desses componentes na corrente de alimentação, o que consequentemente leva ao acréscimo de suas frações na corrente de topo.

Figura 33 - Análise de sensibilidade da composição ( $C_{3+}$ ) da corrente de alimentação sobre fração molar de propano na corrente de topo



Fonte: Autora, 2024.

Figura 34 - Análise de sensibilidade da composição ( $C_{3+}$ ) da corrente de alimentação sobre a fração molar de butano na corrente de topo



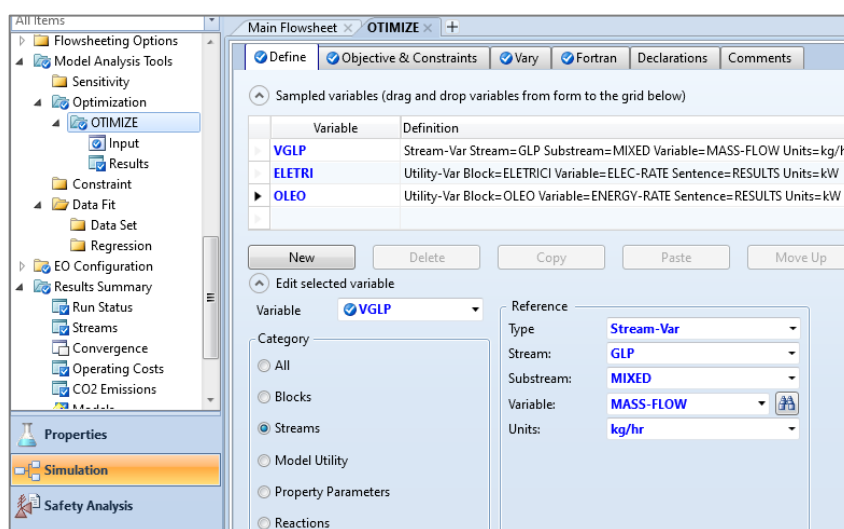
Fonte: Autora, 2024.

### 5.3 Otimização

Nesta seção são apresentados os resultados da otimização realizada, esta análise que visou minimizar a função objetivo  $f(x)$ , Equação 26, que relaciona o consumo energético específico [kWh/kg de GLP] da coluna. Para otimização foi utilizada a ferramenta *Optimization* do software Aspen Plus®.

Inicialmente foi definido a relação de todas as variáveis manipuladas e especificado sua categoria. A Figura 35 ilustra a aba inicial do Aspen Plus® após acesso da ferramenta *Optimization*.

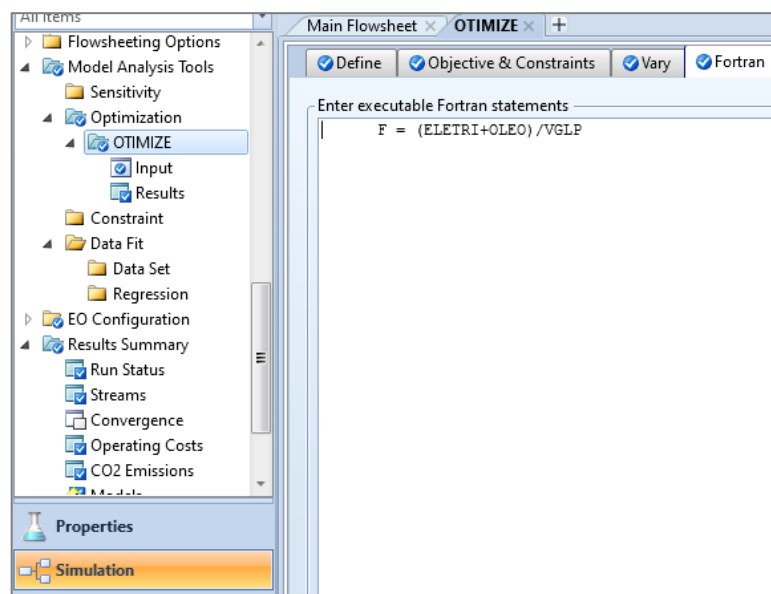
Figura 35 - *Input* da definição das variáveis que serão analisadas pela função objetivo, aba da ferramenta *Optimization* do software Aspen Plus®



Fonte: Autora, 2024.

