

# Monografia de Graduação

## Estudo das condições de equilíbrio para o sistema gás natural-águamicroemulsão

# Diego Angelo de Araújo Gomes

Natal, maio de 2007

UFRN - CT - NUPEG - Campus Universitário - CEP: 59070-970 - Natal-RN - Brasil Fone-Fax: (84)32153773 - www.nupeg.ufrn.br - prhanp14@nupeg.ufrn.br

# MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

## TÍTULO:

"Estudo das condições de Equilíbrio Para o Sistema Gás Natural-Água-Microemulsão"

### ALUNO:

Diego Angelo de Araújo Gomes

### **ORIENTADORES:**

Eduardo Lins de Barros Neto

Afonso Avelino Dantas Neto

### **COLABORADORA:**

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

### **PERÍODO:**

Fevereiro/2005 a Março/2007

### DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Hermilson Gomes do Nascimento e Maria Erione F. A. Gomes e minha Irmã Thaissa Thatiana de A. Gomes pelo amor, apoio e dedicação.

À minha namorada, Geraldine Angélica S. da Nóbrega, pela compreensão e apoio nos momentos difíceis.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua infinita bondade, por ter me dado muita força e muita luz nos momentos mais difíceis, me mostrando que com fé e vontade tudo pode ser realizado.

Aos meus orientadores, Afonso Avelino Dantas Neto e Eduardo Lins de Barros Neto, agradeço a orientação, dedicação e confiança sobre mim depositada durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos de turma: Antonio, Auberan, Rodrigo, José Hilton, Gerson, Gabriela, Indira e Julianna, que me ajudaram a chegar até aqui.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP) através do Programa de Recursos Humanos - PRH 14 e Fundo Setorial de Petróleo e Gás (CTPETRO) pela ajuda financeira.

E aos meus amigos do DEQ que estarão sempre guardados na minha lembrança.

## ÍNDICE

| 1. INTRODUÇÃO  | 9  |
|--|----|
| 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA   | 11 |
| 2.1. Desidratação de Gás Natural                                     | 11 |
| 2.2. Tensoativos   | 13 |
| 2.2.1. Definição e Generalidades                                     | 13 |
| 2.2.2. Classificação   | 14 |
| 2.2.2.1. Tensoativos Iônicos   | 14 |
| 2.2.2.1.1. Tensoativos Catiônicos                                    | 14 |
| 2.2.2.1.2. Tensoativos Aniônicos                                     | 14 |
| 2.2.2.1.3. Tensoativos Anfóteros                                     | 15 |
| 2.2.2.2. Tensoativos Não-Iônicos                                     | 15 |
| 2.3. Atividade Superficial em Soluções                               | 16 |
| 2.4. Projeto de colunas empacotadas                                  | 16 |
| 2.4.1. Seleção do tipo e do tamanho do recheio                       | 17 |
| 2.5. Dados de Equilíbrio   | 18 |
| 2.6. Tópicos sobre Absorção  | 19 |
| 2.7. Tópicos sobre Adsorção  | 19 |
| 3 – METODOLOGIA  | 22 |
| 3.1 Formulação do Líquido Dessecante                                 | 22 |
| 3.2. Sistema de Umidificação   | 23 |
| 3.3. Obtenção dos Dados de Equilíbrio                                | 25 |
| 3 4 Análise de Umidade do Gás Natural                                | 25 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES  | 26 |
|  | 20 |
| 4.1. Introdução  | 26 |
| 4.2. Seleção dos constituintes do sistema microemuisionado           | 26 |
| 4.3. Diagramas de lases  | 26 |
| 4.3.1. Influencia do grau de etoxilação do tensoativo RDG            | 20 |
| 4.5.2. Avallação da mistura RDG/AND na região de microemuisão        | 30 |
| 4.5.5. Influencia do grau de eloxitação do tensoativo UNTL           | 32 |
| 4.5.4. Avanação da mistura UNTL/AMD 60 na região de microemuisão     |    |
| 4.4. Dados de equilibrio gas-ilquido                                 |    |
| 4.4.1. Dados de equilibrio Gas Natural-TEG-Aguarras-Agua             | 39 |
| 4.4.2. Dados de equilibrio Gas Natural DDC 60 AMD 60 A guarrás Á que | 41 |
| 4.4.5. Dados de equilibrio Gás Natural UNTL L (0. A quarrág Á qua    | 43 |
| 4.4.4. Dados de equilibrio Gas Natural UNTE LOO-Aguaitas-Agua        | 43 |
| 4.4.3. Dauos de equinorio das matural-UNTE EOU-AND OU-Aguarras-Agua  | 4/ |
|  |    |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 52 |
|  |    |

### LISTA DE FIGURAS

| Figura 1. Molécula anfifílica do tensoativo lauril éter sulfato de sódio | 14 |
|--|----|
| Figura 2. Esquema de uma torre de recheio.                               | 17 |

| Figura 3. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de           |
|--|
| diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase, genérico com as regiões de Winsor. 23    |
| Figura 4. Sistema experimental para umidificação do gás24                                |
| Figura 5. Diagramas de fases ternário para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18, (b)   |
| RDG 40, (c) RDG 60, (d) RDG 70, (e) RDG 95, (f) RDG 100, (g) RDG 110 e (h)               |
| RDG120 para 25 e 30°C  |
| Figura 6. Diagramas de fases ternário para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG           |
| 18+AMD 60, (b) RDG 40+AMD 60, (c) RDG 60+AMD 60, (d) RDG 70+AMD 60, (e)                  |
| RDG 95+AMD 60, (f) RDG 100+AMD 60, (g) RDG 110+AMD 60 e (h) RDG                          |
| 120+AMD 60 para 25 e 30°C  |
| Figura 7. Diagramas de fases ternário para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20,    |
| (b) UNTL L-30, (c) UNTL L-60, (d) UNTL L-70, (e) UNTL L-80, (f) UNTL L-90 E              |
| (g) UNTL L-100 para 25 e 30°C  |
| Figura 8. Diagramas de fases ternário para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-       |
| 20+AMD 60, (b) UNTL L-30+AMD 60, (c) UNTL L-60+AMD 60, (d) UNTL L-                       |
| 7+AMD 60, (e) UNTL L-80+AMD 60, (f) UNTL L-90+AMD 60 E (g) UNTL L-                       |
| 100+AMD 60 para 25 e 30°C  |
| Figura 9. Curvas cinéticas para o sistema ternário: Gás Natural-TEG-Água40               |
| Figura 10. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás |
| Natural-TEG-Água40   |
| Figura 11. Curvas cinéticas para o sistema ternário: Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-        |
| Água   |
| Figura 12. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás |
| Natural-RDG 60-Aguarrás-Água42   |
| Figura 13. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-RDG 60-        |
| AMD 60-Aguarrás-Água44   |
| Figura 14. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema              |
| pseudoquaternário Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água44                              |
| Figura 15. Curvas cinéticas para o sistema quaternário Gás Natural-UNTL L60-             |
| Aguarrás-Água  |
| Figura 16. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás |
| Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água46   |
| Figura 17. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-UNTL L60-      |
| AMD 60-Aguarrás-Água   |

### LISTA DE TABELAS

| Tabela 1. Fatores de empacotamento para colunas.    1                                   | 8  |
|---|----|
| Tabela 2. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG, para 25 e 30°C          | 2, |
| com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás2                                       | 29 |
| Tabela 3. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG <i>n</i> +AMD 60, para 2 | 25 |
| e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás3                               | 2  |
| Tabela 4. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL, para 25 e 30°C         | 2, |
| com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás  | 5  |
| Tabela 5. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL+AMD 60, par             | ra |
| 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás                             | 8  |

# Capítulo I

# INTRODUÇÃO

### 1. INTRODUÇÃO

No processamento do gás natural a remoção de água é uma etapa fundamental, pois a combinação destes elementos propicia a formação de meio corrosivo e de hidratos que bloqueiam linhas, válvulas e equipamentos. O gás produzido na bacia potiguar apresenta altos teores de água (cerca de 4000ppm) e para sua desidratação são utilizados processos de absorção e adsorção na Unidade de Tratamento de Gás (UTG) em Guamaré (GMR), Rio Grande do Norte. Por apresentar baixo rendimento, as colunas de adsorção de água apresentam traços de concentração de água à jusante da UTG, provocando paradas operacionais. À vista desse gargalo operacional, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um líquido dessecante a base de tensoativos para desidratar o gás natural. Assim, este trabalho se torna relevante não só pela importância da descoberta dos dados experimentais que viabilizam a redução da concentração de água no gás natural, mas também pela sua contribuição no desenvolvimento da área em estudo.

A primeira parte do trabalho consistiu em construir diagramas de fases, com o intuito de obter um ou mais sistemas microemulsionados que apresentassem maior região de microemulsão voltada para a fase apolar (microemulsão A/O), visto que o mecanismo proposto para a absorção necessita de micelas inversas. Esses diagramas serão utilizados para definir a concentração do líquido dessecante a ser usado para absorção da água. A segunda fase do plano de trabalho, descrito no presente relatório, foi direcionada à construção do sistema de absorção que será utilizado nos primeiros experimentos realizados a nível de laboratório. O sistema é composto por um sistema de umidificação de gás natural, por uma coluna de absorção recheada, um instrumento de análise de teor de umidade – Karl Fischer DL 39 – com medidas em tempo real, e por um sistema de bombeamento do líquido dessecante.

# Capítulo 2

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Desidratação de Gás Natural

Em 1977, Fowler e Protz desenvolveram um processo de desidratação do gás natural utilizando líquido dessecante orgânico para diminuir o ponto de orvalho de um fluxo de gás natural. O líquido dessecante utilizado foi o glicol e seus derivados: trietileno e dietilenoglicol. O processo consiste em favorecer o contato entre a fase gasosa e líquida através de uma coluna e assim absorver a água do gás natural com eficiência de 90%.

Em 1979, Popp; Suditu; Neagu *et al*, aperfeiçoaram o uso do glicol como líquido dessecante e projetaram uma coluna de absorção para a remoção da água do gás natural detalhando as condições operacionais do processo.

Em 1983, Honerkamp e Ebeling, preocupados com este processo, atentaram suas pesquisas na regeneração do líquido dessecante. O objetivo era propor uma alternativa de utilizar a solução dessecante por mais tempo. A regeneração consiste em aquecer, na faixa de temperatura de 150 a 200 °C, no momento em que é recirculada. O intuito deste procedimento é fazer evaporar a água presente na solução. Ao mesmo tempo, é aconselhável manter o refervedor à pressão mais baixa possível de forma que a solubilidade da água no glicol não varie. Esta técnica é contínua e faz com que o glicol, que é recirculado, seja sempre injetado regenerado na coluna. Este trabalho melhora as técnicas de desidratação de glicol conhecidas provendo um método no qual o gás é contatado mais intimamente com o glicol para uma extração mais eficiente da água do gás e inclui aparato melhorado em que a extração de água efetiva pode ser alcançada com coluna de altura reduzida e economia na construção.

Rice e Murphy, em 1988, desenvolveram um aparato com membranas assimétricas para o processamento de desidratação de gases. As membranas são formadas de materiais poliméricos com alta seletividade de transporte do vapor de água e porosidade suficiente para promover a permeação do gás. As membranas providas pela invenção possuem uma combinação sem igual de propriedades e características que promovem um processo efetivo para a desidratação de gases.

Em 1990, Taylor desenvolveu um aparato de desidratação de gás natural úmido formado por uma pluralidade de membranas de fibras ocas que, por osmose, absorve água do gás.

Ainda no campo das membranas, Brockmann e Rice, em 1992, desenvolveram um aparato que desidrata gás natural comprimido utilizando como agente desidratante um *plug* recheado com membrana promovendo assim gás natural substancialmente seco. Este trabalho relaciona um processo a um aparato que melhora sistemas de desidratação de gás que empregam membranas em processo em batelada com eficiência 5% maior que os outros processos similares.

Em 1992, a desidratação com glicol voltou a ser alvo de pesquisa, onde Schievelbein e Piglia melhoraram o aparato de desidratação de glicol, mais particularmente, com o uso de um condensador de casco e tubo na abertura de vapor de água na saída do refervedor. O objetivo era condensar a água extraída do glicol.

A fim de aumentar a eficiência de extração com glicol, Galvin e Goltsin, em 1998, adicionaram a solução acetato de potássio com o objetivo de aumentar a capacidade de absorção de água na ordem de até três vezes ou mais, dependendo da quantidade de sal adicionada ao glicol. A adição deste sal não só aumenta a capacidade de absorção como também reduz a solubilidade do glicol por compostos aromáticos presentes no gás natural. Tais compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno estão freqüentemente presentes em gás natural. Além disso, a presença de dessas substâncias, que pode ser de 10 a 40% da composição do gás desidratado, não só contamina o glicol, mas também complica a regeneração do mesmo e introduz problemas ambientais sérios. Como a composição do solvente chega a 15% em peso de água, a solubilidade dos aromáticos é reduzida em aproximadamente 2%.

Rao; Sircar e Golden, em 1999, estudaram um adsorvente carbonáceo para a adsorção da água no gás. Este adsorvente foi escolhido devido ao seu alto poder hidrofóbico, quando preparado por pirólise, alta seletividade e por ser usado a baixas pressões. Neste trabalho as propriedades de superfície do adsorvente são modificadas através de métodos de oxidação aquosa para produzir adsorvente carbonáceo que preferencialmente adsorve água. O adsorvente é definido como uma membrana carbonácea feita pela pirólise de um precursor orgânico para formar material com poros que adsorvam a água. É conhecido na literatura que superfícies hidrofóbicas podem ser modificadas através do procedimento de oxidação apropriada para mudar as características de adsorção de água dos adsorventes.

Em 2001, Jullian; Lebas e Thomas desenvolveram um processo de desidratação e recuperação do adsorvente (zeólitas Y, peneira molecular ou carvão ativado) para o processo de desidratação do gás natural. O método envolve a mudança de temperatura

entre os processos, ou seja, para cada operação tem-se um valor de temperatura. No caso da adsorção a temperatura é 25 °C e para a dessorção a temperatura é 100 °C, de maneira que a diferença entre elas seja suficiente para assegurar a adsorção e a dessorção. O processo é adequado para gás com concentração de 0 a 500 ppm de água.

Eimer e Andersson, em 1995, desenvolveram o processo de purificação do gás natural para fazer com o mesmo obedeça as especificações de gás ou de tubulação de maneira que o gás tenha um ponto de orvalho entre 0 e  $18^{\circ}$ C e um teor de H<sub>2</sub>S abaixo de 4 ppmv. H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O são removidos simultaneamente do gás natural em uma coluna de absorção onde o gás é posto em contato com uma solução de amina-glicol. A solução de glicol é então aquecida, evaporada instantaneamente e então posta em contato com um gás de extração. Depois que o que o gás de extração, que contém H<sub>2</sub>S, é queimado com ar, o H<sub>2</sub>S é convertido a SO<sub>2</sub> e subsequentemente é absorvido em uma unidade de contato à qual é fornecida água do mar e posto em contato com o gás de exaustão proveniente da unidade de combustão. A solução de absorção é de preferência uma mistura de uma alcanol amina primária e/ou secundária em mono-, di-e/ou trietileno glicol.

Em um processo patenteado em 2004 por Minkkinen, Rojey e Lecomte, o gás natural pôde ser dessulfurizado e desidratado em um mesmo processo. Neste processo, o primeiro passo corresponde à remoção do H<sub>2</sub>S com amina em solução aquosa. Em seguida o gás natural é então desidratado com solvente muito rico em amina. Depois das operações de dessulfurização e desidratação, o solvente é regenerado. Parte do solvente regenerado é enviado novamente ao processo de dessulfurização, enquanto que outra parte é destilada em coluna para produzir um solvente rico em amina e ser novamente utilizado no processo de desidratação.

#### 2.2. Tensoativos

#### 2.2.1. Definição e Generalidades

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica.

A presença, na mesma molécula, de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (Mittal, 1979). Dentre as suas propriedades, destacam-se: a formação de bolhas e espumas na superfície de um líquido e a adsorção nas

superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, promovendo a redução significativa da tensão superfícial ou interfacial.

