

Tiago Peruzzo

**AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE TRIETILENOGLICOL ATRAVÉS DO  
PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR FILME DESCENDENTE**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte integrante dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cintia Marangoni

Florianópolis  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Peruzzo, Tiago

AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE TRIETILENOGLICOL ATRAVÉS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR FILME DESCENDENTE / Tiago Peruzzo ; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado ; co-orientadora, Cintia Marangoni. - Florianópolis, SC, 2013. 81 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Destilação. 3. Intensificação de Processo. 4. Eficiência Energética. I. Francisco Machado, Ricardo Antonio. II. Marangoni, Cintia. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Tiago Peruzzo

**AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO DE TRIETILENOGLICOL ATRAVÉS DO  
PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR FILME DESCENDENTE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 02 de setembro de 2013.

---

Prof. Ricardo A. F. Machado, Dr.  
Coordenador do Programa PosENQ/UFSC

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Ricardo A. F. Machado,  
Dr.  
Orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Cintia Marangoni, Dr<sup>a</sup>.  
Coorientadora

---

Prof<sup>a</sup>. Cíntia Soares, Dr<sup>a</sup>.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Leonel Teixeira Pinto,  
Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina

---

Prof. Marcelo Lanza, Dr.  
Universidade Federal de Santa  
Catarina



Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Centro Tecnológico – Universidade Federal de Santa Catarina.

Contou com o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na área de Automação, Controle e Instrumentação para a indústria do Petróleo e Gás (aciPG).





## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha mãe Ana e minha irmã Thayse pelo incondicional apoio e incentivo.

Aos meus orientadores Ricardo Antonio Francisco Machado e Cintia Marangoni pela orientação, valiosas observações no desenvolvimento desta dissertação e principalmente pela contribuição para o aprendizado.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química e ao Laboratório de Controle de Processos por disponibilizar os recursos necessários para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial aos amigos André Zibetti, Carlos Alberto Claumann, Diogo Oliveira, Iaçanã Parisotto, Joice Wilmsen, Leandro Werle, Letícia Costa e Rafael Dias pelo convívio e conhecimentos trocados.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis pela ajuda financeira através do Programa de Formação de Recursos Humanos.

Ao CENPES/PETROBRAS pela oportunidade de participar do projeto e financiamento do mesmo.

A todos que, embora não citados neste agradecimento, de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.





“Rather than love, than money, than faith, than  
fame, than fairness...give me truth.”

Henry David Thoreau



## RESUMO

O gás natural é o único combustível fóssil com potencial de crescimento para os próximos anos. Uma das etapas do beneficiamento deste combustível compreende a recuperação do glicol, utilizado para desidratar o gás, oriundo da torre absorvedora. Usualmente, evaporadores comerciais são utilizados para promover a separação do agente secante da água, para posterior reutilização no processo. Porém, o mercado cada vez mais competitivo e rigoroso ambientalmente, o elevado consumo de energia necessário para promover a separação aliado a baixa eficiência energética são os principais itens motivadores a implantação de sistemas de integração energética em substituição a processos convencionais. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a separação da mistura trietilenoglicol-água utilizando dois sistemas de destilação distintos: fracionada e por película descendente. Ensaios experimentais foram realizados na unidade de filme para separação da mistura e avaliadas as condições de fornecimento de energia e vazão de alimentação. Visando vazão de trietilenoglicol (TEG), produto de fundo da unidade, a melhor condição operacional obtida consistiu em vazão de alimentação igual a  $17 \text{ L.h}^{-1}$  e temperatura de base de  $152,07 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para maior fração de TEG na base, o melhor resultado encontrado foi para vazão de alimentação igual a  $15 \text{ L.h}^{-1}$  e temperatura de base de  $163,53 \text{ }^\circ\text{C}$ . No entanto, ao buscar-se o incremento da corrente de topo, determinaram-se diferentes condições quando o objetivo foi a qualidade ou a produção desta corrente. Ao comparar a unidade de destilação por filme descendente com a convencional, verificou-se que esta última apresentou maior eficiência de separação da mistura com uma pureza de topo  $97,63 \%$  superior. Adicionalmente, um estudo da fração mássica em cada estágio demonstrou uma redução dimensional de  $49 \%$  para a coluna pelicular. Em relação ao consumo de energia, os resultados apontaram uma redução de  $38,40 \%$  do consumo para a coluna de filme descendente assistida por tubos de calor.