Em seguida, foi especificada em linguagem Fortran a equação matemática que relaciona a variável controlada com a variável manipulada, ou seja, a função objetivo  $f(x)$ . Conforme a Figura 36.

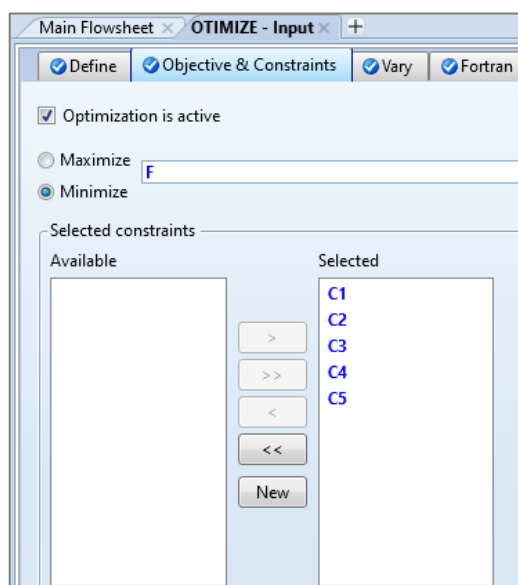
Figura 36 - A função objetivo ( $f(x)$ ) foi inserida no Aspen Plus®, em linguagem Fortran



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 37, ilustra a especificação que foi aplicada a função objetivo, neste caso a sua minimização, e a seleção das restrições para a especificação do produto de topo, anteriormente apresentadas na Tabela 1.

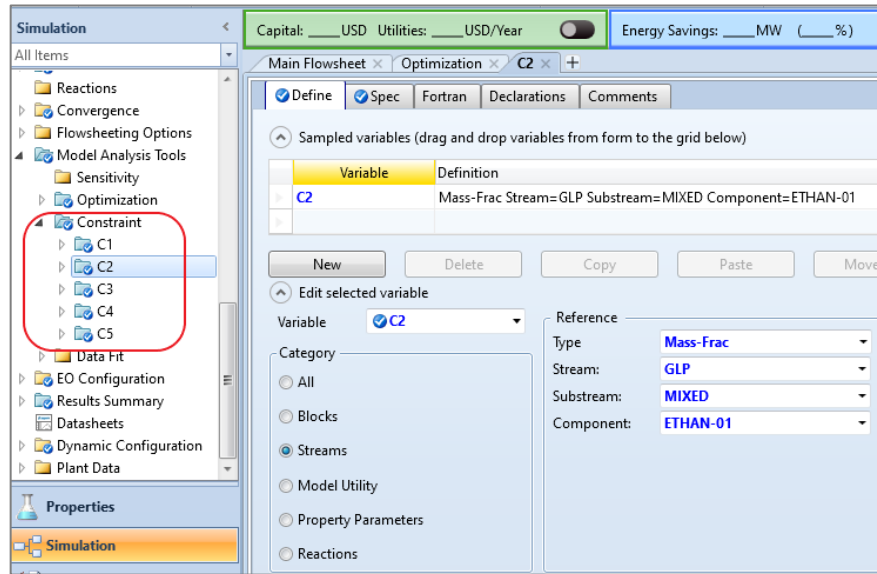
Figura 37 - Especificação da ação aplicada a função objetivo, neste caso sua minimização, e seleção das restrições que devem ser consideradas



Fonte: Autora, 2024.