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DelNunzlo, 1990; Rosen, 1978).

A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na figura 1.



Figura 1. Molécula anfifílica do tensoativo lauril éter sulfato de sódio.

#### 2.2.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar, ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e tensoativos não-iônicos.

#### 2.2.2.1. Tensoativos Iônicos

Representa a classe de tensoativos que possuem carga elétrica na parte hidrófila da molécula, dividindo-se em três grupos básicos: catiônicos, aniônicos e anfóteros.

#### 2.2.2.1.1. Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamento de água, formulação de desinfetantes e cosméticos, devido a sua efetiva ação microbiológica. Exemplos comuns deste tipo de tensoativos são os sais quaternários de amônio de cadeia longa.

#### 2.2.2.1.2. Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os

tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados, dentre outros.

#### 2.2.2.1.3. Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros possuem em sua estrutura tanto radical ácido como o radical básico. Também conhecido como zwiteriônicos, esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas e catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Para pH menor do que 4, os tensoativos anfóteros atuam como catiônicos, para pH entre 9 e 10 comportam-se como aniônicos e entre 4 e 9 como não-iônicos. Neste grupo estão as substâncias naturais, os aminoácidos e as proteínas (Fontes, 1998).

No ponto isoelétrico, apresentam-se como zwiteriônicos, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante (Rosen, 1978). Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativos são as betaínas e os fosfolipídeos.

#### 2.2.2.2. Tensoativos Não-Iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. O seu poder hidrófilo se origina de grupos polares do tipo éter (R-O-R), álcool (R-OH), carbonila (R-CO-R) ou mesmo amina (R-NH-R). A maioria desses tensoativos é obtida através da policondensação de moléculas de óxido de etileno sobre um composto lipófilo com hidrogênio móvel (Viana, 1994).

Os tensoativos não-iônicos apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação de pH. Possuem um vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, fármacos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado.

A maior razão para o uso desta classe de tensoativos refere-se à possibilidade de controle do balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL) e, consequentemente, a propriedade interfacial do sistema água/óleo.

#### 2.3. Atividade Superficial em Soluções

As propriedades características dos tensoativos em solução, que permite suas aplicações como auxiliares de lavagem, limpeza, umectação, emulsificação, dispersão e formação de espuma, dependem em qualquer caso da tendência desses compostos se acumularem nas interfaces entre as soluções e as fases adjacentes gasosas, líquidas ou sólidas. As soluções de tensoativos são empregadas em concentrações relativamente muito baixas, e, em tal condição, as moléculas só exercem seu efeito quando adsorvidas em locais apropriados (Lange, 1996).

Assim, os tensoativos tendem a se concentrar como uma monocamada nas interfaces de um sistema químico, com uma tendência crescente com o aumento do caráter lipofilico e hidrofílico da molécula. Nas interfaces, as moléculas se arranjam de tal forma que a parte hidrofóbica se direciona de forma oposta às regiões polares ou aquosas, com as quais a parte hidrofílica permanece em contato. Esta orientação molecular é consistente com várias observações experimentais (Bourrel e Schechter, 1988).

#### 2.4. Projeto de colunas empacotadas

As colunas empacotadas são usadas com maior freqüência para remover os contaminantes de um fluxo de gás (por absorção, operação em que a transferência de massa ocorre da fase gasosa para a fase líquida). Porém, elas também são aplicadas na remoção de componentes voláteis de um fluxo líquido, por contato com um gás inerte que escoa em contracorrente (por desorção, ou seja, a operação inversa da anterior, onde a transferência de matéria é da fase líquida para a gasosa). Além disso, as colunas empacotadas também são utilizadas na destilação, operação na qual a separação é particularmente difícil, devido à proximidade dos pontos de ebulição dos componentes da mistura. Normalmente as colunas empacotadas são especificadas para o uso quando a coluna de pratos não é possível por causa de características fluidas indesejáveis ou alguma exigência de configuração especial. Um desenho esquemático de uma coluna de absorção está ilustrado na Figura 1.



Figura 2. Esquema de uma torre de recheio.

Condições que favorecem a escolha de colunas empacotadas são:

- Colunas com diâmetro menor que 0,6 m o recheio é normalmente mais barato que pratos, a menos que sejam requeridos recheios de metal.
- Ácidos e muitos outros materiais corrosivos podem ser controlados dentro de colunas empacotadas, porque a construção pode ser de material cerâmico, carbono, ou outros materiais resistentes.
- Os recheios (empacotamento) exibem freqüentemente características de eficiência e queda de pressão desejáveis para destilações a vácuo.
- Líquidos que tendem a espumar podem ser controlados mais prontamente dentro de colunas empacotadas por causa do baixo grau de agitação líquida pelo gás.
- Hold-up de líquido pode ser bastante baixo em colunas empacotadas, uma vantagem, quando o líquido é de modo termicamente sensível (Perry, 1997).

#### 2.4.1. Seleção do tipo e do tamanho do recheio

Essa é a primeira etapa de um projeto de colunas empacotadas. Não existem regras restritas que orientem a escolha entre o empacotamento ao acaso e o estruturado. A experiência, adquirida na prática, certamente é o melhor guia na escolha. Geralmente o empacotamento estruturado é usado em duas situações:

- Em aplicações com quedas de pressão muito baixas;
- Para aumentar a capacidade de uma coluna existente.

Considerando que o presente trabalho está abordando um projeto novo, sem sérias restrições de queda de pressão, escolheremos o empacotamento ao acaso, mais econômico.

Abaixo são apresentados os tipos mais comuns de recheios. A Tabela 1 mostra os fatores de empacotamento em unidades inglesas e métricas.

| Packing Type          | Material       | Nominal Packing Size, in |      |     |     |     |     |       |       |     |    |       |
|-----------------------|----------------|--------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----|----|-------|
| Facking Type          | Material       | 1/4                      | 3/8  | 1/2 | 5/8 | 3/4 | 1   | 1 1/4 | 1 1/2 | 2   | 3  | 3 1/2 |
| Hy-Pak                | Metal          |                          |      |     |     |     | 43  |       |       | 18  |    | 15    |
| Super Intalox Saddles | Ceramic        |                          |      |     |     |     | 60  |       |       | 30  |    |       |
| Super Intalox Saddles | Plastic        |                          |      |     |     |     | 33  |       |       | 21  |    | 16    |
| Pall Rings            | Plastic        |                          |      |     | 97  |     | 52  |       | 40    | 24  | 22 | 16    |
| Pall Rings            | Metal          |                          |      |     | 70  |     | 48  |       | 33    | 20  | 37 | 16    |
| Intalox Saddles       | Ceramic        | 725                      | 330  | 200 |     | 145 | 92  |       | 52    | 40  |    |       |
| Raschig Rings         | Ceramic        | 1600                     | 1000 | 580 | 380 | 255 | 155 | 125   | 95    | 65  | 32 |       |
| Raschig Rings         | Metal, 1/32 in | 700                      | 390  | 300 | 170 | 155 | 115 |       |       |     |    |       |
| Raschig Rings         | Metal, 1/16 in |                          |      | 410 | 290 | 220 | 137 | 110   | 83    | 57  |    |       |
| Berl Saddles          | Ceramic        | 900                      |      | 240 |     | 170 | 110 |       | 65    | 45  |    |       |
| Tellerettes           | Plastic        |                          |      |     |     |     | 38  |       |       | 19  |    |       |
| Mas Pac               | Plastic        |                          |      |     |     |     |     |       |       | 32  |    | 20    |
| Quartz Rock           |                |                          |      |     |     |     |     |       |       | 160 |    |       |
| Cross Partition       | Ceramic        |                          |      |     |     |     |     |       |       |     | 80 |       |
| Flexipac              | Metal          |                          |      |     |     |     | 33  |       |       | 22  |    | 16    |
| Interlox              | Metal          |                          |      |     |     |     | 41  |       |       | 27  |    | 18    |
| Chempak               | Metal          |                          |      |     |     |     | 29  |       |       |     |    |       |

Tabela 1. Fatores de empacotamento para colunas.

• Geralmente, a relação "diâmetro da coluna/tamanho do recheio" deve ser maior que 30 para anéis de Raschig, maior que 15 para selas cerâmica, e maior que 10 para anéis ou selas de plástico.

• A geometria do empacotamento será tipicamente uma função da área da superfície necessária e/ou da queda de pressão permissível.

Para a coluna que será construída nesse trabalho, optou-se pelos anéis de Rasching.

#### 2.5. Dados de Equilíbrio

O conhecimento de equilíbrio de fases é essencial para o planejamento e realização de separação de fases em processos da engenharia química. Dados de equilíbrio são requeridos especialmente para o estudo de operações que envolvem separações térmicas. Na verdade, dados experimentais são encontrados na literatura, através de métodos de correlação, equações de estado, mas em alguns casos ainda é indispensável o estudo de equilíbrio de fases, porque parâmetros importantes são indisponíveis ou inadequados para as faixas de temperatura e pressão de interesse. Existem dois métodos primários para o estudo de equilíbrio liquido – vapor: o estático e

o dinâmico. O método estático tem o problema de dissolver gases, mas, por outro lado, é mais simples na amostragem e na análise. Já o método dinâmico, não apresenta os problemas mencionados no método anterior, entretanto exige uma maior automação na hora de ser executado.

#### 2.6. Tópicos sobre Absorção

A absorção é uma operação básica na engenharia química, que estuda separação de um ou vários componentes de uma mistura gasosa por dissolução em um líquido. Nesta operação ocorre o transporte de matéria de um componente presente na fase gasosa para a fase liquida, através do contato em contracorrente ou ainda em leito fixo da fase líquida. Na absorção as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido, e o movimento na direção inversa é desprezível. A operação inversa da absorção e chamada de stripping (também chamada de dessorção). Nos casos mais simples de absorção, o gás contém apenas um constituinte solúvel. Atingido o equilíbrio não há mais transferência efetiva de massa (Treybal, 1980).

Os processos de absorção são, portanto, convenientemente divididos em dois grupos, aquele em que o processo é unicamente físico e aquele em que ocorre uma reação química. Considerando o projeto de equipamento para realizar a absorção, o principal requisito é a capacidade do equipamento em promover o contato entre as fases de maneira mais íntima possível, pois deste contato vai depender a eficiência do processo de absorção (Coulson; Richardson, 1991).

#### 2.7. Tópicos sobre Adsorção

O processo no qual há a adesão de grandes números de moléculas na superfície de certos sólidos porosos é conhecido como adsorção. Ele não serve somente como um processo de separação: É também uma etapa vital em processos que envolvem reações catalíticas. Como um processo de separação, a adsorção é mais frequentemente utilizada em remoção de impurezas e poluentes, presentes em baixas concentrações nas correntes fluidas.

A natureza da superfície adsorvente é o fator determinante na adsorção. A caracterização molecular de superfícies sólidas ainda não se encontra totalmente desenvolvida; contudo, o conhecimento atual permite uma descrição aceitável. Para ser útil como adsorvente, um sólido deve possuir uma grande área superfícial por unidade de massa (de até 1500m<sup>2</sup> por grama). Isto somente pode ser alcançado com sólidos

porosos como carbono ativado, géis de sílica, aluminas e zeólitas, que possuem cavidades ou poros com diâmetros tão pequenos como uma fração de nanômetro. As superfícies destes sólidos são necessariamente irregulares a nível molecular e possuem sítios de particular atração para as moléculas que são adsorvidas. Se os sítios são muito próximos, as moléculas adsorvidas podem interagir umas com as outras; se são suficientemente dispersos, as moléculas adsorvidas podem interagir somente com os sítios. Dependendo da intensidade das forças que unem as moléculas aos sítios, estas moléculas adsorvidas (adsorbato) podem estar móveis ou em uma posição fixa. As forças eletrostáticas, de indução e de dispersão, relativamente fracas, favorecem a mobilidade e resultam em adsorção física.

# Capítulo 3

# METODOLOGIA

#### **3 – METODOLOGIA**

#### 3.1. Formulação do Líquido Dessecante

A primeira etapa do trabalho consiste na formulação do líquido dessecante. Este deve ser formado por uma mistura de tensoativo e composto apolar. O tensoativo utilizado deve ser não-iônico, para que não seja necessária a adição de um cotensoativo (álcool) na formulação do líquido dessecante, visto que sua presença causa interferência na análise de água ocasionada pela presença do radical OH.

A escolha do composto apolar pode ser determinada pelo teste de miscilibidade, que corresponde a um fator importante na preparação de sistemas microemulsionados. O teste de miscibilidade frente ao composto apolar deve ser feito à temperatura ambiente, a fim de se verificar o comportamento solúvel, parcialmente solúvel ou insolúvel do tensoativo no composto apolar. Os testes qualitativos de miscibilidade são feitos através de titulação volumétrica do tensoativo no composto apolar. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) é determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação, ou vice versa.

Para determinar as regiões de microemulsão, é necessária a construção de diagramas de fases. O método de construção baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas (Ramos, 1996). Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento:

Parte-se de várias proporções no binário tensoativo e fase apolar, varrendo a curva A, representada na Figura 3, e cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições Win IV+sólido→Win IV→Win II→Win III→Win I apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor, as quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos sob a curva A.



Figura 3. (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fase, genérico com as regiões de Winsor.

De posse dos diagramas, escolhemos os melhores sistemas (região de microemulsão voltada para a fase apolar, tipo A/O) para utilizar como líquido dessecante.

#### 3.2. Sistema de Umidificação

A fim de simular as condições operacionais das UTGs, é necessário umidifcar o gás natural para que ele tenha alto teor de água em sua composição (aproximadamente 4000 ppm). O processo de umidificação do gás natural segue o procedimento descrito na ASTM-4178/82 (revisada em 1999) que visa à calibração de analisadores de umidade, baseado em padrões de quantidade de água conhecida. Esta norma segue o princípio de que o gelo tem uma pressão de vapor manométrica de 0,611 kPa (8,66.10<sup>-2</sup> psig) a uma temperatura de 0°C. Para o procedimento de saturação do gás natural é utilizado sistema composto por dois vasos de adsorção recheados com peneira molecular (tipo 4ª de 8 a 12 mesh), sendo um de desidratação e outro de umidificação.

O vaso de adsorção úmido deve ser recheado com aproximadamente 100 mg de peneira molecular úmida. Para promover a umidade da peneira molecular, este volume dever ser colocadas em contanto com água e deixado em repouso por 12 horas. Em seguida, deve-se escoar toda a água em excesso. No vaso de adsorção de desidratação, são adicionados aproximadamente 300 mg de peneira molecular. Misturando volumes diferentes do gás úmido com gás seco, padrões de gás de concentrações conhecidas

podem ser preparados. A Figura 4 ilustra o sistema de umidificação do gás (Nóbrega, 2003).



Figura 4. Sistema experimental para umidificação do gás.

A concentração de água no gás é calculada em função da pressão, temperatura e vazão do gás e é regida da seguinte forma:

$$C_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} \cdot 10^6}{P_{total}}$$
(01)

$$CT_{H_2O} = \frac{V_{iimido} \cdot C_{H_2O}}{V_{total}}$$
(02)

Sendo:

 $P_{H_{2}O}$ : pressão de vapor da água a uma determinada temperatura;

 $P_{total}$ : pressão total aplicada ao sistema;

 $C_{H_{2}O}$ : volume da mistura no fluxo úmido (cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>);

 $CT_{H,O}$ : mistura do fluxo total (cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>);

 $V_{imido}$  : vazão de gás úmido;

 $V_{total}$  : vazão total de gás aplicado ao sistema.

#### 3.3. Obtenção dos Dados de Equilíbrio

A técnica utilizada para a construção da curva de equilíbrio consiste em um método dinâmico, onde a concentração de água no gás é variada através do sistema de umidificação. O gás proveniente do sistema, com uma concentração de água conhecida

(concentração inicial de água no gás), alimentará a base de uma coluna de absorção que estará cheia com o líquido sequestrante (renex 60, aguarrás e água). O gás que saíra da coluna, previamente desidratado, será analisado simultaneamente em dois medidores de umidade: Karl Fisher DL 39 e Waterboy 2. O experimento segue até o equilíbrio entre o gás e o liquido sequestrante ser atingido, que é confirmado por uma constância na leitura realizada pelos analisadores de umidade. Em seguida, uma pequena amostra do liquido sequestrante (10ml) é coletada para análise do teor de umidade após o experimento.