**Palavras-chave:** Destilação. Trietilenoglicol. Eficiência Energética.



## ABSTRACT

Natural gas is the only fossil fuel with growth potential for years to come. One of the stages in the processing of this fuel comprises the recovery of glycol, used for dehydrating the gas, from the absorber tower. Usually, commercial evaporators are used to promote the separation of the drying agent of the water for subsequent reuse in the process. However, the increasingly competitive and strict environmentally market, the high energy consumption required to promote separation combined with low energy efficiency are the main items motivating the implementation of energy integration systems in replacing conventional processes. Thus, this work aimed to evaluate the separation of triethylene glycol-water mixture using two distinct distillation systems: fractional and falling film. Experimental tests were carried out on film unit for separation of the mixture and assessed the conditions of energy supply and feed flow rate. Aiming flow rate of triethylene glycol (TEG), product of the bottom of the unit, the best operational condition obtained consisted of feed flow rate of  $17 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  and base temperature of  $152.07 \text{ }^\circ\text{C}$ . For greater fraction of TEG at the base, the best result was found for feed flow rate equal to  $15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  and base temperature of  $163.53 \text{ }^\circ\text{C}$ . However, searching for the increment of the top stream, different conditions were determined when the goal was the quality or production of this current. When comparing the falling film distillation unit with the conventional, it was found that the latter showed greater separation efficiency of the mixture, with a purity of 97.63 % over the top. In addition, a study of the mass fraction at each stage showed a dimensional reduction of 49 % in the falling film distillation. In relation to energy consumption, the results showed a decrease of 38.40 % for the falling film distillation assisted by heat pipes.

**Keywords:** Distillation, Triethylene Glycol, Energy Efficiency.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Oferta interna de energia no Brasil. ....	26
Figura 2.2 – Diagrama esquemático do processo de beneficiamento do gás natural e recuperação do trietilenoglicol. ....	29
Figura 2.3 – Sistemas de Regeneração Industrial. ....	30
Figura 2.4 – Tipos básicos de colunas de parede dividida. ....	32
Figura 2.5 – Diferentes posições e formas da parede divisora. ....	32
Figura 2.6 – Representação esquemática de uma coluna de destilação com integração interna de energia. ....	33
Figura 2.7 – Representação esquemática de uma coluna concêntrica. ...	34
Figura 2.8 – Representação esquemática de uma coluna multitubos. ...	35
Figura 2.9 – Estrutura de um destilador molecular de filme descendente. ....	37
Figura 2.10 – Esquema representativo da Tecnologia Linas. ....	38
Figura 2.11 – Força motriz da Tecnologia Linas. ....	38
Figura 2.12 – Distribuição do refluxo para destilação convencional e Tecnologia Linas (a); distribuição dos componentes no refluxo (b). ....	39
Figura 3.1 – Unidade de destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico. ....	41
Figura 3.2 – Corte dos tubos que compõe a coluna de destilação. ....	43
Figura 3.3 – Disposição dos termopares ao longo da câmara de vapor. ....	44
Figura 3.4 – Interface do sistema de aquisição de dados. ....	45
Figura 3.5 – Destaque para atuação do relé no sistema de controle desenvolvido em MATLAB®. ....	46
Figura 3.6 – Imagem da unidade de destilação com sistema de controle distribuído utilizada nas simulações. ....	49
Figura 3.7 – Visualização do PFD no Aspen HYSYS®. ....	51
Figura 4.1 – Perfil de temperatura na base para diferentes temperaturas no evaporador e vazões de alimentação. ....	55
Figura 4.2 – Quantidade de TEG na base em massa para diferentes temperaturas de base. ....	56
Figura 4.3 – Relação entre a quantidade em massa de fluido total e trietilenoglicol que deixa a coluna na base pela alimentada para 15 L.h <sup>-1</sup> . ....	57
Figura 4.4 – Relação entre a quantidade em massa de fluido total e trietilenoglicol que deixa a coluna na base pela alimentada para 17 L.h <sup>-1</sup> . ....	57
Figura 4.5 – Vazão de topo para diferentes temperaturas de base. ....	58