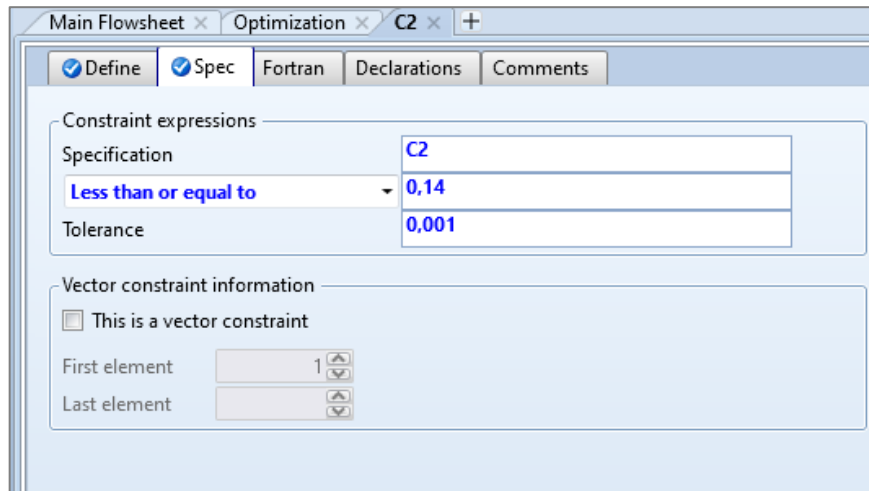
Em seguida, as restrições foram especificadas com os seus limites, máximos ou mínimos, e a margem de tolerância admissível, conforme demonstram as Figuras 38 e 39 para o componente etano. Este processo foi repetido para as demais restrições.

Figura 38 - Especificação da restrição aplicadas a função objetivo para o componente etano



Fonte: Autora, 2024.

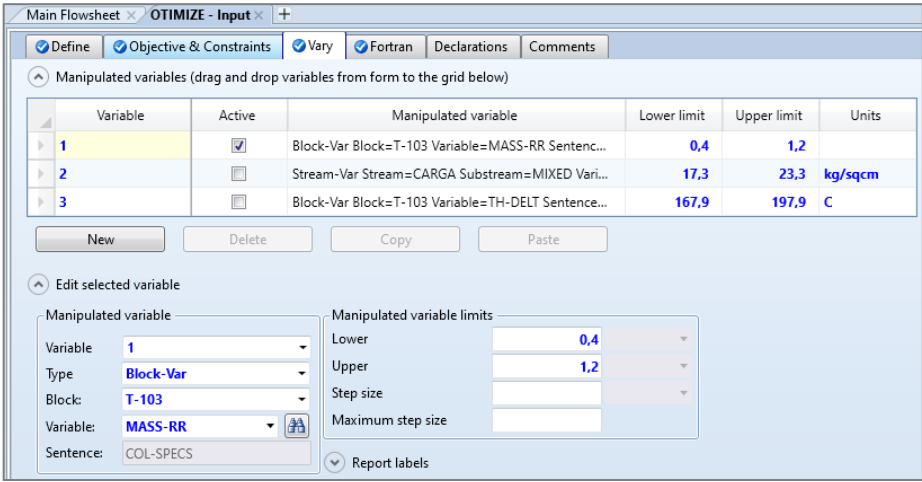
Figura 39 - Especificação dos limites admissíveis para a restrição, o caso ilustrado se aplica ao componente etano



Fonte: Autora, 2024.

A Figura 40, demonstra como foram definidas as variáveis manipuladas e seus intervalos, que foram previamente definidos e estudados na análise de sensibilidade.

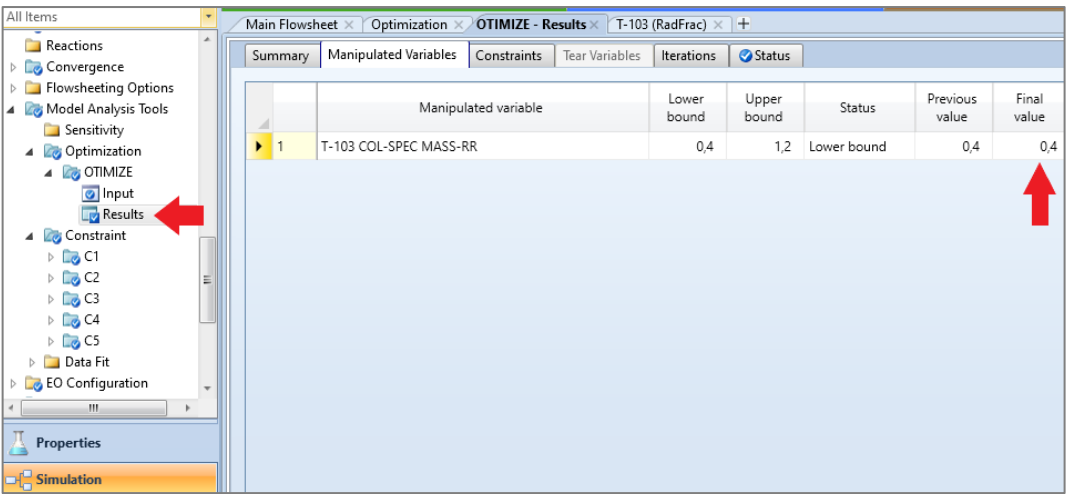
Figura 40 - Seleção das variáveis manipuladas e dos seus intervalos de variação na ferramenta *Optimization* do Aspen Plus