Os dados obtidos do experimento são submetidos a transformações químicas para serem expressos em fração molar e, enfim, ser plotada a curva de equilíbrio. Com base nesses dados foi realizada uma modelagem termodinâmica.

#### 3.4. Análise de Umidade do Gás Natural

No início do experimento o waterboy 2 tem que ser submetido a uma purga com nitrogênio super seco para limpar a célula de pentóxido de fósforo e garantir a calibração, dando uma maior confiabilidade aos resultados. O gás a jusante da coluna tem que alimentar a célula do equipamento a uma pressão de no mínimo 3 bar e vazão de 6,5 ml/min, condições, estas, descritas no manual do instrumento. O valor medido vai sendo registrado continuamente em um display e anotado em intervalos de 5 minutos. Em paralelo, o Karl Fisher DL 39 também realiza medidas de umidade do gás que deixa a coluna de absorção. A análise nesse instrumento tem que ser realizada com base em uma relação massa de amostra.

# Capítulo 4

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### 4.1. Introdução

Neste capítulo, estão apresentados os resultados experimentais obtidos na realização deste trabalho, bem como discussões referentes aos métodos escolhidos.

Inicialmente, foram escolhidos os tensoativos para a formulação do líquido dessecante. A partir daí, foram obtidos os diagramas de fases para a identificação e delimitação das regiões de microemulsão (Winsor IV) rica na fase apolar (aguarrás). A escolha do sistema microemulsionado a ser utilizado como líquido dessecante partiu do cálculo da área, sendo a maior área de microemulsão rica na fase apolar a escolhida para o processo de desidratação do gás natural. Utilizando o método dinâmico foram obtidos dados de equilíbrio.

#### 4.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado

A escolha dos tensoativos partiu do principio de que tensoativos não-iônicos não geram impedimento estérico na formação de micelas, e com isso exclui a necessidade da adição de cotensoativo. A presença do cotensoativo, que geralmente é um álcool, causa interferência na análise de água devido à presença do radical OH. Este tipo de tensoativo é compatível com meio apolar, isto comparado aos tensoativos iônicos, pois além de serem de fácil aquisição, são de baixo custo por serem muito utilizados na indústria de domisanitários (AMD 60-PBC, Nonilfenil polietoxilado/RDG-Oxiteno e Álcool laurílico etoxilado/UNTL-Oxiteno).

A seleção da fase apolar contempla solvente derivado do petróleo, a aguarrás, bastante empregado na indústria e produzida no pólo de Guamaré (RN).

#### 4.3. Diagramas de fases

Os diagramas de fases contendo sistemas microemulsionados, alvo deste estudo, devem apresentar máxima área de região de microemulsão A/O, pois corresponde à região rica em aguarrás que interessa ao processo de absorção da água.

#### 4.3.1. Influência do grau de etoxilação do tensoativo RDG

A fim de estudar o comportamento dos sistemas microemulsionados em função do grau de etoxilação dos tensoativos RDG, foram construídos oito diagramas de fases

(Figura 5) para as temperaturas de 25 e 30°C. A região acima das curvas apresentadas nos diagramas representa a região de microemulsão e abaixo região bifásica.





Figura 5. Diagramas de fase ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18, (b) RDG 40, (c) RDG 60, (d) RDG 70, (e) RDG 95, (f) RDG 100, (g) RDG 110 e (h) RDG120 para 25 e 30°C.

Analisando a Figura 5, podemos observar que a região de microemulsão ( $\mu E$ ) é influenciada pelo grau de etoxilação do tensoativo. A partir do sistema com RDG 18 ao RDG 60, a região microemulsionada aumenta. Isto é devido à alta solubilidade em aguarrás e baixa solubilidade em água do tensoativo RDG 18, e isso provoca a baixa capacidade de solubilização da água na região de microemulsão do tipo A/O. Ao passo que o grau de etoxilação aumenta (18 $\rightarrow$ 40 $\rightarrow$ 60) tem-se o aumento de capacidade do tensoativo em solubilizar água, por conseqüência há um aumento da região de  $\mu E$ .

Ainda analisando a Figura 5, podemos observar que do RDG 60 ao RDG 120 a região de  $\mu E$  diminui na fase rica em aguarrás até o ponto de desaparecer no sistema contendo RDG 120. Isto ocorre, pois o grau de etoxilação aumenta nos tensoativos  $(60\rightarrow70\rightarrow95\rightarrow100\rightarrow110\rightarrow120)$  diminuindo a afinidade dos mesmos pela aguarrás, o que compromete a formação de  $\mu E$  A/O. Pode-se ainda observar que a região rica em tensoativo permanece praticamente estável, isto porque as estruturas bicontínuas desta região permitem uma boa interação e estabilidade entre as moléculas do tensoativo melhorando assim a capacidade de interagir com as fases aquosa e oleosa.

A influencia do aumento da temperatura promove a diminuição da afinidade dos tensoativos pela fase aquosa, provocando uma sensível diminuição da região de  $\mu E$ . Outro fato importante é o aumento da afinidade do tensoativo pela aguarrás, o que garante a formação de  $\mu E$  A/O.

Como o objetivo é obter como líquido dessecante uma solução de aguarrás e com baixa concentração de tensoativo, foram realizados cálculos relativos à área da região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás. O objetivo deste estudo da área é escolher o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O. Na Tabela 2, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

| com minte de integração de 90 a 60% em aguarias. |        |        |        |        |       |       |      |     |  |  |  |  |
|--|--------|--------|--------|--------|-------|-------|------|-----|--|--|--|--|
| Água-RDG <i>n</i> -Aguarrás                      | 18     | 40     | 60     | 70     | 95    | 100   | 110  | 120 |  |  |  |  |
| 25°C   | 123,14 | 180,18 | 499,51 | 156,80 | 14,10 | 25,13 | 2,96 | 0   |  |  |  |  |
| 30°C   | 21,36  | 128,49 | 226,62 | 126,42 | 0     | 0     | 0    | 0   |  |  |  |  |

com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

Tabela 2. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG, para 25 e 30°C,

Com base na Tabela 2, o sistema que apresenta maior região de microemulsão A/O é o sistema Água-RDG 60-Aguarrás. Isso mostra que o grau de etoxilação 6, em ambas as temperaturas (25 e 30°C), representa a máxima solubilização da água na região de alta concentração em aguarrás.

#### 4.3.2. Avaliação da mistura RDG/AMD na região de microemulsão

O estudo da mistura dos tensoativos RDG e AMD na formação de  $\mu E$ , foram construídos oito diagramas de fases (Figura 6) numa razão 1:1 para as temperaturas de 25 e 30°C. Este estudo é justificado pelo aumento da solubilização dos tensoativos na fase aquosa. As regiões acima das curvas apresentadas nos diagramas representam as regiões de  $\mu E$  e abaixo região bifásica.





Figura 6. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) RDG 18+AMD 60, (b) RDG 40+AMD 60, (c) RDG 60+AMD 60, (d) RDG 70+AMD 60, (e) RDG 95+AMD 60, (f) RDG 100+AMD 60, (g) RDG 110+AMD 60 e (h) RDG 120+AMD 60 para 25 e 30°C.

Os diagramas representados na Figura 6 mostram a interação da mistura dos tensoativos RDG e AMD 60, na presença de aguarrás e água. É possível verificar que à adição do AMD 60 aos sistemas provoca o aumento da região de  $\mu E$ , quando comparado com os sistemas com apenas RDG (Figura 20). A maior solubilidade do AMD 60 na fase orgânica que na fase aquosa favorece o aumento da região de  $\mu E$  rica em aguarrás.

A região de  $\mu E$  como no caso dos diagramas da Figura 6, aumenta com o aumento do grau de etoxilação até o grau de etoxilação 6 (RDG 60) e diminui com o aumento do grau de etoxilação para os demais sistemas. Isso se deve ao fato de que a mistura de tensoativo (RDG+AMD 60) continua sendo regida pelas características do RDG, que é o mesmo caso do estudo da temperatura onde seu aumento evidencia a diminuição da interação com a água.

Através do cálculo integral, foram determinadas as áreas de região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás, com o intuito de verificar qual o sistema apresenta maior região de microemulsão rica em óleo. Na Tabela 6, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

Tabela 3. Área da região microemulsionada dos sistemas com RDG*n*+AMD 60, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

| 18     | 40                    | 60   | 70  | 95   | 100   | 110   | 120   |
|--------|-----------------------|--|---|--|---|---|---|
| 126,45 | 529,30                | 538,61   | 324,00  | 0  | 0   | 0   | 0   |
| 57,67  | 402,10                | 469,81   | 361,88  | 0  | 0   | 0   | 0   |
|        | 18<br>126,45<br>57,67 | 18     40       126,45     529,30       57,67     402,10 | 18         40         60           126,45         529,30         538,61           57,67         402,10         469,81 | 18         40         60         70           126,45         529,30         538,61         324,00           57,67         402,10         469,81         361,88 | 18         40         60         70         95           126,45         529,30         538,61         324,00         0           57,67         402,10         469,81         361,88         0 | 18       40       60       70       95       100         126,45       529,30       538,61       324,00       0       0         57,67       402,10       469,81       361,88       0       0 | 18       40       60       70       95       100       110         126,45       529,30       538,61       324,00       0       0       0         57,67       402,10       469,81       361,88       0       0       0 |

Com base nas Tabelas 2 e 3 observamos que a presença do AMD 60 favorece a microemulsão A/O.

Deste estudo podemos concluir que a etoxilação do RDG provoca uma sinergia na região de  $\mu E$ , isto pela contribuição de dois fatores, solubilização de A/O e por imiscibilidade na fase orgânica.

#### 4.3.3. Influência do grau de etoxilação do tensoativo UNTL

A fim de estudar o comportamento dos sistemas microemulsionados em função do grau de etoxilação dos tensoativos UNTL foram construídos sete diagramas de fases (Figura 7) com temperatura de 25 e 30°C.







(e)

(f)



Figura 7. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20,
(b) UNTL L-30, (c) UNTL L-60, (d) UNTL L-70, (e) UNTL L-80, (f) UNTL L-90 E (g) UNTL L-100 para 25 e 30°C.

Com base na Figura 7, é possível visualizar as regiões de  $\mu E$  para os tensoativos da família UNTL, que tem grau de etoxilação variável (2 a 10 mols de óxido de eteno). Através destes diagramas podemos afirmar que com o aumento do grau de etoxilação do UNTL há um aumento da região de  $\mu E$  até um limite máximo de solubilidade, que corresponde ao sistema Água-UNTL L-60-Aguarrás. Os tensoativos UNTL L-20 e L-30 possuem baixo BHL e por isso não solubilizam grande quantidades de água. Ao passo que o BHL aumenta, há uma maior solubilização da fase polar. Isto pode ser visualizado com o sistema com UNTL L-60. Com isso, a formação de microemulsão

fica favorecida com o aumento do BHL, pois o tensoativo tem maior afinidade pela a água.

O efeito da temperatura evidenciado nos sistemas com RDG também é observado para os sistemas com UNTL. Com a Figura 7 pode-se verificar a diminuição da região de microemulsão com o aumento da temperatura. Isto porque o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do tensoativo na fase apolar.

A fim de obter uma formulação de líquido dessecante a base de aguarrás e com baixa concentração de tensoativo, foram realizados cálculos relativos à área da região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás, a fim de verificar qual dos sistemas apresenta maior região de  $\mu E$  A/O. Na Tabela 3, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

Tabela 4. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

| Água-UNTL L <i>n</i> -Aguarrás | 20   | 30     | 60     | 70     | 80     | 90     | 100    |
|--------------------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 25°C                           | 3,56 | 297,38 | 402,94 | 221,04 | 287,32 | 295,28 | 248,06 |
| 30°C                           | 0    | 0      | 303,30 | 142,25 | 217,88 | 226,27 | 186,14 |

Com base na Tabela 4, o sistema que apresenta maior região de microemulsão rica em aguarrás é o sistema com UNTL L-60. Isso mostra que o grau de etoxilação 6, em ambas as temperaturas (25 e 30°C), representa a máxima solubilização do UNTL na região de alta concentração de aguarrás e baixa concentração de água.

#### 4.3.4. Avaliação da mistura UNTL/AMD 60 na região de microemulsão

O estudo da mistura dos tensoativos UNTL e AMD 60 na formação de  $\mu E$ , foram construídos sete diagramas de fases (Figura 8) numa razão 1:1 para as temperaturas de 25 e 30°C. Assim como para o estudo tensoativo RDG, este estudo é justificado pelo aumento da solubilização dos tensoativos na fase aquosa. As regiões acima das curvas apresentadas nos diagramas representam as regiões de microemulsão e abaixo região bifásica.








Figura 8. Diagramas de fases ternários para os sistemas: aguarrás, água (a) UNTL L-20+AMD 60, (b) UNTL L-30+AMD 60, (c) UNTL L-60+AMD 60, (d) UNTL L-7+AMD 60, (e) UNTL L-80+AMD 60, (f) UNTL L-90+AMD 60 E (g) UNTL L-100+AMD 60 para 25 e 30°C.

Os diagramas de fases mostrados na Figura 8 mostram o comportamento da mistura UNTL e AMD 60 para os sistemas com água e aguarrás. Com bases nestes diagramas é possível verificar um sensível aumento na região de  $\mu E$ . Este aumento é devido a uma maior solubilidade gerada pela presença do tensoativo AMD 60, visto que este é mais solúvel na fase orgânica que na fase aquosa, favorecendo assim o aumento da região de microemulsão rica em aguarrás.

A região de microemulsão, como no caso dos diagramas da Figura 7, aumenta com o aumento do grau de etoxilação até o grau de etoxilação 6 (UNTL L- 60) e diminui com o aumento do grau de etoxilação para os demais sistemas. Isso se deve ao fato de que a mistura de tensoativo continua sendo regida pelas características do UNTL, que é o mesmo caso do estudo da temperatura onde seu aumento evidencia a diminuição da interação com a água.

Através do cálculo integral, foram determinadas as áreas de região microemulsionada num intervalo de 90 a 60% de aguarrás, com o intuito de verificar qual o sistema apresenta maior região de microemulsão rica em óleo. Na Tabela 5, estão mostradas as áreas de cada sistema com sua respectiva temperatura.

Tabela 5. Área da região microemulsionada dos sistemas com UNTL+AMD 60, para 25 e 30°C, com limite de integração de 90 a 60% em aguarrás.

| Água-UNTL L <i>n</i> +AMD 60-Aguarrás | L-20   | L-30   | L-60   | L-70   | L-80   | L-90   | L-100  |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 25°C                                  | 386,32 | 521,39 | 528,47 | 513,06 | 444,15 | 475,62 | 430,23 |
| 30°C                                  | 120,30 | 333,84 | 453,06 | 411,22 | 325,13 | 340,50 | 266,77 |

Com base na Tabela 5, o sistema que apresenta maior região de microemulsão rica em aguarrás é o sistema com UNTL L-60+AMD 60. Isso mostra que o grau de etoxilação 6, em ambas as temperaturas (25 e 30°C), representa a máxima solubilização do UNTL na região de alta concentração de aguarrás e baixa concentração de água.

#### 4.4. Dados de equilíbrio gás-líquido

A obtenção dos dados de equilíbrio foi realizada utilizando o princípio de saturação das fases (líquido e gás) que corresponde ao método dinâmico. Para isto, foi necessário realizar vários experimentos, a fim de obter a saturação da fração de água no gás natural pelo seu contato com a fase líquida (Água-TEG, Água-RDG 60-Aguarrás, Água-RDG 60+AMD 60-Aguarrás, Água-UNTL L60-Aguarrás e Água-UNTL L60+AMD 60-Aguarrás). A concentração de saturação equivale a um ponto de equilíbrio gás-líquido.