Figura 4.6 – Fração mássica de água no topo em massa para diferentes temperaturas de base. ....	59
Figura 4.7 – Relação entre a quantidade em massa de fluido que deixa a coluna na base pela alimentada para $300 \text{ L.h}^{-1}$ .....	61
Figura 4.8 – Fração mássica de água no topo para diferentes composições de base. ....	62
Figura 4.9 – Comparação entre a eficiência de separação da coluna pelicular e convencional.....	63
Figura 4.10 – Comparação entre as razões de TEG na base experimental e simulada. ....	64
Figura 4.11 – Consumo energético por litro de mistura alimentado. ....	65



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Reserva, produção e consumo de gás natural no Brasil e no mundo.....	26
Tabela 2.2 – Composição típica do gás natural.....	28
Tabela 3.1 – Condições operacionais .....	47
Tabela 3.2 – Especificações empregadas na simulação.....	50
Tabela 3.3 – Caracterização da corrente de alimentação.....	51
Tabela 4.1 – Resultados experimentais para vazão de 13 L.h <sup>-1</sup> na alimentação.....	53
Tabela 4.2 – Resultados experimentais para vazão de 15 L.h <sup>-1</sup> na alimentação.....	54
Tabela 4.3 – Resultados experimentais para vazão de 17 L.h <sup>-1</sup> na alimentação.....	54
Tabela 4.4 – Graus de liberdade utilizados em cada simulação. ....	60



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
F	Fator de Correção
KF	Karl Fischer
LCP	Laboratório de Controle de Processos
M	Massa de amostra (g)
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OIE	Oferta Interna de Energia
P	Pressão (bar)
Q	Vazão ( $L.h^{-1}$ )
SMD	Superficial Monting Device
T	Temperatura
TEG	Trietilenoglicol
UNIQUEAC	<i>Universal Quasichemical</i>
UPGN	Unidades de Processamento de Gás Natural
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
V	Volume de Solução (mL)
<b>Subscritos</b>	
A	Componente mais volátil
alim	Alimentação
B	Componente menos volátil
base	Base
evap	Evaporador
topo	Topo
W	Parede



## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	23
1.1 OBJETIVO GERAL .....	24
<b>1.1.1 Objetivos específicos</b> .....	24
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	25
2.1 INTRODUÇÃO .....	25
2.2 PRODUÇÃO E CONSUMO MUNDIAL E BRASILEIRO DE GÁS NATURAL .....	25
2.3 SISTEMAS DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS .....	27
<b>2.3.1 Desidratação de gás por absorção</b> .....	28
2.4 SISTEMAS DE RECUPERAÇÃO DE TRIETILENOGLICOL ....	29
2.5 NOVOS SISTEMAS DE DESTILAÇÃO .....	31
<b>2.5.1 Coluna de parede dividida</b> .....	31
<b>2.5.2 Coluna de destilação com integração interna de energia</b> .....	33
2.5.2.1 Coluna concêntrica .....	34
2.5.2.2 Coluna multitubos .....	35
<b>2.5.3 Destilação por filme descendente</b> .....	36
2.5.3.1 Destilação molecular .....	36
2.5.3.2 Tecnologia Linas .....	37
2.6 RELEVÂNCIA DO TRABALHO DE PESQUISA .....	39
<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	41
3.1 INTRODUÇÃO .....	41
3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL .....	41
<b>3.2.1 Instrumentação e controle da unidade</b> .....	43
3.2.1.1 Sensores de temperatura .....	43
3.2.1.2 Sensores de pressão .....	44
3.2.1.3 Sensor de nível .....	45
3.2.1.4 Aquisição de dados .....	45
3.2.1.5 Controle da temperatura do evaporador .....	46
<b>3.2.2 Condições operacionais</b> .....	46
<b>3.2.3 Procedimento de partida</b> .....	47
<b>3.2.4 Análise de composição</b> .....	48
3.2.4.1 Método Karl Fisher .....	48
3.2.4.2 Procedimento analítico .....	48
3.3 UNIDADE SIMULADA .....	49
<b>3.3.1 Unidade piloto</b> .....	49