Fonte: Autora, 2024.

Por fim, foram realizadas as simulações do processo e os resultados da otimização são fornecidos conforme apresentado na Figura 41, onde está ilustrado o resultado para a razão de refluxo.

Figura 41 - Resultado da simulação de otimização para o parâmetro razão de refluxo



Fonte: Autora, 2024.

Na Tabela 15, são exibidos os resultados das simulações de otimização para as condições de operação otimizada em comparação com os valores do caso referência.

Tabela 15 - Comparação dos resultados obtidos com as simulações de otimização, em relação ao caso referência

| Variável                                      | Condição Operacional |           |              |
|-----------------------------------------------|----------------------|-----------|--------------|
|                                               | Referência           | Otimizado | Variação (%) |
| Razão de refluxo                              | 0,8                  | 0,4       | -50          |
| Temperatura do refeedor (°C)                  | 182,9                | 170,42    | -6,82        |
| Pressão de alimentação (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 20,30                | 17,30     | -14,78       |

Fonte: Autora, 2024.

Já na Tabela 16, são apresentados o consumo dos equipamentos que possuem custos operacionais, tanto para o cenário de referência quanto após a otimização sugerida.

Tabela 16 - Comparativo dos resultados de otimização obtidos com o caso referência, para as cargas requeridas (kW) dos equipamentos

| Equipamento                    | Carga requerida (kW) |           |          |
|--------------------------------|----------------------|-----------|----------|
|                                | Referência           | Otimizado | Variação |
| Condensador                    | 1.590                | 1.216,85  | -373,15  |
| Refeedor                       | 1.376,21             | 736,96    | -639,25  |
| Resfriador do produto de topo  | 74,62                | 90,47     | +15,85   |
| Resfriador do produto de fundo | 110,10               | 99,38     | -10,72   |
| Bomba de refluxo               | 1,17                 | 4,30      | +3,13    |

Fonte: Autora, 2024.

A partir dos dados das Tabelas 15 e 16, nota-se que a maior variação ocorreu na razão de refluxo, reduzindo em 50% em comparação com a condição de referência e essa diminuição tem um impacto significativo no consumo energético, já que requer menos energia do sistema. Segundo Kister (1992), com um fluxo menor dentro da coluna, tanto o refeedor quanto o condensador demandam menos energia, resultando em uma redução do custo operacional. É importante ressaltar que valores extremos de razão de refluxo inviabilizam a operação.

Uma razão de refluxo mínima torna os vapores de topo menos ricos em componentes voláteis, prejudicando o equilíbrio entre as fases e levando a um número infinito de pratos. Por outro lado, uma vazão de refluxo máxima não retira condensado como produto de topo, pois todo o condensado é refluxado para a coluna. Ambas as situações extremas resultam em perdas financeiras. Na primeira, o investimento no projeto é elevado devido ao grande número de pratos necessários, enquanto na segunda, não se obtém o produto de venda, que é totalmente refluxado.

Observa-se uma redução de 3 kgf/cm<sup>2</sup> (-14,78%) na pressão de alimentação, o que resulta em uma diminuição no consumo energético. Conforme mencionado por Kister (1992),

a escolha da pressão de operação tem como objetivo principal a redução do consumo energético. Uma pressão de operação mais baixa possibilita um maior fluxo de produto de topo e aumenta a volatilidade relativa dos componentes da mistura. Isso resulta na redução da dificuldade de separação e, conseqüentemente, na diminuição da energia consumida no refeedor. Em certos casos, a utilização de baixa pressão é essencial para evitar a carbonização da substância, especialmente devido à sua sensibilidade térmica.