### 4.4.1. Dados de equilíbrio Gás Natural-TEG-Aguarrás-Água

Na Figura 9 estão apresentadas às curvas cinéticas (concentração de água na fase gasosa em função do tempo) dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15K e 0,40Mpa para o sistema Gás Natural-TEG-Aguarrás-Água.





Figura 9. Curvas cinéticas para o sistema ternário: Gás Natural-TEG-Água.

Cada curva mostrada na Figura 9 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.



Figura 10. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-TEG-Água.

A Figura 10(a) mostra todas as curvas de saturação juntas, como cada curva tem valores de escala diferentes não é possível observar a saturação. Mas o objetivo de mostrar as curvas da Figura 10 juntas é que cada símbolo da curva de saturação esta representando respectivamente seu valor em forma de fração molar na Figura 10(b).

Com base na Figura 10(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que confirma a capacidade do TEG em remover a água presente no gás natural.

## 4.4.2. Dados de equilíbrio Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água

Na Figura 11 estão apresentadas às curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15K e 0,40MPa para o sistema Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.





Figura 11. Curvas cinéticas para o sistema ternário: Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.

Cada curva mostrada na Figura 11 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.



Figura 12. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-RDG 60-Aguarrás-Água.

A Figura 12(a) mostra todas as curvas de saturação juntas, como cada curva tem valores de escala diferentes não é possível notar a saturação. Mas o objetivo de mostrar as curvas da Figura 12 juntas é que cada símbolo da curva de saturação esta representando respectivamente seu valor em forma de fração molar na Figura 12(b).

Com base na Figura 12(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante, a base de RDG 60, em remover a água presente no gás natural.

### 4.4.3. Dados de equilíbrio Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água

Na Figura 13 estão apresentadas às curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15K e 0,40Mpa para o sistema Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.





Figura 13. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.

Cada curva mostrada na Figura 13 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.



Figura 14. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema pseudoquaternário Gás Natural-RDG 60-AMD 60-Aguarrás-Água.

A Figura 14(a) mostra todas as curvas de saturação juntas, como cada curva tem valores de escala diferentes não é possível notar a saturação. Mas o objetivo de mostrar as curvas da Figura 14 juntas é que cada símbolo da curva de saturação esta representando respectivamente seu valor em forma de fração molar na Figura 14(b).

Com base na Figura 14(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa. Quando comparamos a Figura 12(b) com a 14(b) podemos verificar a diminuição na faixa de fração molar de água na fase gasosa. Esta

diminuição nos valores de  $y_{água}$  é devido à adição do tensoativo AMD 60 na formulação do líquido dessecante.

### 4.4.4. Dados de equilíbrio Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água

Na Figura 15 estão apresentadas às curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15K e 0,40Mpa para o sistema Gás Natural-UNTL L 60-Aguarrás-Água.





Figura 15. Curvas cinéticas para o sistema quaternário Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água.

Cada curva mostrada na Figura 15 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.



Figura 16. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema ternário Gás Natural-UNTL L60-Aguarrás-Água.

A Figura 16(a) mostra todas as curvas de saturação juntas, como cada curva tem valores de escala diferentes não é possível notar a saturação. Mas o objetivo de mostrar as curvas da Figura 16 juntas é que cada símbolo da curva de saturação esta representando respectivamente seu valor em forma de fração molar na Figura 16(b).

Com base na Figura 16(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante, a base de UNTL L60, em remover a água presente no gás natural. Quando comparamos as Figuras 12(b), 14(b) e 16(b) verificamos que a formulação com UNTL L60 proporciona menor faixa de fração molar de água na fase gasosa. A presença do tensoativo UNTL L60 na formulação favorece a desidratação do gás natural.

#### 4.4.5. Dados de equilíbrio Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água

Na Figura 17 estão apresentadas às curvas cinéticas dos experimentos para os sistemas estudados, a 305,15K e 0,40Mpa para o sistema Gás Natural-UNTL L 60-AMD 60-Aguarrás-Água.





Figura 17. Curvas cinéticas para o sistema pseudoquaternário: Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.

Cada curva mostrada na Figura 17 indica um experimento e cada uma destas curvas foi feita com diferentes concentrações iniciais, tanto da fase líquida como da fase gasosa. A saturação é alcançada com o tempo e corresponde a concentração de equilíbrio da fase gasosa. A concentração da fase líquida é medida ao atingir a saturação da fase gasosa.



Figura 18. (a) Curvas de saturação e (b) curva de equilíbrio para o sistema pseudoquaternário Gás Natural-UNTL L60-AMD 60-Aguarrás-Água.

A Figura 18(a) mostra todas as curvas de saturação juntas, como cada curva tem valores de escala diferentes não é possível notar a saturação. Mas o objetivo de mostrar as curvas da Figura 18 juntas é que cada símbolo da curva de saturação esta representando respectivamente seu valor em forma de fração molar na Figura 18(b).

Com base na Figura 18(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante, a base de UNTL L60-AMD 60, em remover a água presente no gás natural. Quando comparamos as Figuras 12(b), 14(b), 16(b) e 18(b) verificamos que a formulação com UNTL L60-AMD 60 proporciona menor faixa de fração molar de água na fase gasosa.

Na Figura 19 estão representadas as curvas de equilíbrio em fração molar das fases líquida (x) e gasosa (y), para todos os sistemas.



Figura 19. Curva de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas: ■ Água-Trietilenoglicol-Gás Natural, ●Água-RDG 60-Aguarrás-Gás Natural, OÁgua-RDG 60+AMD 60-Aguarrás-Gás Natural, ▲ Água-UNTL L60-Aguarrás-Gás Natural e △ Água-UNTL L60+AMD 60-Aguarrás-Gás Natural, 301,15 K e 0,40Mpa.

# Capítulo 5

# CONCLUSÕES

## **5. CONCLUSÕES**

O líquido dessecante formulado a base de aguarrás e tensoativo não-iônico se apresentou aplicável à desidratação de gás natural por absorção. Verificou-se que a partir do sistema com RDG 18 ao RDG 60, a região microemulsionada aumenta e do RDG 60 ao RDG 120 a região de  $\mu E$  diminui na fase rica em aguarrás.

É possível observar que a adição do AMD 60 aos sistemas provoca o aumento da região de  $\mu E$ , quando comparado com os sistemas com apenas RDG. Através dos diagramas, podemos afirmar que com o aumento do grau de etoxilação do UNTL, há um aumento da região de  $\mu E$  até um limite máximo de solubilidade, que corresponde ao sistema Água-UNTL L-60-Aguarrás.

Com base na Figura 33(b) é possível verificar que a fração molar de água na fase líquida é maior que na fase gasosa, o que indica a capacidade do líquido dessecante, a base de UNTL L60-AMD 60, em remover a água presente no gás natural.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANDA, R.; BURK, R.C. Determination of a non-ionic surfactant by solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography and on-line derivatization. Journal of Chromatography A, v. 829, 401–406, 1998.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. Membrane osmometry of solubilized systems. The Journal of Pharmacy and Pharmacology. V.23, p. 77-84, 1971.

BACKLUND S.; SJOBLOM J.; MATIJEVIBB, E. Molecular packing of surfactants and co-surfactants on silica and in liquid crystals. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. V, 79, p. 263-213, 1993.

BARROS NETO1, E. L. Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem. 1996. Dissertação – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

CAVALCANTI NETO, A. Q. Análise do processo de adsorção de água na unidade de tratamento do gás natural de Guamaré. 2002. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

FOWLER, A. E.; PROTZ, J. E. Gas dehydration with liquid desiccants and regeneration thereof. B01D 053/26. TX. 24 fev. 1975, 1 fev. 1977. United States Patent, 4,005,997, 1 fev.1977.

EIMER, D. A., ANDERSSON, G. Processo para purificação de gás natural. B01D 53/14. NR. 23 dez. 1994, 06 jul. 1995. Revista da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, n. 1799, 28 jun 2005.

ANEXO

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO** 

Monografia de Graduação

# RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

# **EMPRESA:**

Oxiteno NE ind. e com. Ltda.

# ALUNO:

Diego Angelo de Araújo Gomes

# **ORIENTADORES:**

Osvaldo Chiavone Filho

Bruna Soares de Brito

PERÍODO:

Fevereiro/2005 a Março/2007

# Índice

| Agradecimentos  | 2  |
|---|----|
| Apresentação  | 3  |
| 1. A Empresa  | 4  |
| 1.1. Histórico da Unidade de Camaçari                       | 5  |
| 2. Fundamentação Teórica                                    | 6  |
| 2.1. Descrição do Processo de Óxido de Etileno              | 6  |
| 2.1.1. Coluna de Reabsorção de Óxido de Eteno (D-320)       | 7  |
| 2.1.2. Coluna de Purificação de Óxido (D-410)               | 8  |
| 2.1.3. Estação de Mistura H-102                             | 9  |
| 2.1.4. Reatores D-110/120                                   | 10 |
| 2.2. Descritivo do Processo da Unidade de Glicóis           | 10 |
| 2.2.1. Stripping de CO <sub>2</sub> e Reação D-520          | 10 |
| 2.2.2. Reação no reator D-560                               | 11 |
| 2.2.3. Deionização e Distribuição de água de reciclo        | 12 |
| 2.2.4. Sistema de Evaporação                                | 13 |
| 2.2.5. Coluna de Secagem                                    | 14 |
| 2.2.6. Colunas de Purificação                               | 15 |
| 2.3. Gerenciamento de Energia em Evaporadores Contínuos     | 16 |
| 2.3.1. Consumo de Energia em Evaporadores de Simples Efeito | 17 |
| 2.3.2. Consumo de Energia                                   | 19 |
| 3. Atividade Realizada                                      | 22 |
| 3.1. Introdução   | 22 |
| 3.2. Objetivos  | 22 |
| 3.3. Desenvolvimento  | 23 |
| 3.4. Conclusões e Recomendações                             | 32 |
| 4. Referências Bibliográficas                               | 31 |
| 5. ANEXO I  | 32 |

# Lista de Figuras

| Figura 1. Fluxograma de Blocos do Processo de Óxido I.                              | 9       |
|---|---------|
| Figura 2. Fluxograma de blocos da unidade de Glicóis.                               | 14      |
| Figura 3. Diagrama esquemático mostrando os parâmetros de uma evaporação de         | e único |
| efeito  | 17      |
| Figura 4. Representação esquemática de evaporadores de múltiplo efeito              | 20      |
| Figura 5. Carga da Planta x Consumo de Vapor para sete e cinco efeitos              | 25      |
| Figura 6. Carga da Planta x Consumo Específico de Vapor para o E-529                | 27      |
| Figura 7. Metodologia empregada no cálculo do tempo de residência para cada efeito. | 27      |
| Figura 8. Tempo de residência x Carga da planta para sete evaporadores              | 29      |
| Figura 9. Tempo de residência x Carga da planta para cinco efeitos.                 | 30      |

### Agradecimentos

Aos professores:

Afonso Avelino Dantas Neto José Romualdo Dantas Vidal Osvaldo Chiavone Filho

Aos Engenheiros da Oxiteno:

Bruna Soares de Brito Franklin Mastroiano S. Pereira Hidalgo Pereira de A. Santos Clóvis Sacramento A. Brito

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Ao Programa de Recursos Humanos - PRH ANP 14

# À OXITENO NORDESTE S/A - IND. E COM.

## Agradecimento Especial:

Aos meus Familiares À doutoranda Geraldine Angélica S. Nóbrega Ao Engenheiro de Processo Jeorge Antonio Medrado Ferreira

#### Apresentação

Realizado no Pólo Petroquímico de Camaçari, na OXITENO NE, este estágio teve como principal premissa proporcionar uma visão prática de todo o conteúdo que foi apresentado ao longo do periódo de graduação.

A participação em limpezas químicas, paradas operacionais, visitas técnicas, palestras e cursos de treinamento, sem dúvida alguma, agregou um valor bastante significativo na minha formação profissional. A satisfação de dar início a um trabalho em nível de laboratório para, em seguida, vê-lo posto em prática e, ainda, proporcionar um resultado satisfatório em termos de eficiência e custo para a empresa, foi um estímulo notável para minha carreira. Diante de todas as medidas de segurança e dicas de qualidade de vida que me foram apresentadas, tenho uma nova concepção no que se diz respeito a saúde, segurança e meio ambiente.

As atividades por mim realizadas foram diversas. Dentre elas, a participação na limpeza química de um trocador tipo placas, na troca de catalisador de uma das unidades de óxido, nos testes de performance das resinas de troca iônica das unidades de deionização merecem destaque. Entretanto, minha principal atividade é a realização do balanço hídrico da fábrica, cujo objetivo consiste em identificar os maiores pontos de consumo de água desmineralizada (AGD).

No presente relatório menciono uma parte deste trabalho, envolvendo o estudo da estabilidade do sistema de evaporação da unidade de glicóis que corresponde ao maior consumo de AGD da fábrica.

#### 1. A Empresa

A OXITENO, controlada pelo Grupo Ultra, é uma das maiores companhias químicas do país, com ampla atuação no mercado interno e externo, e completamente integrada nas operações produtivas de suas quatro diferentes unidades industriais. Tais operações se iniciam na segunda geração petroquímica e se estendem às especialidades químicas, atendendo a mais de 30 segmentos de mercado, destacando-se os de agroquímicos, alimentos, cosméticos, couros, detergentes, embalagens para bebidas, fios e filamentos de poliéster, fluidos para freios, petróleo e tintas e vernizes. Atua em mais de quarenta países nos cinco continentes e exporta cerca de um terço da sua produção. Em Pesquisa e Desenvolvimento a OXITENO aloca cerca de 2% da receita anual, fortalecendo continuamente os serviços de assistência aos clientes, aumentando a sua capacitação tecnológica em processos e no desenvolvimento de novos produtos e aplicações.

Sempre perseguindo a excelência no atendimento de seus clientes, a OXITENO atua em Vendas Diretas e através de sua rede de distribuidores autorizados. Hoje, a OXITENO é a primeira empresa do gênero a receber Certificação QS 9000/98, exigida pelas principais empresas do setor automobilístico. O Sistema da Qualidade OXITENO tem como objetivo assegurar a qualidade de seus produtos e serviços, de modo a atender às necessidades e expectativas de seus clientes. Acreditando no desenvolvimento sustentável e no princípio da melhoria contínua a Oxiteno alcança as melhores práticas nas áreas de Saúde, Segurança, Preservação do Meio Ambiente, Qualidade e Responsabilidade Social. A certificação de todas as áreas é o início da busca da Qualidade Total, estando a OXITENO crescentemente envolvida neste programa.

A OXITENO integra o Grupo Ultra, que faturou US\$ 1,495 milhões em 2005, e que também atua nos seguintes negócios:

- Pioneira e maior distribuidora de gás liquefeito de petróleo (GLP) do país, ULTRAGAZ. Sendo que no nordeste atua como a Brasilgás.
- A ULTRACARGO é Líder em transporte intermodal integrado e armazenamento de produtos químicos, petroquímicos e de GLP. A OXITENO apresenta cinco

unidades industriais distribuídas da seguinte maneira:

 Camaçari: Óxido de Etileno, Etanolaminas, Etilenoglicóis, Etoxilados e Éteres Glicólicos.

- Mauá: Óxido de Etileno, Etilenoglicóis, Éteres Glicólicos, Nonilfenol, Especialidades Químicas, Acetatos de Éteres e de Álcoois, Líquidos de Arrefecimento e de Freio, Éteres Graxos, Álcoois Naturais C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>, Etoxilados/Propoxilados, Catalisadores e Regeneração.
- Tremembé: Álcoois sulfatados, Alquilbenzeno Sulfonatos, Betaínas, Ésteres graxos, Líquidos para freios, Naftalenos sulfonatos e Especialidades químicas.
- Triunfo: Metiletilcetona e Sec-Butanol.
- Guadalaraja: Ésteres Graxos e Etoxilados/Propoxilados.
- Coatzacoalcos: Etoxilados.