3.3.1.1 Implementação e desenvolvimento do modelo em ambiente computacional .....	50
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	53
4.1 INTRODUÇÃO .....	53
4.2 RESULTADOS DE SEPARAÇÃO.....	53
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A UNIDADE SIMULADA E EXPERIMENTAL .....	60
<b>CONCLUSÕES</b> .....	67
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	69
<b>APÊNDICE A</b> .....	77

## INTRODUÇÃO

O petróleo extraído de um poço consiste basicamente de uma mistura composta por água, óleo e gás natural. Para que o gás possa ser beneficiado em combustível, é necessário desidratá-lo e fracioná-lo, onde a desidratação com glicóis por absorção consiste no processo usualmente empregado. A corrente de fundo desta unidade, composta por agente secante, geralmente trietilenoglicol (TEG), e água é enviada a um processo de separação, também conhecido como regeneração, para recuperação do glicol.

A regeneração do TEG pode ser realizada por meio de colunas de destilação ou evaporadores, podendo atingir concentrações de 98,5-99,0 % através do uso de um separador à pressão atmosférica. Este aspecto está relacionado ao fato de que existe uma grande diferença entre os pontos de ebulição do TEG (285 °C) e da água (100 °C). Quando concentrações mais elevadas são necessárias para realizar desidratações mais rigorosas do gás, unidades de esgotamento (*stripping*) são usualmente empregadas.

Outro fator importante a ser observado é o desempenho destas unidades de recuperação em relação ao gasto energético necessário para promover a separação. A redução deste consumo pode ser obtida muitas vezes fazendo o uso de unidades intensificadas energeticamente. De fato, a utilização eficiente de uma base energética estrategicamente adequada é essencial para a competitividade econômica e sustentabilidade de um empreendimento inserido no disputado mercado atual.

A técnica de destilação conhecida e extensivamente empregada nas indústrias data do século XIX e está em constante adaptação tecnológica visando adequar-se as condições operacionais, econômicas e legais vigentes. O mercado cada vez mais competitivo e rigoroso ambientalmente, o elevado consumo de energia necessário para promover a separação aliado a baixa eficiência energética deste processo são os principais itens motivadores ao estudo da otimização desta operação unitária.

Neste contexto, diversas técnicas têm sido divulgadas na literatura, entre as principais pode-se citar: a coluna de parede dividida, coluna de destilação com bomba assistida e coluna de destilação diabática. É relatada também a coluna de destilação com integração energética que pode ser classificada e dividida em: coluna de destilação batelada com integração energética, coluna interacoplada e coluna de destilação concêntrica com integração energética.

Adicionalmente, os sistemas de destilação com filme descendente também são tecnologias de vanguarda no que tange a novos conceitos de destilação. Caracterizam-se por não apresentar estágios de equilíbrio e apresentarem refluxo ao longo de todo aparato de destilação. São ainda unidades compactas, de baixo custo e elevada separação.

No presente trabalho foi avaliada a eficiência de separação e energética através do processo de destilação convencional e por filme descendente de uma mistura composta por trietilenoglicol e água.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em comparar o emprego de dois métodos distintos de destilação para promover a separação da mistura aquosa de trietilenoglicol.