Após a análise da temperatura do refeedor observa-se uma redução de aproximadamente 12°C (-6,82%). Este efeito, combinado com o impacto resultante da diminuição da pressão de alimentação e da razão de refluxo, gerou a redução mais significativa no consumo, em torno de 639,25 kW (46,45%) em relação ao caso referência. Ao trabalhar com pressões e razões de refluxo menores, ocorre a redução do consumo energético no refeedor, e conseqüentemente, reduz o consumo de gás natural do forno de óleo térmico, contribuindo positivamente para a diminuição dos custos de operação da coluna.

A bomba de refluxo apresentou aumento no consumo energético, cerca de três vezes a mais do que o consumo de referência, de 1,17kW para 4,30kW. No entanto, esse aumento não foi muito significativo devido ao valor inicial não ser expressivo em relação aos demais. Esse aumento pode ser justificado pela redução na pressão de sucção, decorrente da redução de pressão dos vapores de topo após otimização, o que resulta em uma maior exigência de energia para elevar a pressão do fluido até a pressão de descarga requerida (em torno de 21 kgf/cm<sup>2</sup>).

O resfriador do produto de topo, também apresentou um aumento no consumo de 15,85kW, o que é justificável pelo aumento da vazão de destilado obtida devido a redução na razão de refluxo.

Por meio de simulação, foram avaliados os impactos da otimização, estimando a composição do GLP produzido após a otimização e analisando-a de acordo com os parâmetros de especificação, em comparação com o resultado do caso base. Os dados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Estimativa de composição da corrente de topo após otimização dos parâmetros, comparativo com o caso referência e especificação.

| Componente                           | Fração molar % (V)      |                 |                      |              |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------------|--------------|
|                                      | Limite de Especificação | Caso Referência | Estimativa Simulação | Variação (%) |
| Metano                               | Máx. 1,04               | 0,01            | 0,01                 | 0,00%        |
| Etano                                | Máx. 14,04              | 11,42           | 11,36                | -0,53%       |
| Propano                              | Máx. 80,04              | 57,50           | 57,20                | -0,52%       |
| Butanos                              | Máx. 57,5               | 30,19           | 30,00                | -0,63%       |
| Pentanos e mais pesados ( $C_{5+}$ ) | Máx. 2,04               | 0,87            | 1,43                 | +39,16%      |

Fonte: Autora, 2024.

Ao analisar os resultados da composição da corrente de topo após a otimização, percebe-se uma redução inferior a 1% na fração dos compostos que vão do metano ao butano, os quais possuem maior e intermediária volatilidade, respectivamente. Por outro lado, os componentes pentanos e mais pesados ( $C_{5+}$ ), registraram um aumento de aproximadamente 39%. Esses comportamentos são justificados pela redução na razão de refluxo, que resultou em uma menor presença dos compostos mais voláteis nos vapores de topo, enquanto a diminuição da pressão na coluna promoveu uma maior evaporação dos compostos mais pesados. No entanto, não houve prejuízo na especificação do produto de topo, que permanece dentro dos limites estabelecidos.

### 5.3.1 Custo e Lucro Previsto

A partir dos dados obtidos nas Tabelas 16, foi realizado a análise do custo operacional e do lucro da produção calculado para o cenário de referência e após a otimização sugerida. A vazão de destilado obtida para o caso referência foi 9.526  $kg/h$ , e após a otimização obteve-se 13.336,5  $kg/h$ . Obteve-se um aumento de 3.810,5  $kg/h$  na produção de GLP, o que é justificado pela redução na razão de refluxo e consequentemente aumento na vazão de destilado. Sendo a receita de venda calculada para o GLP ( $RV_{GLP}$ ) de 19.718,82  $R\$/h$  para o caso de referência e 27.606,56  $R\$/h$  para o cenário otimizado, o que gerou um aumento de 7.887,74  $R\$/h$  na receita de venda do GLP devido ao aumento na produção. A Tabela 18 apresenta estes resultados obtidos.