No centro tecnológico, os recursos são alocados na busca por inovações e no acompanhamento da constante evolução tecnológica dos mercados. Pesquisa e desenvolvimento têm como premissa:

- Dar suporte aos negócios novos e atuais;
- Incentivar a prospecção de novas oportunidades de desenvolvimento;
- Trabalhar visando o aperfeiçoamento e desenvolvimento de produtos e processos;
- Ampliar a capacitação tecnológica.

Na área de logística a Oxiteno desenvolve programas de melhoria contínua com prestadores de serviço contratados. E também, projetos específicos que vão desde a escolha da embalagem mais adequada até a utilização de ferramentas eletrônicas para gestão de estoques do cliente.

#### 1.1. Histórico da Unidade de Camaçari

- 1978

Setembro - Início de operação da unidade de óxido I e da unidade de glicol

- 1979

Julho - Início de operação da unidade de éteres, unidade de purificação de óxido e da unidade de Etoxilação.

- 1980 Julho - Início de operação da unidade de Etanolaminas e ampliação da unidade de Óxido I com montagem do segundo reator.

- 1986

Início de operação da unidade de Etoxilação II.

- 1992 a 1996

Atualização tecnológica e modernização dos sistemas de monitoração e controle das unidades.

- 1996

Início do projeto da unidade de óxido II e ampliação das demais unidades

- 1997

- Julho - Início de operação da unidade de óxido II, ampliação das unidades de glicóis, etanolaminas e etoxilação. - 1997

- Setembro - Início de operação da unidade de utilidades:

- Geração de vapor
- Geração de energia elétrica
- Ar comprimido

- 1999

Novas Unidades e Revamps:

- MEG Industrial
- Revamp Éteres Glicólicos
- Revamp Etanolaminas 30 kta
- Revamp Purificação de EO

- 2001

Revamp Etanolaminas 45 kta

- 2006

Projeto da Oleoquímica (Álcoois e Ácidos graxos)

#### 2. Fundamentação Teórica

### 2.1. Descrição do Processo de Óxido de Etileno

Etileno e Oxigênio são alimentados separadamente numa corrente gasosa de reciclo servindo como alimentação para os reatores, passando em intercambiadores (gás/coolers e gás/gás) sendo resfriados nos gás coolers e pré-aquecidos nos gás/gás com efluentes dos reatores. As reações são exotérmicas, ou seja, geram grande quantidade de calor e esse calor é retirado parte pela corrente gasosa e outra parte pelo Mobiltherm. Mobiltherm flui pelo casco do reator em paralelo ao fluxo do gás de reciclo para remoção do calor gerado pela reação do  $O_2$  com  $C_2H_4$ . O óleo quente da parte inferior do reator é bombeado para as caldeiras E-110 /120 gerando vapor. Na corrente de gás de reciclo circulante é injetado Cloreto de Etila (Inibidor) para controlar a reação reduzindo a formação de CO2.

Os gases efluentes dos reatores contendo produtos da reação de oxidação, passa pelos tubos dos E-114 e E-124, onde são resfriados gerando vapor HS. Os gases então, entram nos cascos dos E-111 e E-121 onde são novamente resfriados e aquecem os gases de alimentação dos reatores, D-110 e D-120.

Os gases resfriados fluem para a coluna QUENCH, D-160, onde sofre um novo resfriamento e em seguida flui para a D-115 (Absorção de Óxido) onde o óxido é absorvido pela água. Gás de reciclo sem óxido, sai pelo topo da coluna e vai para o KO da D-115, onde a água arrastada é separada do gás. Do KO o gás é succionado pelo C-110.

Cerca de 19% do gás de reciclo recuperado pela D-115 é enviado para o sistema de remoção de CO<sub>2</sub>. O gás, então, é enviado à coluna contactora (D-210) onde entra em contato contracorrente com uma solução de carbonato. Nessa coluna o carbonato absorve o CO2 da mistura, convertendo-se em bicarbonato. Na coluna regeneradora (D-220) o CO2 é separado da mistura através do processo de Stripping, por meio da injeção de vapor.

A água de reciclo rica em óxido de etileno vinda da coluna de absorção, passa através de trocadores de calor onde é aquecida, antes de alimentar a coluna de stripping de Óxido, D-310. O calor necessário para a desabsorção do óxido de etileno é suprido pela injeção direta de vapor vivo e indiretamente pelo refervedor da coluna (E-310). Além do óxido de etileno, etileno, etano, oxigênio, nitrogênio, argônio e metano dissolvidos na água de reciclo também são desabsorvidos.

#### 2.1.1. Coluna de Reabsorção de Óxido de Eteno (D-320)

A mistura de gases proveniente do condensador de topo E-311 da coluna de estripagem, D-310, entra no fundo da coluna reabsorção D-320, logo abaixo do 1º leito de recheio. A D-320 é formado por três leitos: dois leitos superiores de anéis de polipropileno de 1", com 4900mm de altura cada. O leito inferior com anéis de polipropileno de 1 ½"

com 4900mm de altura. A mistura de gás sobe através do recheio da coluna em contra corrente com água de reabsorção proveniente do F-540 e do fundo da D-410, que é antes resfriada para a faixa de 36 a 40 0C no E-325. Esta corrente reabsorve e leva para baixo o óxido de etileno em solução aquosa.

Os gases incondensáveis presentes no topo da reabsorvedora somado com vapor de água e traços de óxido são enviados ao F-310 - sucção do compressor C-310, comprimidos e enviados para o sistema de remoção de CO2. A mistura óxido mais água do fundo da D-320 é enviada para a coluna STRIPPER de  $CO_2$  (D-510).

#### 2.1.2. Coluna de Purificação de Óxido (D-410)

Para se obter óxido de eteno puro, é necessário que se separe água e aldeídos da mistura de fundo da coluna de stripper de  $CO_2$  (D-510).

A coluna de purificação de óxido é composta de 96 pratos e recebe alimentação no prato 13 do fundo da D-510. Estas correntes se juntam antes de entrarem no E412, onde são pré aquecidas a aproximadamente 95 °C. Vapor de 13,0Kgf/cm<sup>2</sup> é injetado no E-413, refervedor da coluna, que fornece calor necessário à separação do óxido da água. Água de caldeira pode ser injetada no prato 23 para reduzir a concentração de aldeídos na seção de retificação e, portanto, no óxido produto. A água de fundo da coluna é retornada para a reabsorvedora D-320. Uma corrente lateral extraída do prato 23 é purgado para o H-536, misturador água/óxido, onde após ser diluída na proporção aproximada de 22 para 1 com água de reciclo proveniente do F-540, é enviada para a D-7340 ou D-510. O objetivo da purga é desconcentrar em Acetaldeídos a região do prato 23 da coluna.

Os nove pratos do topo da coluna são usados para concentrar Formaldeídos que são impurezas leves. Os vapores do topo da coluna são condensados no E-411 e acumulados no tanque de refluxo, F-410. Os vapores aliviados do F-411 são enviados para a reabsorvedora D-320 para recuperação do óxido e eliminação dos gases. O condensado do topo da coluna é essencialmente óxido de etileno tendo Formaldeídos como impureza. Esse óxido é bombeado para o topo da coluna como refluxo com vazão controlada, a fim de manter o nível no F-410 constante. Para manter a concentração de Formaldeídos em valores baixos, é feita uma purga contínua desta corrente para o tanque de álcool (F-1840) para, então, ser bombeado para o reator de éteres.

O óxido puro é extraído do prato 87 e enviado para estocagem nos tanques F-1410 A/B. Antes, porém, é resfriado no E-414, e em seguida vai para o E-1421 resfriador de óxido, onde é resfriado pela solução de glicol refrigerado pelo R-1420 ou R1410A/B, unidade de refrigeração.



Figura 1. Fluxograma de Blocos do Processo de Óxido I.

#### 2.1.3. Estação de Mistura H-102

A construção e forma de funcionamento do H-102 proporcionam uma adequada e homogênea mistura do Oxigênio no Gás de Reciclo. Alimentando o Oxigênio através de tubos perfurados onde se aproveita a alta velocidade em que o Oxigênio é introduzido para que o próprio Oxigênio arraste o gás de reciclo e obtenha uma mistura rápida e uniforme. Os furos são projetados de tal forma que as plumas formadas de Oxigênio não se sobreponham e forme uma zona de alta concentração desse gás.

A mistura no H-102 se efetua então por dois processos, a alta velocidade do Oxigênio arrastando o gás de reciclo e a turbulência do gás de reciclo. Outro detalhe da

estação de mistura é que esses tubos perfurados (dedos) devem ser soldados e bem suportados para não permitir vibrações que podem causar rompimento dos dedos e uma conseqüente mistura não uniforme formando bolsões de oxigênio. Os tubos de distribuição de Oxigênio são soldados ao tubo do gás de reciclo e os furos são na direção do fluxo do gás de reciclo.

#### 2.1.4. Reatores D-110/120

Os reatores D-110/120 onde se processa a reação de óxido de eteno são como um trocador de calor, onde no casco circula o óleo de resfriamento e pelo feixe tubular, cujos tubos estão cheios de catalisador, circula o gás de reciclo. O feixe tubular do D-110 é constituído de 18.000 tubos e do D-120 de 13.500 tubos, com diâmetros de 1" e 7,7m de comprimento. Várias reações acontecem nos reatores, mas as principais são para a formação de óxido de eteno e para a formação de  $CO_2$  e H<sub>2</sub>O mostradas a abaixo:

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4O$$

 $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ 

O Mobiltherm entra no casco dos D-110/120, passa por um distribuidor composto por um anel difusor onde o líquido é distribuído uniformemente no casco do reator. No reator o óleo flui de cima para baixo passando por chicanas que evitam caminhos preferenciais. Além das chicanas normais existem ainda chicanas em forma de anéis circulares para evitar a formação de pontos mortos.

#### 2.2. Descritivo do Processo da Unidade de Glicóis

#### 2.2.1. Stripping de CO<sub>2</sub> e Reação D-520

A corrente que alimenta a coluna de Stripping de CO<sub>2</sub> (D-510), proveniente do fundo da reabsorvedora de óxido (D-320), é constituída de água, óxido e pequena quantidade de CO<sub>2</sub>. Como a presença do CO<sub>2</sub> tem o inconveniente de causar corrosão no sistema de glicol, o mesmo é stripado na D-510 e eliminado pelo topo da mesma. O stripping do CO<sub>2</sub> é obtido pela injeção de vapor de 1kgf/cm<sup>2</sup>G abaixo do leito inferior da

coluna. A composição da mistura na saída de topo da coluna consiste de óxido,  $CO_2$  e água que retorna para a reabsorvedora para recuperação dos vapores de óxido.

Parte da corrente de fundo da D-510, constituída de água e óxido, na relação molar de 22 : 1, é enviada para a coluna de purificação de óxido (D-410) e a outra parte da corrente irá alimentar o reator D-520. O óxido purgado da coluna de purificação, D-410, se mistura com água de reciclo proveniente do tanque F-540 num misturador estático, H-536. Essa água de reciclo é previamente resfriada no trocador de calor E-541. Essa mistura é necessária para acertar a relação molar água/óxido em 22:1. Feita a mistura, essa corrente juntamente com a corrente do fundo da D-510, alimentarão o reator D-520.

Antes de alimentar o reator esta corrente é previamente aquecida nos trocadores de calor E-520 e E-522. No E-520 a corrente é aquecida com condensado proveniente do tanque F-535 (Hotweel), elevando a temperatura da mesma de 58°C para aproximadamente 86°C, sendo o condensado efluente do trocador enviado para o F-540 (Tanque de reciclo) juntamente com o condensado efluente do E-561 (Trocador do reator D-560). No E-522 o aquecimento é obtido com vapor de 3kgf/cm<sup>2</sup> G, elevando a temperatura de 86°C para 115°C, na entrada do reator D-520. Sendo o reator D-520 adiabático e a reação do óxido com a água para formação dos glicóis exotérmica, a temperatura de mistura se elevará ao longo do reator, iniciando com 115°C e atingindo cerca de 161°C na saída do mesmo, para uma razão molar de aproximadamente 22:1.

#### 2.2.2. Reação no reator D-560

A mistura de água e óxido, na relação molar 22:1, proveniente da coluna D-7340 (Stripping de CO<sub>2</sub> da segunda unidade de Óxido) irá alimentar o reator D-560. Antes de alimentar o reator esta corrente é previamente aquecida nos trocadores de calor E-561, E-562 e E-563. No E-561 a corrente é aquecida com condensado proveniente do Hotwell dos evaporadores (F-535), elevando a temperatura da mesma de 58°C para aproximadamente 85°C, sendo que o condensado efluente do trocador irá se juntar com o condensado efluente do E-520 e juntos serão enviados para o F-540. No E-562 o aquecimento é obtido com vapor de 1kgf/cm<sup>2</sup>G, elevando a temperatura de 85°C para 108°C. No E-563 o aquecimento é obtido com vapor proveniente do topo da coluna de purga de aldeídos, D-570, elevando a temperatura de 108°C para 115°C, que é o valor desejado para que ocorra a reação no reator

D-560. O condensado efluente do E-563 é resfriado até uma temperatura de aproximadamente 50°C no resfriador E-564 que troca calor com água de resfriamento e, a seguir, enviado para a canaleta como efluente. Os vapores incondensáveis são enviados para o condensador auxiliar E-538. Sendo o reator D-560 adiabático e a reação do óxido com a água para formação dos glicóis exotérmica, a temperatura de mistura se elevará ao longo do reator, iniciando com 115°C e atingindo cerca de 161°C na saída do mesmo, para uma razão molar de aproximadamente 22:1.

#### 2.2.3. Deionização e Distribuição de água de reciclo

A corrente de purga do sistema de água de reciclo alimenta a U-550. Dentro da unidade a corrente passa primeiramente pelo leito catiônico, F-552A/B, e a seguir pelo leito aniônico, F-553A/B. O efluente do F-553A/B junta-se ao efluente proveniente da unidade de deionização, U-7350, e juntas alimentam a descarbonatadora, D-550. A água tratada do fundo da D-550 é transferida na sua totalidade como refluxo dos evaporadores, pelas bombas G-554A/B, sendo previamente aquecida no E-551, que troca calor com o condensado do F-535.

Devido à quantidade de água que deixa a U-550 não ser suficiente para atender o refluxo necessário nos evaporadores, causando uma queda no nível da D-550, é feita uma complementação com água de reciclo proveniente do tanque F-540. O tanque F-540 recebe todo o condensado proveniente do vaso F-535, sendo previamente resfriado nos trocadores de calor E-520, E-551 e E-561, e também do hotwell F-536. As bombas de circulação de água de reciclo transferem a água do F-540 para:

- a) reposição do refluxo dos evaporadores;
- b) o resfriador de água para a reabsorvedora, E-325;
- c) reposição de água para o F-340;
- d) o resfriador de água de reciclo, E-541;
- e) a reabsorvedora, D-7320;
- f) o resfriador de água para a reabsorvedora, E-7321.

#### 2.2.4. Sistema de Evaporação

Os efluentes dos reatores D-520 e D-560 alimentam o pré-efeito, D-529, entre a seção superior (constituída de 8 pratos valvulados) e o leito inferior (constituído por recheio randômico). O calor para evaporação no pré-efeito, D-529, é fornecido por vapor de 21 kgf/cm<sup>2</sup>G alimentado no refervedor do pré-efeito, E-529. O condensado deste refervedor é coletado no vaso de condensado, F-529.

Vapores do fundo do evaporador passam através do leito inferior e pelos pratos onde entram em contato com a água de refluxo que é alimentada acima do prato 8 do evaporador. O vapor de topo da D-529 é usado como vapor para o refervedor do primeiro efeito, E-531. O condensado deste refervedor é coletado no vaso de condensado, F-531. Uma parte do condensado do F-531 é enviada para a coluna D-570 (Stripping de Aldeídos), por diferença de pressão, enquanto a outra é enviada como refluxo do pré-efeito, D-529. Os vapores da parte superior do vaso F-531 e do lado do casco do refervedor E-531 são ventados para a coluna D-570 a fim de purgar impurezas.