### 1.1.1 Objetivos específicos

- i. Realizar experimentalmente a separação da mistura trietilenoglicol-água utilizando a técnica de destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico;
- ii. avaliar este método de separação para diferentes vazões de alimentação e temperatura do evaporador;
- iii. simular uma coluna de destilação convencional para a separação da solução proposta em condições operacionais semelhantes as experimentais utilizando o *software* Aspen HYSYS®;
- iv. comparar a eficiência de separação e energética das duas colunas propostas.



## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão bibliográfica acerca do processo de beneficiamento do gás natural. Inicialmente são abordadas as reservas do gás no Brasil e no mundo, bem como o crescimento no consumo desta matriz energética.

Posteriormente são citados os principais métodos para desidratação do gás com ênfase no processo de absorção realizada através do contato da corrente gasosa com solução absorvente, usualmente trietilenoglicol (TEG). Em seguida são discutidos os processos de regeneração geralmente empregados nas indústrias incluindo o processo de destilação convencional.

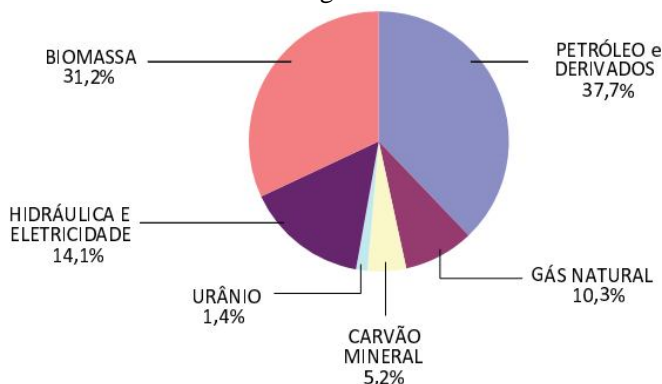
Por fim, são expostas novas tecnologias de destilação que são amplamente descritas e estabelecidas na literatura recente. Trata-se de sistemas que combinam elevada separação, baixo custo de construção e manutenção e menor gasto energético.

### 2.2 PRODUÇÃO E CONSUMO MUNDIAL E BRASILEIRO DE GÁS NATURAL

Nos últimos 35 anos as matrizes energéticas brasileiras e do mundo apresentaram significativas alterações estruturais. No Brasil ocorreu uma ampliação na participação da energia hidráulica e do gás natural e nos países da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) houve forte incremento da energia nuclear, seguida do gás natural.

A Oferta Interna de Energia (OIE) no Brasil, em 2010, atingiu um total de 267,4 milhões de tep – toneladas equivalentes de petróleo, montante 9,6 % superior ao de 2009 e equivalente a cerca de 2 % da energia mundial (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010). Na Figura 2.1 é ilustrada a estrutura da OIE no Brasil.

Figura 2.1 – Oferta interna de energia no Brasil.



Fonte: Ministério de Minas e Energia (2010).

De acordo com World Energy Outlook (2012) o gás natural é a única matriz energética fóssil com projeção de crescimento na demanda para 2035. Este aumento deve-se ao fato do rápido crescimento de países em desenvolvimento, liderados pela China, e também porque haverá um incremento nos países da OECD. Na Tabela 2.1 são apresentados números referentes à reserva, produção e consumo de gás natural no Brasil e no mundo no ano de 2012.

Tabela 2.1 – Reserva, produção e consumo de gás natural no Brasil e no mundo.

	Mundo (trilhões de m <sup>3</sup> )	Brasil (bilhões de m <sup>3</sup> )	2012/2011 (%)
Reserva	187,30	500	-0,05
Produção	3,364	17,4	3,96
Consumo	3,314	29,2	9,18

Fonte: Agência Nacional do Petróleo (2013); British Petroleum (2013).

Dados da Agência Nacional do Petróleo - ANP (2013) mostram que do total consumido foram importados 13,079 bilhões de m<sup>3</sup>, sendo que 10,082 bilhões destes foram provenientes dos gasodutos bolivianos. O restante foi adquirido na forma de gás natural liquefeito de países como Abu Dhabi, Catar, Nigéria, Bélgica, Noruega, França, Trinidad e Tobago, Espanha e Estados Unidos. Um incremento de 24,79 % em relação ao ano de 2011.