Tabela 18 – Comparativo da vazão de destilado obtida e a receita de venda de GLP, para o caso de referência e após otimização

| Dados analisados                    | Referência | Otimizado |
|-------------------------------------|------------|-----------|
| Vazão de destilado ( $kg/h$ )       | 9.526      | 13.336,5  |
| Receita de venda de GLP ( $R\$/h$ ) | 19.718,82  | 27.606,56 |

Fonte: Autora, 2024.

A Tabela 19, apresenta os resultados dos valores calculados para o cenário de referência e otimizado. Observa-se que a proposta de otimização das variáveis operacionais, resultaria em uma redução no custo de produção de 1.409,64  $R\$/h$  e um lucro de 9.297,37  $R\$/h$ .

Tabela 19 - Comparativo do custo operacional e lucro da produção calculado para os cenários analisados

| Cenário           | Referência | Otimizado |
|-------------------|------------|-----------|
| Custo ( $R\$/h$ ) | 3.945,85   | 2.536,21  |
| Lucro ( $R\$/h$ ) | 15.772,97  | 25.070,34 |

Fonte: Autora, 2024.

## 6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi realizada a análise das variáveis operacionais de uma coluna desbutanizadora, visando compreender sua influência na especificação do produto e identificar oportunidades de redução no consumo energético. Para isso, utilizou-se o simulador Aspen Plus®, que se mostrou uma ferramenta bastante eficaz nas análises de processos e otimização.

Para uma seleção eficaz do modelo termodinâmico empregado, optou-se por validar o modelo através de simulações em estado estacionário da coluna desbutanizadora, a partir dos reais de operação, utilizando as equações de estado Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK). O modelo termodinâmico foi considerado validado quando conseguiu prever com maior precisão o comportamento da composição da corrente de topo da coluna. A equação de Peng-Robinson (PR) apresentou um desvio menor no geral, para todos os componentes, sendo escolhida para dar continuidade ao estudo.

Na análise de sensibilidade, foram examinados diferentes cenários de operação da torre, variando a razão de refluxo, a temperatura do refeedor, a pressão e a composição da corrente de alimentação. O que possibilitou investigar as restrições operacionais relacionadas à especificação do produto de topo. Após a análise dos componentes da mistura, foi possível identificar os "componentes-chave" da separação. Verificou-se que o componente-chave leve é o etano, com um ponto de ebulição de  $-89^{\circ}\text{C}$ , enquanto o componente-chave pesado é o pentano, com um ponto de ebulição de  $36,1^{\circ}\text{C}$ . Essa avaliação possibilitou entender o impacto destas variáveis na volatilidade dos componentes da mistura.

A proposta de otimização energética baseou-se em minimizar a função objetivo que relacionou o consumo energético específico ( $\text{kWh/kg}$  de GLP) da coluna. Obteve-se uma redução significativa no consumo energético dos equipamentos, devido à redução dos valores operacionais das variáveis controladas avaliadas. Em comparação com a condição de referência, houve uma redução de 50% na razão de refluxo, além de redução de  $3 \text{ kgf/cm}^2$  na pressão de alimentação e  $12^{\circ}\text{C}$  na temperatura do refeedor, gerando um significativo impacto no consumo energético. A análise de custo operacional estimou uma redução no custo de produção de  $1.409,64 \text{ R\$/h}$  e um aumento de  $9.297,37 \text{ R\$/h}$  no lucro, e em uma perspectiva macro, o impacto gerado seria de uma economia de  $223.136,88 \text{ R\$/dia}$ .

Após a otimização, observou-se uma redução inferior a 1% na fração dos compostos mais leves da mistura, enquanto os componentes mais pesados registraram um aumento de aproximadamente 39%. No entanto, não houve prejuízo na especificação do produto de topo,

que permaneceu nos limites estabelecidos pela Resolução ANP N° 825, de 28 de agosto de 2020, com menos de 2%(V) de componentes pentanos e mais pesados( $C_{5+}$ ).