O produto de fundo do pré-efeito, D-529, alimenta o primeiro efeito, D-531, abaixo do prato 1. O calor para vaporização é obtido através do refervedor do primeiro efeito, E-531. Vapores do fundo do evaporador passam através dos pratos onde entram em contato com a água de refluxo que é alimentada acima do prato 8 do evaporador. A água de refluxo tem a finalidade de reduzir o arraste de glicol pela vaporização, sendo suprida pela unidade de tratamento, U-550, e / ou pelo tanque de água de reciclo, F-540. Essa água é previamente aquecida no trocador E-551 que troca calor com o condensado proveniente do vaso F-535 que a seguir é enviado para o F-540.

O vapor de topo da D-531 é usado como vapor para o refervedor do interefeito, E-530. O condensado deste refervedor é coletado no vaso de condensado, F-530. Existe um controle de nível no vaso F-530 que alivia o excesso de condensado para o vaso de condensado, F-532, por diferença de pressão. Vapor d'água com aldeídos do F-530 fluem para a coluna de purga de aldeídos, D-570, e no leito da mesma, constituído de recheio randômico, entram em contato com o condensado proveniente do vaso F-531. Parte do vapor d'água é condensado, retornando para o F-530, e parte sai junto com os aldeídos pelo topo da D-570, indo trocar calor com o E-563. O produto de fundo do primeiro efeito (D-531) alimenta o interefeito (D-530) abaixo do único leito do evaporador, constituído de recheio randômico. O calor para vaporização é obtido através do refervedor do interefeito, E-530. Vapores do fundo do evaporador passam através do leito onde entram em contato com a água de refluxo que é alimentada acima do leito do evaporador. O vapor de topo da D-530 é usado como vapor para o refervedor do segundo efeito, E-532. O condensado deste refervedor é coletado no vaso de condensado, F-532. O produto de fundo do interefeito, D-530, alimenta o segundo efeito, D-532, abaixo do único leito do evaporador constituído de recheio randômico. O calor para vaporização é obtido através do refervedor do segundo efeito, E-532. Vapores do fundo do evaporador passam através do leito onde entram em contato com a água de refluxo que é alimentada acima do leito do evaporador. Esse comportamento será observado até o último efeito do sistema de evaporação, como mostrado na figura do fluxograma.



Figura 2. Fluxograma de blocos da unidade de Glicóis.

#### 2.2.5. Coluna de Secagem

Antes de alimentar a coluna a corrente passa por um filtro, do tipo cartucho, M-611A/B, cuja finalidade é evitar o entupimento do distribuidor do leito inferior da mesma. A coluna D-610 contém dois leitos com recheio estruturado, sendo a alimentação feita entre ambos. A coluna utiliza vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>G injetado no refervedor tipo termosifão, E-610. Vapores do fundo da coluna passam através dos leitos, onde entram em contato com o refluxo que é alimentado acima do leito superior da coluna, e representa parte do condensado proveniente da seção "B" do hotwell F-610.

Existe a possibilidade de que o refluxo seja feito com água proveniente do hotwell F-536, caso a água do F-610 apresente contaminantes que venham a prejudicar a qualidade dos glicóis. O vapor de topo da D-610 é enviado para o E-611, sendo o condensado enviado, juntamente com o condensado proveniente do condensador do sistema de ejetores da D-610, para a seção "B" do hotwell, F-610, por gravidade. A corrente de incondensáveis segue para o sistema de ejetores (G-612) constituído por um estágio com pós-condensador, ou para a bomba de vácuo, G-614, responsáveis pelo vácuo na D-610. É utilizado vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup> G para o ejetor.

O produto de fundo da D-610, quando especificado em água, é enviado para as colunas de MEG, D-620 e D-640, que operam em paralelo.

#### 2.2.6. Colunas de Purificação

A coluna D-620, cuja função é separar o MEG dos demais glicóis, contém três leitos com recheio estruturado, sendo a alimentação feita entre o leito intermediário e o leito inferior. A coluna utiliza vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>G injetado no refervedor tipo termosifão, E-620. Para controle da composição dos produtos é importante manter a temperatura de saída do refervedor constante. A coluna D-640 é idêntica a D-620.

A coluna D-630 tem a função de separar o MEG residual proveniente do fundo da D-620/D-640, sendo assim, todo o MEG é retirado no topo da coluna juntamente com uma quantidade de DEG (cerca de 17% em peso). A coluna D-630 contém dois leitos com recheio estruturado, sendo a alimentação feita entre o leito superior e o leito inferior. Antes de alimentar a coluna a corrente passa por um Flash-Box (F-631) que tem a função de realizar uma pré-vaporização, facilitando, assim a separação da mistura ao entrar na coluna.

A coluna utiliza vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>G injetado no refervedor tipo circulação forçada, E-630. O vapor de topo da D-630 é enviado para o E-631, do tipo knock-back, ou seja, todo vapor condensado retorna para a coluna sendo acumulado em um prato "draw-off", sendo parte dele enviado para a D-535, como reciclo de MEG e a outra parte é

retornado para a coluna como refluxo. A corrente de incondensáveis proveniente do E-631 é enviada para o sistema de ejetores, G-632, constituído por três estágios com inter e póscondensador, responsável pelo vácuo na D-630. É utilizado vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>G para os ejetores. O condensado dos inter e pós-condensadores é enviado por gravidade para o F-610, como já dito anteriormente.

O produto de fundo da D-630, com aproximadamente 0.07% em peso de MEG, é enviado para a coluna de DEG, D-710.

A coluna D-710, cuja função é separar o DEG dos demais glicóis, contém dois leitos com recheio estruturado, sendo a alimentação feita entre o leito superior e o leito inferior.

A coluna utiliza vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>G injetado no refervedor tipo circulação forçada, E-710. Para controle da composição dos produtos é importante manter a temperatura num ponto do leito inferior da coluna constante. Vapores do fundo da coluna passam através dos leitos, onde entram em contato com o refluxo que é alimentado acima do leito superior da coluna. O vapor de topo da D-710 é enviado para o E-711, do tipo knock-back, ou seja, todo vapor condensado retorna para a coluna sendo acumulado em um prato "draw-off", sendo parte dele enviado como DEG produto e a outra parte retorna para a coluna como refluxo.

O DEG produto especificado é enviado aos tanques intermediários, por diferença de pressão, sendo previamente resfriado, com água de resfriamento.

A coluna D-750, cuja função é separar o TEG dos demais glicóis, contém três leitos com recheio estruturado, sendo a alimentação feita entre o leito intermediário e o leito inferior. A coluna utiliza vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>G injetado no refervedor tipo falling-film. Essa coluna opera nas mesmas condições das outras colunas de destilação e o TEG produto especificado é enviado aos tanques intermediários.

#### 2.3. Gerenciamento de Energia em Evaporadores Contínuos

Concentração de soluções por meio da vaporização do solvente representa o caso mais simples de separação por evaporação. Os custos de investimento de capital estão primariamente relacionados à energia requerida para a realização de um determinado
processo de separação; e, como conseqüência, sua estimação precisa é uma tarefa muito importante no projeto de evaporadores.

### 2.3.1. Consumo de Energia em Evaporadores de Simples Efeito

O consumo de energia pode ser facilmente determinado pela compilação dos balanços de material e calor. O procedimento é facilmente entendido pelo esboço mostrado na figura 2.1.



Figura 3. Diagrama esquemático mostrando os parâmetros de uma evaporação de único efeito.

O método convencional de representar esquematicamente um evaporador é mostrado à direita do diagrama. Os tubos são organizados ao redor de um amplo suporte central que mantém a circulação natural do evaporador. A circulação é estabelecida após o líquido ter sido trazido para o refervedor pela transferência de calor do vapor que foi condensado no lado do casco. Devido ao borbulhamento do vapor assim formado, o efeito é similar àquele de bombas de air-lift que transportam os fluidos para cima. A mistura líquido-vapor então emerge para o extremo superior dos tubos e o líquido não volatilizado retorna através da tomada central para a parte de baixo do evaporador. O fluxo de vapor ascendente que está livre na parte superior do evaporador, sempre que necessário, entra em contato com gotículas de líquido e, deste modo, é liquefeito depois de conduzido para um condensador.

Se vapor saturado seco ou ligeiramente superaquecido é admitido no espaço abaixo do suporte do prato superior; e se o aumento do ponto de ebulição provocado pela altura hidrostática da coluna de líquido na metade inferior do evaporador é negligenciado, a diferença de temperatura entre o vapor e o liquido pode ser considerada constante. Consequentemente a troca de calor no evaporador sofre influência significativa das substâncias envolvidas, já que as mesmas exercem forte influência nas temperaturas. Isso acontece porque a formação da condensação procede simultaneamente com a evaporação posterior. Grandes mudanças na diferença de temperatura ao longo da parede dos tubos são esperadas nos evaporadores de único passe, cujo projeto tem ainda que considerar o tipo: viz, continuous, falling-film e thin-film. Nesses evaporadores, o ponto de ebulição se altera com a composição da solução ao longo da superfície de evaporação. Contudo, a diferença de temperatura entre a substância a ser vaporizada e o calor fornecido à vaporização, também muda com o comprimento da superfície de evaporação nas instalações do refervedor.

Os balanços de material e calor podem ser derivados da fig. 2.1, inserindo os símbolos a seguir:

- V<sub>H</sub> é a vazão mássica de vapor expressa em Kg/h, admitida com a entalpia de h<sub>H</sub>
   (KJ/kg) e temperatura de condensação, tH (°C) a pressão p<sub>H</sub> (bar).
- *F* é o fluxo mássico de solução em Kg/h, admitido com entalpia *h<sub>F</sub>* (KJ/kg) a temperatura de *t<sub>F</sub>* (°C) e fração mássica de sólidos dissolvidos, *X<sub>F</sub>*.
- D é o fluxo mássico (Kg/h) do solvente vaporizado da solução a pressão de vapor p (bar) com entalpia de h<sub>D</sub> (KJ/kg).

Como a pressão de vapor do solvente da solução é menor que a do solvente puro, o ponto de ebulição da solução no espaço vapor é dado por  $tc = t + \tau$  (°C), onde t (°C) é o ponto de ebulição do solvente puro a pressão de p (bar) no espaço vapor, lido a partir da curva de pressão de vapor; e  $\tau$  (°C) corresponde à elevação do ponto de ebulição (B.P.R). Quando o vapor condensa no refervedor, a temperatura baixa a uma quantidade  $\Delta t_H$  (°C) e, deste modo, deixa o evaporador a temperatura de ( $t_H - \Delta t_H$ ) °C. A solução concentrada é retirada do evaporador a uma taxa de (F - D) Kg/h, a entalpia de  $h_C$  (KJ/kg), temperatura de ( $t + \tau$ ) °C e fração mássica de sólidos  $X_C$  %. As perdas de calor são expressas por Q1 (KJ/kg). Consequentemente as condições a seguir devem ser aplicadas para transferência de calor no evaporador:

$$t_H > t_C = t + \tau. \tag{1}$$

O balanço de massa para componente é:

$$F * X_F = C * X_C. \tag{2}$$

E o balanço de massa global:

$$C = F - D. \tag{3}$$

Se uma solução com concentração  $X_F$  é alimentada a uma taxa de F Kg/h e é concentrada para dar uma fração  $X_C$ , a taxa de remoção de solvente é dada por:

$$D = F * (1 - X_F / X_C).$$
(4)

O fluxo de calor requerido para esse propósito é obtido do balanço de energia:

$$Q_{H} = V_{H} * [h_{H} - c_{H} * (t_{H} - \Delta t_{H})].$$
(5)

O calor total correspondente ao vapor é dado pela eq. (6); e o fluxo mássico de vapor equivalente pela eq. (7).

$$Q_H = D * (h_D - h_C) + F * (h_C - h_F) + Q_1$$
(6)

$$V_H = [D * (h_D - h_C) + F * (h_C - h_F) + Q_I] / [h_H - c_H * (t_H - \Delta t_H)$$
(7)

Onde CH é o calor específico do condensado em KJ/kg.

#### 2.3.2. Consumo de Energia

Evaporadores de múltiplo efeito são desenhados sobre as bases da termodinâmica. O primeiro ponto a ser considerado no balanço de energia é o layout dos efeitos, que nos diz a direção do fluxo de líquido e vapor. Vamos partir da premissa que a vazão de vapor e a taxa de alimentação são os parâmetros mais importantes no detalhamento dos cálculos de consumo de vapor. Assume-se que a temperatura do vapor no primeiro efeito e o ponto de ebulição no último são conhecidos. A determinação dos pontos de ebulição nos efeitos intermediários será tratada em outra ocasião, e por essa razão, assume-se que nesta fase eles são conhecidos. Mais adiante detalhes podem ser derivados da fig. 4.



Figura 4. Representação esquemática de evaporadores de múltiplo efeito.

Pode ser visto da figura 4 que o condensado formado no refervedor é drenado de cada efeito e que um fluxo em paralelo é realizado. Cada refervedor é aquecido por um fluxo de vapor do topo do efeito anterior a uma taxa de  $D_I$ ,  $D_2$ , ...  $D_n$  Kg/h. Todos os parâmetros requeridos para determinação do consumo de vapor são mostrados na fig. 4. O subscrito adotado para representar o número do efeito corresponde ao índice das propriedades desse efeito. Então  $h_{Ln}$  é a entalpia da solução em ebulição no n'th efeito. As equações para determinação do consumo de vapor são derivadas do balanço de energia, isto é, o calor admitido por unidade de tempo em cada efeito é igual a taxa de remoção de calor. As condições a seguir devem ser aplicadas para transferência de calor nos vários efeitos:

$$t_H > t_1 + \tau_1 > t_2 + \tau_2 > \dots > t_C = t_N + \tau_N.$$
 (8)

O balanço de energia para o primeiro efeito é:

$$V_H [h_H - c_H (t_H - \Delta t_H)] = D_1 (h_{D1} - h_{L1}) + F (h_{L1} - h_F).$$
<sup>(9)</sup>

A equação 9 pode ser rearranjada para expressar a taxa de evaporação no primeiro efeito D1 em função da vazão de vapor VH:

$$D_{I} = f_{I} (V_{H}) = (1/h_{DI} - h_{LI}) \{ V_{H} [h_{H} - c_{H} (t_{H} - \Delta t_{H})] - F (h_{LI} - h_{F}) \}.$$
(10)

A equação 11 é derivada dos balanços de energia para os dois primeiros efeitos.

$$D_{2} = f_{2} (V_{H}) = (1/(h_{D2} - h_{L2}) \{ V_{H} [h_{H} - c_{H} (t_{H} - \Delta t_{H})] - D_{1} [c_{1}(t_{1} - \Delta t_{1}) - h_{L2}] - V_{1} [h_{D1} - c_{1} (t_{1} - \Delta t_{1})] - F (h_{L2} - h_{F}) \}.$$
(11)

A taxa de evaporação nos n'th efeitos podem ser obtidas pelo acréscimo dos balanços de energia para todos os efeitos do 1 ao n como segue abaixo:

$$D_{n} = f_{n} (V_{H}) = 1/(h_{Dn} - h_{Ln}) \{ V_{H} [h_{H} - c_{H} (t_{H} - \Delta t_{H}) - D_{1} [c_{1} (t_{1} - \Delta t_{1}) - h_{Ln}] \dots - D_{n-1} [c_{n} + \Delta t_{n}] - \Delta t_{n-1} -$$

Então o somatório de todas as vazões mássicas em todos os efeitos de 1 a N é mostrado na equação (13):

$$D_{N} = f_{N}(V_{H}) = \frac{1}{h_{D_{N}} - h_{L_{N}}} \begin{cases} V_{H}[h_{H} - c_{H}(t_{H} - \Delta t_{H})] \\ -\sum_{n=1}^{n=N} D_{n-1}[c_{n-1}(t_{n-1} - \Delta t_{n-1}) - h_{L_{n}}] - \sum_{n=1}^{n=N} V_{n-1}[h_{D_{n-1}} - c_{n-1}(t_{n-1} - \Delta t_{n-1})] - F(h_{LN} - h_{F}) \end{cases}$$

Para o estudo em questão as perdas de calor para o ambiente foram negligenciadas. Se a entalpia de solução na entrada do n'th refervedor e hFn - 1 é a entalpia de saída, a vazão de vapor requerida pode ser obtida da seguinte expressão:

$$V_{n} = F \frac{h_{F_{n-1}} - h_{F_{n}}}{h_{D_{n}} - c_{n}(t_{n} - \Delta t_{n})}$$
(14)

#### 3. Atividade Realizada

#### 3.1. Introdução

Tendo em vista a situação do mercado internacional que desfavorece a comercialização dos etilenoglicóis, a Oxiteno com sua flexibilidade operacional almeja direcionar parte do Óxido de Etileno destinado à unidade de glicóis para as outras unidades, já que a demanda do mercado viabiliza um aumento de produção para etanolaminas, etoxilados e éteres.

A realização de tal tarefa está voltada à redução de carga. Essa medida tem uma série de parâmetros que precisam ser otimizados para manter a estabilidade dos evaporadores, e a concentração de água no último evaporador em 20%. Pesquisas realizadas no INSQL sobre o histórico de operação mostraram que a redução de carga provoca instabilidade nos evaporadores. Tal situação está intrinsecamente relacionada aos aumentos de temperatura e pressão de operação, redução de abertura das válvulas de controle de nível e aumento do tempo de residência. A simulação de um novo cenário com redução no número de evaporadores desponta como uma boa alternativa para esse problema, já que estaríamos restabelecendo as condições operacionais nas quais os equipamentos foram projetados.

Deste modo, ao longo do presente relatório, estaremos descrevendo a abordagem teórica que foi dada ao problema em questão: Buscar condições operacionais favoráveis à estabilidade do sistema de evaporação ao operar com carga baixa.

#### 3.2. Objetivos

A meta do presente relatório consiste em desenvolver balanços de material e energia para o sistema de evaporação da unidade de Glicóis, bem como representar graficamente o consumo de vapor, carga da planta, tempo de residência para sete e cinco efeitos. Desta forma estaremos reproduzindo, em termos de consumo de vapor e carga da planta, uma operação com número reduzido de evaporadores e comparando com a situação atual; sempre focalizando a estabilidade do processo.

### 3.3. Desenvolvimento

A primeira etapa do trabalho foi direcionada à modelagem do sistema de evaporação com os balanços de massa e energia para cada evaporador do sistema, conforme mostrado nas equações abaixo. A figura 2 representa um esquema do sistema de evaporação.

Conjunto de equações referentes ao balanço de energia do sistema de evaporação:

$$D_{1} = \frac{1}{h_{D1} - h_{L1}} * \{ V_{H} * [h_{H} - c_{H}(t_{H} - \Delta t_{H})] - F * (h_{L1} - h_{F}) \}$$
$$D_{2} = \frac{1}{h_{D2} - h_{L2}} (V_{H}(h_{H} - c_{H}(t_{H} - \Delta t_{H})) - D_{1}[c_{1}(t_{1} - \Delta t_{1}) - h_{L2}] - V_{1} * (h_{D1} - c_{1} * (t_{1} - \Delta t_{1})) - F(h_{L2} - h_{F}) )$$

$$D_{3} = \frac{\left[D_{2}(h_{D2} - h_{L2} - c_{2}(t_{2} - \Delta t_{2}) + h_{L3}) + F(h_{L2} - h_{L3}) - D_{1}(h_{L2} - h_{L3})\right]}{h_{D3} - h_{L3}}$$

$$D_4 = \frac{\left[D_3(h_{D3} - h_{L3} - c_3(t_3 - \Delta t_3) + h_{L4}) + F(h_{L3} - h_{L4}) - D_2(h_{L3} - h_{L4}) - D_1(h_{L3} - h_{L4})\right]}{h_{D4} - h_{L4}}$$

$$D_{5} = \frac{\left[D_{4}(h_{D4} - h_{L4} - c_{4}(t_{4} - \Delta t_{4}) + h_{L4}) + F(h_{L4} - h_{L5}) - D_{3}(h_{L4} - h_{L5}) - D_{2}(h_{L4} - h_{L5}) - D_{1}(h_{L4} - h_{L5})\right]}{h_{D5} - h_{L5}}$$

$$D_{6} = \frac{\left[D_{5}(h_{D5} - h_{L5} - c_{5}(t_{5} - \Delta t_{5}) + h_{L5}) + F(h_{L5} - h_{L6}) - D_{4}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{3}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{2}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{1}(h_{L5} - h_{L6})\right]}{h_{D6} - h_{L6}}$$

$$D_{7} = \frac{D_{6}(h_{D6} - h_{L6} - c_{6}(t_{6} - \Delta t_{6}) + h_{L6}) + F(h_{L6} - h_{L7}) - D_{5}(h_{L6} - h_{L7}) - D_{4}(h_{L6} - h_{L7}) - D_{3}(h_{L6} - h_{L7}) - D_{2}(h_{L6} - h_{L7}) - D_{1}(h_{L6} - h_{L7})}{h_{D7} - h_{L7}}$$

Equações referentes ao balanço de massa para sete evaporadores:

| 1° Efeito                                    | 5° Efeito                                    |
|--|--|
| $F = L_1 + D_1$                              | $D_4 = L_5 + D_5$                            |
| $F * X_F = L_1 * X_{L1} + D_1 * X_{D1}$      | $D_4 * X_{D4} = L_5 * X_{L5} + D_5 * X_{D5}$ |
| 2° Efeito                                    | 6° Efeito                                    |
| $D_1 = L_2 + D_2$                            | $D_5 = L_6 + D_6$                            |
| $D_1 * X_{D1} = L_2 * X_{L2} + D_2 * X_{D2}$ | $D_5 * X_{D5} = L_6 * X_{L6} + D_6 * X_{D6}$ |
| 3° Efeito                                    | 7° Efeito                                    |
| $D_2 = L_3 + D_3$                            | $D_6 = L_7 + D_7$                            |
| $D_2 * X_{D2} = L_3 * X_{L3} + D_3 * X_{D3}$ | $D_6 * X_{D6} = L_7 * X_{L7} + D_7 * X_{D7}$ |
| 4° Efeito                                    |  |

 $D_3 * X_{D3} = L_4 * X_{L4} + D_4 * X_{D4}$ 

 $D_3 = L_4 + D_4$ 

Um modelo foi criado, utilizando o Microsoft Excel XP, para expressar todas as equações em função da carga da planta, resultante do somatório dos efluentes dos reatores D-520 e D-560, e da vazão de vapor. Esse modelo foi validado pelos dados contidos no fluxograma de processo<sup>3</sup> para o sistema de evaporação com sete efeitos. Pesquisas foram continuamente realizadas no INSQL (banco de dados da Oxiteno) para levantamento do histórico dos dados operacionais nos últimos dois anos. Dessa pesquisa, utilizamos dados variados de carga de planta para checar a representatividade e confiabilidade das expressões obtidas. Para realizar a simulação com diferentes cargas de planta, foi necessário atualizar

as temperaturas de topo e fundo de cada evaporador, porque qualquer modificação na carga da planta promove alterações nas taxas de evaporação e, conseqüentemente, nos perfis de temperatura e pressão. Uma das considerações do modelo foi manter os valores de entalpia e calor específico de projeto<sup>3</sup>, já que não foram observadas variações significativas. Entretanto, existe um erro associado ao modelo diante dessas considerações. No anexo 1, o procedimento de validação dos balanços está descrito em detalhes.

Comprovada a validação do modelo, partimos para uma série de análises comparativas de parâmetros que exercem forte influência no estudo de sistemas de evaporação. Inicialmente avaliamos carga da planta versus consumo de vapor, conforme mostrado na figura 5.



#### CARGA DA PLANTA x CONSUMO DE VAPOR PARA O E-529

Figura 5. Carga da Planta x Consumo de Vapor para sete e cinco efeitos.

O gráfico foi construído a partir dos balanços de massa e de energia. Os pontos do gráfico, para o projeto original com sete efeitos, foram obtidos da seguinte maneira:

- Variando a carga da planta.
- Atualizando as temperaturas de fundo, topo e condensado.

- Variando a vazão de vapor, até o produto de fundo do último efeito atingir uma concentração de 20% em água.

A simulação para cinco efeitos foi baseada na seguinte consideração: Aumentar a vazão de vapor significa trabalhar com uma taxa de evaporação maior. Com base nessa informação, percebe-se que a utilização de todos os evaporadores é desnecessária se aumentarmos a vazão de vapor. Desta forma, o gráfico para cinco efeitos foi construído pelo seguinte procedimento:

- Variando a carga da planta.

- Atualizando as temperaturas de fundo, topo e condensado.

Aumentando a vazão de vapor, até a concentração de água no fundo do último efeito (5º efeito) atingir 20%.

Interpretando o gráfico, é possível perceber rapidamente que a carga da planta e a vazão de vapor são parâmetros diretamente proporcionais, quando analisados para um mesmo número de efeitos. Isso acontece porque ao diminuir a carga da planta, por exemplo, estar-se-á também reduzindo o inventário nos evaporadores e, conseqüentemente, proporcionando uma economia no consumo de vapor, já que a taxa de evaporação para cada efeito será menor. Outra informação muito importante que pode ser extraída desse gráfico é o considerável ganho energético, através de um ajuste proporcional no reciclo dos evaporadores. A diferença torna-se significativa (aproximadamente 1040000 R\$/ano) quando o sistema de evaporação trabalha com carga baixa. Essa discrepância é explicada pelo fato da vazão de água de reciclo ser mantida constante, com o objetivo de garantir estabilidade operacional. O mesmo comportamento é observado para o sistema de evaporação operando com cinco efeitos.

Por último, o gráfico mostra que para um mesmo percentual de carga, a vazão de vapor e o número de efeitos são inversamente proporcionais. É relativamente fácil entender que, uma redução no número de efeitos proporciona um aumento de carga a ser evaporada para cada efeito individualmente. Conseqüentemente, um acréscimo na taxa de evaporação, por meio do aumento da vazão de vapor, é imprescindível para garantir a concentração de água no último efeito em torno de 20%. A figura 6 ilustra a situação discutida, em termos do consumo específico para sete e cinco efeitos.



CARGA DA PLANTA x CONSUMO ESPECÍFICO DE VAPOR PARA O E-529

Figura 6. Carga da Planta x Consumo Específico de Vapor para o E-529.

Esse gráfico foi construído paralelamente ao anterior. Para cada valor de carga da planta, encontrava-se um valor de vazão de vapor que especificasse a concentração de água no último efeito em 20%. A razão entre essa vazão de vapor e a carga da planta é a definição de consumo específico de vapor.

Dando continuidade às discussões sobre parâmetros importantes no estudo da estabilidade de evaporadores, iremos enfocar o debate em torno do tempo de residência. Primeiramente, calculamos o tempo para cada efeito utilizando a folha de dados dos evaporadores, como mostrado na figura 1 e na tabela 1.



Volume do Cilindro = 
$$\pi * \frac{D^2}{4} * H$$
  
Volume da Semi – esfera =  $\frac{Volume Total - Volume do Cilindro 2}{2}$   
Volume Operacional =  $\pi * \frac{D^2}{4} * \frac{h}{2} + Volume da Semi - esfera$   
Tempo de Re sidência =  $\frac{Volume Operacional}{Vazão de Fundo}$ 

Figura 7. Metodologia empregada no cálculo do tempo de residência para cada efeito.

Esse esquema foi retirado da folha de dados de cada evaporador com as respectivas dimensões, como mostrado na tabela 1. O procedimento de cálculo do tempo de residência foi estabelecido com base nas informações contidas na folha de dados, bem como na condição de operação de nível de fundo da coluna em 50%. Essa condição garante um bom funcionamento do sistema de refluxo, já que o refervedor é do tipo termossifão.

| Cálculo do Tempo de Residência |        |        |        |        |        |       |        |  |  |  |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--|--|--|
|                                | D-529  | D-531  | D-530  | D-532  | D-533  | D-534 | D-535  |  |  |  |
| Volume Total (m3)              | 39,50  | 22,30  | 23,20  | 23,60  | 30,00  | 48,20 | 190,74 |  |  |  |
| Volume do cilindro (m3)        | 38,28  | 21,11  | 23,12  | 22,14  | 27,71  | 43,54 | 169,91 |  |  |  |
| Diâmetro (m)                   | 1,90   | 1,60   | 1,60   | 1,80   | 2,10   | 2,60  | 4,30   |  |  |  |
| Altura do Cilindro (m)         | 16,47  | 10,50  | 11,50  | 8,70   | 8,00   | 8,20  | 11,70  |  |  |  |
| Volume da semi-esfera (m3)     | 0,61   | 0,59   | 0,04   | 0,73   | 1,15   | 2,33  | 10,42  |  |  |  |
| Volume operacional (m3)        | 7,98   | 5,82   | 6,37   | 5,06   | 4,52   | 6,05  | 14,09  |  |  |  |
| Vazão (m3/h)                   | 258,27 | 230,91 | 199,30 | 163,34 | 125,35 | 84,23 | 41,74  |  |  |  |
| Tempo de residência (min)      | 1,85   | 1,51   | 1,92   | 1,86   | 2,16   | 4,31  | 20,25  |  |  |  |

Tabela 1. Cálculo do tempo de residência para todos os efeitos.

De acordo com o critério de KISTER<sup>1</sup>, evaporadores bem dimensionados apresentam tempo de residência no intervalo compreendido entre 1,5 e 5 minutos. Analisando a tabela 1, observa-se que todos os efeitos se enquadram nesse critério, exceto o D-535. Por operar a vácuo, esse evaporador é um caso particular dessa análise devido às condições de temperatura e pressão nas quais é submetido. Ainda na tabela 1, visualiza-se a expressiva diferença entre as dimensões desse equipamento com a dos restantes. Esse conjunto de informações é capaz de justificar o valor encontrado para o tempo de residência desse evaporador.

Ao operar com carga baixa, os evaporadores apresentam certa instabilidade ocasionada pelo aumento do tempo de residência que, por sua vez, é resultante da redução de vazão no fundo de cada evaporador. Essa redução é estabelecida pelas válvulas de controle que foram dimensionadas para manter o nível de fundo de cada efeito, com o intuito de garantir a circulação natural. Como resultado do aumento do tempo de residência, verificam-se aumentos significativos nos perfis de temperatura e pressão, podendo a vir provocar degradação da mistura pela vaporização do MEG. Uma breve análise do gráfico 3

nos permite constatar que o quarto efeito ultrapassa o limite recomendado de tempo de residência, representado pela linha pontilhada, a partir de 80% de carga. Já os efeitos restantes, em torno de 30% de carga, já começam a operar com tempo de residência elevado, comprometendo, assim, a estabilidade do sistema de evaporação. O quinto efeito não entra nessa análise por se tratar de um caso particular, como foi explicado anteriormente.

Esse gráfico foi construído a partir dos dados da tabela 1. Para cada simulação de carga de planta todas as vazões de fundo foram calculadas pelo balanço de massa e, automaticamente o tempo de residência era estimado para cada situação.



CARGA DA PLANTA COM SETE EVAPORADORES (SEM AJUSTE DA VAZÃO DE REFLUXO - 23 ton/h média)

Figura 8. Tempo de residência x Carga da planta para sete evaporadores.



Figura 9. Tempo de residência x Carga da planta para cinco efeitos.

Utilizando as expressões obtidas através dos balanços de massa e energia, resolvemos simular o sistema de evaporação com dois evaporadores a menos. As expressões foram validadas pelo projeto original com cinco efeitos, no qual apresentava carga nominal equivalente a 57% da carga máxima atual. O mesmo procedimento, já mencionado, foi realizado para cinco evaporadores e os resultados estão dispostos no gráfico 4.

È possível observar que o tempo de residência para esse novo cenário permanece dentro faixa recomendada pelo KISTER, com carga baixa de planta. É importante lembrar que o ponto de 100%, nesse gráfico, equivale a 57% da carga do projeto atual para todos os evaporadores. Deste modo, o gráfico garante uma operação estável pelo critério do tempo de residência até 50% da carga nominal para cinco efeitos.