Ao término deste estudo, é possível concluir que em processos da indústria química, a busca pelos valores ótimos das variáveis operacionais é essencial para alcançar o melhor desempenho do processo em conformidade com as especificações estabelecidas. A otimização dessas variáveis proporciona uma série de benefícios, tais como aumento do lucro, redução do consumo de energia e diminuição do custo total do produto. No contexto da destilação da coluna desbutanizadora, a análise e otimização das variáveis de processo demonstraram ser fundamentais para aprimorar a eficiência energética e a rentabilidade da operação.

## REFERÊNCIAS

AL-MALAH, Kamal I. M. **Aspen Plus: Chemical Engineering Applications**. 1ª Ed. Wiley, 2016. 640p.

ANDRÉ D.Q. [et al.] Organizadores, Nilo Indio do Brasil, Maria Adelina Santos Araújo, Elisabeth Cristina Molina de Sousa. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. – [Reimpr.]. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

ANP Resolução Nº 825, **dispõe sobre a especificação e o controle da qualidade dos gases liquefeitos de petróleo - GLP comercializados pelos agentes econômicos no território nacional**. De 28 de agosto de 2020. Disponível em <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-825-de-28-de-agosto-de-2020-274891354>>. Acesso em 25 de julho de 2023.

ASPEN TECHNOLOGY, INC. Disponível em <<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus>>, acesso em 27 de julho de 2023.

BALCI, O. et al. **The visual simulation environment technology transfer**. Proceedings of the Winter Simulation Conference, 1997.

BAYER, M. M. **Estudo preliminar de simulação e otimização de uma planta de processamento de gás natural**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D. 1. Rio Grande do Norte em Petróleo e Gás Universidade Federal do Rio Grande do Norte – SBQ Regional RN. *Resumo*, 2001.p.1.

BRASIL, N. I. **Introdução à Engenharia Química**. 3. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013. 448 p.

CAMPOS, M. C. M. M.; TEIXEIRA, H. C. G. **Controles típicos de Equipamentos e Processos Industriais**. 1. ed. [S.l.]: Edgard Blucher, 2006.

CARLSON, E. C. Don't Gamble with Physical properties for simulations. **Chemical Engineering Progress**, v. 92, p. 35–46, 1996.

CARLSON, E. C. **Succeeding at Simulation**. Chemical Engineering Progress, n. October, p. 35–46, 1996. Disponível em: <<http://www.cchem.berkeley.edu/cbe150b/docs/VLE/Guidelines.pdf>>. acesso em 27 de julho de 2023.

COKER, A. K. **Petroleum Refining Design and Application Handbook**. V.1. Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc. 2018, 569 p.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. Unicamp. p. 17-18; 204-228. Campinas, 2014.

CORDEIRO, A. F. **Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural**. 2011 147 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

ECKERT, F. S. **Análise de lucratividade em uma unidade de processamento de gás natural**. 2013. 32f. Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M. The Nature and Organization of Optimization Problems. In: \_\_. **Optimization of Chemical Processes**. McGraw-Hill, 1988. Cap. 1, p.3-26.

EHRLICH, J. P. **Pesquisa Operacional: Curso Introdutório**. 5. Ed. São Paulo: Atlas, 1985. 376 p.

FERNANDES, Fabiano A. N.; PIZZO, Sandro M.; MORAES JUNIOR, Deovaldo. **Termodinâmica Química**. Ceará: UFC, 2006.

FOUST, A. S. et al. **Princípios de Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 665 p.

FRUEHAUF, P. S. MAHONEY, D. P. **Improve distillation column control design**. V: 75–83. março 1994.

GORAK, A.; SORENSEN, E. **Distillation: Fundamentals and Principles**. [S.l.]: Elsevier, 2014. 505 p.

HAMBY, D. **A review of techniques for parameter sensitivity analysis of environmental models**. Environmental Monitoring and Assessment, [S.l.], v.32, n.2, p.135–154, 1994.

KALID, Ricardo A. **Otimização de processos químicos: problemas sem restrições**. Laboratório de Controle e Otimização Industrial (LACOI), Apostila. UFBA, 2003.

KISS, A. A.; Flores Landaeta, S. J.; Infante Ferreira, C. A. **Towards energy eficiente distillation technologies - Making the right choice**. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 47, n. 1, p. 531 542, 2012. ISSN 03605442. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.038>>. Acesso em 15 de dezembro de 2023.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. New York: McGraw-Hill Inc., 1992. 710 p.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications from classical and advanced mixing rules to association theories**. 1. Ed. Chichester. UK: Wiley, 2010. 728 p.

KORETSKY, Milo D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Tradução Marcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia, Rosana Janot Martins. Rio de Janeiro. LTC, 2007.

KUNERT, R. et al. UNIVERSIDADE PETROBRAS. **Processamento Primário de Petróleo, Escola de Ciências e Tecnologias E&P**. Rio de Janeiro, 2007. p. 53

LUYBEN, W. L. **Distillation design and control using Aspen simulation**. USA: Wiley, 2006. 345 p.

MATSOUKAS, Themis. **Fundamentals of Chemical engineering thermodynamics**. [S.l.]:

McCABE, Warren Lee; SMITH, Julian C; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1130 p.

MCNAIR, Harold M.; MILLER, James M. **Basic Gas Chromatography**. Estados Unidos: Wiley-interscience, 1997.

MENNER, W. A. **Introduction to modeling and simulation**. Johns Hopkins APL Technical Digest, v. 16, n. 1, p 6-17, 1995. Pearson Education, 2013.

ORIGEM ENERGIA, **Manual de Operação da UPGN-AL (MA-ALG-PIR-OPE-001)**, Rev. 02. Alagoas, 2023.

PERES, Terezinha Bonanho. **Noções Básicas de Cromatografia**. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental-Instituto Biológico. Biológico, São Paulo, v.64, n.2, p.227-229, jul./dez., 2002. Disponível em <[http://www.biologico.agricultura.sp.gov.br/uploads/docs/bio/v64\\_2/peres.pdf](http://www.biologico.agricultura.sp.gov.br/uploads/docs/bio/v64_2/peres.pdf)>. Acesso em 25 de janeiro de 2024.

PETROBRAS, **Gás Liquefeito de Petróleo, Informações Técnicas**. De fevereiro de 2022. Disponível em <[https://petrobras.com.br/data/files/47/63/18/74/EB62F7105FC7BCD7E9E99EA8/Manual%20de%20GLP\\_%20fevereiro%202022.pdf](https://petrobras.com.br/data/files/47/63/18/74/EB62F7105FC7BCD7E9E99EA8/Manual%20de%20GLP_%20fevereiro%202022.pdf)>. Acesso em 25 de janeiro de 2024.

REPENNING, G. B. **Síntese de Estruturas de Controle Auto-Otimizáveis Aplicadas à Destilação Atmosférica de Petróleo**. 2015, 51 f. Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015

ROITMAN, V. **Curso de formação de operadores de refinaria: Operações unitárias**. 1 Ed. Curitiba: UnicenP. 2002. 50 p.

SANT'ANNA, A. A. **Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma OffShore**, 2005. 141 Trabalho de Conclusão (Graduação em Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio Janeiro, 2005.

SANTOS, W. G. **Apostila Processamento de gás natural: instituto brasileiro de petróleo, gás e biocombustíveis**. 1. Ed. [S.I.:s.n.] 2010. 75p.

SATYRO, M. A. **Thermodynamics and the Simulation Engineer. Chemical Product And Process Modeling**, v. 3, n. 1, p.1-43, 26 jan. 2008

SEADER, J.D.; HENLEY, E.J.; ROPER, D. K., **Separation Process Principles**, 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons, 2011. 813 p.

SMITH, J. M., VAN Ness, H. C., e Abbott, M. M., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. LTC, 5ª Edição, 2000.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271p.

VAZ, C. E. M.; MAIA J.L.P; SANTOS, W. G. **Tecnologia da indústria do Gás Natural**. 1ª Ed, [SI]: Blucher, 2008.

WYLEN, V.; G.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica**. Tradução da 6ª Ed. Americana. São Paulo: Blucher, 2003.