#### 3.4. Conclusões e Recomendações

Diante do conteúdo descrito e discutido no presente relatório foi possível perceber através do critério de tempo de residência, que o sistema de evaporação operando com cinco efeitos é bem mais estável a cargas baixas. A carga nominal desse sistema corresponde a 57% da carga máxima atual e, desta forma, o sistema pode reduzir ainda mais a carga, atingindo valores de até 28% do valor de projeto para sete efeitos. Em contrapartida, o sistema de evaporação operando com cinco efeitos apresentará níveis maiores de consumo específico, girando em torno de 80%.

Para o sistema de evaporação operando com sete efeitos, verificou-se que um ajuste na vazão de reciclo proporcional à carga da planta, acarreta em uma economia significativa de vapor a cargas baixas de planta, a partir de 65% de carga. Esse mesmo comportamento é esperado para o sistema operando com cinco efeitos.

Por último, indicamos a retirada dos evaporadores D-533 e D-534, já que o D-535 foi projetado para trabalhar com o sistema de vácuo e o D-529 para promover a força motriz do sistema de evaporação, através da alimentação de vapor de 21 kgf/cm<sup>2</sup> no refervedor.

#### 4. Referências Bibliográficas

<sup>1</sup>KISTER, Henry Z. Operation. McGraw-Hill Publish Company, New York, 1990. Pg 93.

<sup>2</sup>BILLET, Reinhard. Evaporation Technology: Principles, Applications, Economics. VCH Publishers, New York, 1989.

<sup>3</sup>Methane Ballast Conversion and Plant Optimization of The Ethylene Oxide-Ethylene Glycol Plant. For Oxiteno Nordeste S.A. Camaçari, Bahia, Brazil. **S.D. Project N° 2122.** 

<sup>4</sup>Volume III Supplement Process & Engineering Data Ethylene Oxide Plant Revamp. For Oxiteno Nordeste S.A, Camaçari, Bahia, Brazil. **S.D. Project N° 1713-X-32.** 

## 5. ANEXO I

## Legenda:

- D1: Vazão de topo do Evaporador D-529 (Pré-Evaporador).
- h<sub>D1:</sub> Entalpia do topo do D-529.
- $h_{L1}$ : Entalpia do produto de fundo do D-529.
- V<sub>H</sub>: Vazão de vapor (21kgf/cm<sup>2</sup>) que alimenta o refervedor do D-529.
- h<sub>H</sub>: Entalpia do vapor de 21kgf/cm<sup>2</sup>.
- Ch: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do D-529.
- T<sub>H</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do D-529.
- $\Delta T_{\rm H}$ : Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.
- F: Alimentação do evaporador D-529.
- h<sub>F</sub>: Entalpia da alimentação do evaporador D-529.
- D2: Vazão de topo do Evaporador D-531 (1º efeito).
- h<sub>D2:</sub> Entalpia do topo do D-531.
- h<sub>L2</sub>: Entalpia do produto de fundo do D-531.
- C1: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 1º efeito.
- T<sub>1</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 1º efeito.
- $\Delta T_1$ : Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.
- D<sub>3</sub>: Vazão de topo do Evaporador D-530 (Interefeito).
- h<sub>D3:</sub> Entalpia do topo do D-530.
- h<sub>L3</sub>: Entalpia do produto de fundo do D-530.
- C<sub>2</sub>: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do interefeito.
- T<sub>2</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do interefeito.
- $\Delta T_2$ : Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.
- D<sub>4</sub>: Vazão de topo do Evaporador D-532 (2º efeito).
- h<sub>D4:</sub> Entalpia do topo do D-532.
- $h_{L4}$ : Entalpia do produto de fundo do D-532.
- C<sub>3</sub>: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 2º efeito.

T<sub>3</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 2º efeito.  $\Delta$ T<sub>3</sub>: Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.

D<sub>5</sub>: Vazão de topo do Evaporador D-533 (3º efeito).

h<sub>D5:</sub> Entalpia do topo do D-533.

h<sub>L5</sub>: Entalpia do produto de fundo do D-533.

C<sub>4</sub>: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 3º efeito.

T<sub>4</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 3º efeito.

 $\Delta T_4$ : Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.

D<sub>6</sub>: Vazão de topo do Evaporador D-534 (4º efeito).

h<sub>D6:</sub> Entalpia do topo do D-534.

h<sub>L6</sub>: Entalpia do produto de fundo do D-534.

C<sub>5</sub>: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 4º efeito.

T<sub>5</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 4º efeito.

 $\Delta T_5$ : Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.

D<sub>7</sub>: Vazão de topo do Evaporador D-534 (4º efeito).

h<sub>D7:</sub> Entalpia do topo do D-534.

h<sub>L7</sub>: Entalpia do produto de fundo do D-534.

C<sub>6</sub>: Calor específico do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 4º efeito.

T<sub>6</sub>: Temperatura do vapor que foi condensado no casco do refervedor do 4º efeito.

 $\Delta T_6$ : Variação de temperatura entre o vapor e seu condensado.

t: Tempo de residência.

FR 505: Efluente do Reator de Glicóis D-520.

FR 522: Efluente do Reator de Glicóis D-560.

# PROCEDIMENTO PARA REALIZAÇÃO DA SIMULAÇÃO:

- Entrar com a vazão de vapor.
- Entrar com as vazões dos efluentes dos reatores D-520 e D-560.
- Atualizar a temperatura do condensado, t, para todos os efeitos.
- Ajustar a vazão de reciclo (somatório do reciclo de cada efeito)
- Ajustar o calor específico até a concentração do último efeito atingir o valor registrado no momento da simulação pelo sistema de controle.

Esses valores são retirados do sistema de automação inteligente (I/A) da OXITENO.

## **CONSIDERAÇÕES DO MODELO:**

- A variação de temperatura entre vapor e condensado foi mantida constante para todos os efeitos.
- Todas as Entalpias permanecem inalteradas durante a simulação.

### **OBS:**

- As células com cor de fonte azul representam os dados de entrada para simulação de novas situações de carga.
- A célula "*Conc. Água*" é a concentração de água no produto de fundo do último efeito. O valor de projeto é: 0,2094.
- As células sombreadas são valores calculados durante a simulação.

## BALANÇO DE ENERGIA

|   | Dados:            |           |             |
|---|-------------------|-----------|-------------|
|   | hd1(176°C) =      | 663       | Kcal/Kg     |
| $D_{1} = \frac{1}{h_{1} - h_{1}} \left( V_{H} [n_{H} - C_{H} (t_{H} - \Delta t_{H})] - P(n_{I1} - n_{F}) \right)$ | hl1 (179°C) =     | 175,728   | Kcal/Kg     |
| <sup>10</sup> D1 <sup>10</sup> D1   | Vh =              | 25446     | Kg/h        |
|   | Hh (21 kgf/cm2) = | 668       | Kcal/Kg     |
|   | Ch=               | 1,06      | Kcal/Kg * K |
|   | Th=               | 214,2     | °C          |
| D1 = 12823,53 Kg/h  | $\Delta th =$     | 2         | °C          |
|   | FR 505 =          | 128526,7  | Kg/h        |
| Valor de Projeto = 13836,59 Kg/h  | FR 522 =          | 98119,67  | Kg/h        |
|   | Reciclo =         | 25200     | Kg/h        |
| Erro = 7%   | $\mathbf{F} =$    | 250586,37 | Kg/h        |
|   | hf(161°C)=        | 155,672   | Kcal/Kg     |
|   | Conc. Água =      | 0,2003    |             |
| (Consumo Específico)  | ) Vh/F =          | 3         |             |

$$D_{2} = \frac{1}{h_{D2} - h_{L2}} \left( V_{H} (h_{H} - c_{H} (t_{H} - \Delta t_{H})) - D_{1} [c_{1} (t_{1} - \Delta t_{1}) - h_{L2}] - F(h_{L2} - h_{F}) \right)$$

|      |                   |         | Dados: |  |               |     |             |  |
|------|-------------------|---------|--------|--|---------------|-----|-------------|--|
| D2 = | 20437,25          | Kg/h    |        |  | c1 =          | 1,1 | Kcal/Kg * K |  |
|      |                   |         |        |  | t1 =          | 174 | °C          |  |
| V    | alor de Projeto = | = 20750 | Kg/h   |  | $\Delta t1 =$ | 2   | °C          |  |

$$D_{3} = \frac{\begin{bmatrix} D_{2}(h_{D2} - h_{L2} - c_{2}(t_{2} - \Delta t_{2}) + h_{L3}) + F(h_{L2} - h_{L3}) - D_{1}(h_{L2} - h_{L3}) \end{bmatrix}}{h_{D3} - h_{L3}}$$
**Dados:**

$$D3 = 26872,71 \text{ Kg/h}$$

$$C2 = 1 \text{ Kcal/Kg * K} \\ t2 = 161 \text{ °C}$$

$$Valor de Projeto = 26244,9$$

$$\Delta t2 = 1 \text{ °C}$$

$$hl3 (150°C) = 141,57 \text{ Kcal/Kg}$$

$$Erro = 2\%$$

$$hd3 (147°C) = 655,87 \text{ Kcal/Kg}$$

$$D_{4} = \frac{\left[D_{3}(h_{D3} - h_{L3} - c_{3}(t_{3} - \Delta t_{3}) + h_{L4}) + F(h_{L3} - h_{L4}) - D_{2}(h_{L3} - h_{L4}) - D_{1}(h_{L3} - h_{L4})\right]}{h_{D4} - h_{L4}}$$

| D4 = | 31550,70           | Kg/h    |
|------|--------------------|---------|
|      |                    |         |
| V    | /alor de projeto = | 31733,2 |
|      |                    |         |
|      | Erro =             | = 1%    |

$$D_{5} = \frac{\left[D_{4}\left(h_{D4} - h_{L4} - c_{4}\left(t_{4} - \Delta t_{4}\right) + h_{L4}\right) + F(h_{L4} - h_{L5}) - D_{3}\left(h_{L4} - h_{L5}\right) - D_{2}\left(h_{L4} - h_{L5}\right) - D_{1}\left(h_{L4} - h_{L5}\right)\right]}{h_{D5} - h_{L5}}$$

| $D_{i} = \begin{bmatrix} D \\ \end{bmatrix}$ | $P_{\rm S}(h_{\rm DS}-h_{\rm LS}-h_{\rm LS})$ | $-c_{s}(t_{s}-l)$ | $t_{5} + h_{L5} + F(h_{L5} - h_{L6}) - D_{4}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{3}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{2}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{1}(h_{L5} - h_{L6}) - D_{1}($ |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 26 -   | $h_{D6} - h_{I6}$                             |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | Dados:  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| D6 =   | 37471,54                                      | Kg/h              | C5 = 1,1 Kcal/Kg * K   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |   |                   | t5 = 121,5 ℃   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ve   | alor de projeto =                             | 40092,38          | ∆t5 = 0,5 °C   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |   |                   | hl6(114,5°C) = 96,78 Kcal/Kg   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | Erro =  | 7%                | hd6 (108°C) = 640,168 Kcal/Kg  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| $D_{-} = \frac{D_6}{2}$ | $(h_{D6} - h_{L6} - c$ | $t_6(t_6 - \Delta t_6)$ | $) + h_{L6}) + F(h_{L6} - h_{L7}) - D_5(h_{L6} - h_{L7}) - D_4($ | $h_{L6} - h_{L7}) -$ | $-D_3(h_{L6} - h_{L7}) - D_2(h_{L6} - h_{L7}) - D_1(h_{L6} - h_{L7})$ | () |  |  |  |  |  |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|--|----------------------|---|----|--|--|--|--|--|
| $b_{J7} = -h_{L7}$      |                        |                         |  |                      |   |    |  |  |  |  |  |
|                         |                        |                         | Dados:   |                      |   |    |  |  |  |  |  |
| D7 =                    | 43873,97               | Kg/h                    | C6 =   | 1,1                  | Kcal/Kg * K   |    |  |  |  |  |  |
|                         |                        |                         | t6 =   | 107,5                | °C  |    |  |  |  |  |  |
| Va                      | dor de projeto =       | 48037,55                | ∆t6 =  | 0,5                  | °C  |    |  |  |  |  |  |
|                         |                        |                         | h17 (80°C) =   | 55,35                | Kcal/Kg   |    |  |  |  |  |  |
|                         | Erro =                 | 9%                      | hd7 (58°C) =   | 618,69               | Kcal/Kg   |    |  |  |  |  |  |

| BALA                    | NÇOI   | MATERIAL    |      |            |               |              |                   |           |              |                   |            |           |      |
|-------------------------|--------|-------------|------|------------|---------------|--------------|-------------------|-----------|--------------|-------------------|------------|-----------|------|
| D-52                    | 9      |             |      |            | D-531         |              |                   | D-530     |              |                   | D-532      |           |      |
| Balanço por componente: |        |             |      | B. por com | ponente:      |              | B. por componente |           |              | B. por componente |            |           |      |
| F=                      |        | 250586,37   | Kg/h |            | D2 =          | 20437,2477   | Kg/h              | D3 =      | 26872,7086   | Kg/h              | D4=        | 31550,7   | Kg/h |
| DI =                    |        | 12823,03    | кg/h |            | Dadac ME(     | ·.           |                   | Dodoc: Me | <i>a</i>     |                   | Dadace     | Мод       |      |
| Dada                    | • MFC  |             |      |            | Y 47 =        | ,<br>0.00102 |                   | Y43 =     | 5<br>0 00027 |                   | Y44 =      | 0.00074   |      |
| Dauo                    | Yf=    | 0 1227      |      |            | Xe2 =         | 14 1389/6    |                   | Xe3 =     | 1612106      |                   | Xe4 =      | 10 30706  |      |
|                         | Xc =   | 12.932%     |      |            | 1104          | 14,150 /0    |                   | 1100      | 10,121 /0    |                   | 1104       | 17,007.70 |      |
| _                       |        |             |      |            | Dados H20     |              |                   | Dados: H2 | 0            |                   | Dados: H20 |           |      |
| Dado                    | s H20: |             |      |            | Xd2 =         | 0,99896      |                   | Xd3 =     | 0,99911      |                   | Xd4 =      | 0,99925   |      |
|                         | Xf=    | 0,8633      |      |            | Xc2 =         | 84,248%      |                   | Xc3 =     | 82,038%      |                   | Xc4 =      | 78,486%   |      |
|                         | Xc =   | 85,593%     |      |            |               |              | -                 |           |              | -                 |            |           | -    |
|                         |        |             |      |            |               |              |                   |           |              |                   |            |           |      |
|                         | L1 =   | 237762,84   | Kg/h |            | L2 =          | 217325,59    | Kg/h              | L3 =      | 190452,88    | Kg/h              | L4 =       | 158902,19 | Kg/h |
|                         |        | 1 2202004   |      |            |               | 1.000001     |                   |           | 1            |                   |            | 1 20000   |      |
|                         | 11 =   | 1,7203084   | min  |            | 12 =          | 1,3/2/81     | min               | 13 =      | 1,/50485     | min               | 14 =       | 1,70008   | min  |
| D.53                    | 3      |             |      | D-534      |               |              | D-535             |           |              |                   |            |           |      |
| Bno                     | r comn | onente      |      | Bnorcor    | or componente |              | B por componente  |           |              |                   |            |           |      |
| D. po                   | roomp  | 01101100    |      | D. por cor | nponono       |              | D. por cor        | ponono    |              |                   |            |           |      |
| D5=                     |        | 34879,01549 |      | D6=        | 37471,54      |              | D7=               | 43873,97  |              |                   |            |           |      |
|                         |        |             |      |            |               |              |                   |           |              |                   |            |           |      |
| Dado                    | s: Meg |             |      | Dados: M   | eg            |              | Dados: M          | eg        |              |                   |            |           |      |
| Xd5 =                   | -      | 0,00069     | _    | Xd6 =      | 0,00065       |              | Xd7 =             | 0,000167  |              |                   |            |           |      |
| Xc5 =                   | -      | 24,717%     |      | Xc6 =      | 35,390%       |              | Xc7 =             | 71,756%   |              |                   |            |           |      |