A ANP descreve que em relação ao processamento, ao final de 2012, a capacidade instalada de Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN) estava em 92,4 milhões  $\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$ , valor 41 % maior ao registrado em 2003.

A indústria brasileira de gás natural enfrentou inúmeros desafios nos últimos cinco anos. No plano econômico, a infraestrutura de transporte ainda incipiente e o agravamento na insegurança do suprimento do mercado nacional pelo gás boliviano impuseram restrições à oferta do produto, justamente num momento em que aumentava o consumo doméstico do gás natural, graças, entre outros fatores, ao incentivo governamental ao crescimento da demanda (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2010).

Diante deste cenário, observa-se a importância de propor alternativas ou otimizações no beneficiamento do gás que incrementem a eficiência energética e do fracionamento de tais unidades. É necessário desenvolver trabalhos nesta área de maneira a adaptar as características das unidades atendendo os padrões de qualidade, bem como as exigências atuais de mercado.

### 2.3 SISTEMAS DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS

O petróleo é resultado de uma mistura de água, óleo, gás e impurezas. Após ser extraído o mesmo passa por processamento primário onde ocorre a segregação das fases. O gás natural oriundo do processo de separação trifásica necessita, então, ser beneficiado de maneira a atingir a legislação vigente.

O beneficiamento do gás é necessário haja vista que a presença de água líquida leva a formação de hidratos que causa danos no transporte do gás através dos dutos. Além disto, a água é indesejável também por restringir o fluxo de gás e devido à capacidade em formar mistura corrosiva pela absorção de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  (KOHL; NIELSEN, 1997). A composição típica do gás natural é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição típica do gás natural.

Nome	Formula	Volume (%)
Metano	CH <sub>4</sub>	>85%
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3-8
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1-2
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<1
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<1
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	1-2
Sulfeto de hidrogênio	H <sub>2</sub> S	<1
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	1-5
Hélio	He	<0,5

Fonte: Mokhatab, Poe e Speigh (2006).

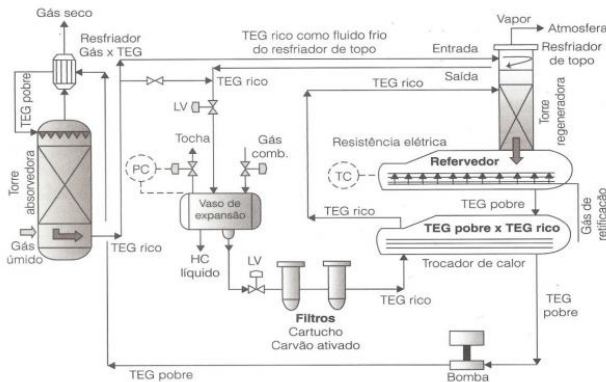
A desidratação de gás natural pode ser realizada por absorção utilizando glicol como absorvente (NETUSIL; DITL, 2011; GANDHIDASAN, 2003; PIEMONTE; MASCHIETTI; GIRONI, 2012; GIRONI; MASCHIETTI; PIEMONTE, 2010), por adsorção (FARAG, *et al.* 2011; TAGLIABUE *et al.*, 2009; GANDHIDASAN, AL-FARAYEDHI; AL-MUBARAK, 2001), por separação supersônica (WEN *et al.*, 2013; HAGHIGHI; HAWBOLDT; ABDI, 2013; MACHADO *et al.*, 2012) e separação por membrana (LIN *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2013; KHACHONBUN, 2013).

Netusil e Ditol (2011) realizaram um estudo comparando os processos de absorção e adsorção de gás natural e constataram que o processo de absorção é mais eficiente do ponto de vista energético. De acordo com Piemonte, Maschietti e Gironi (2012), dentre os métodos disponíveis para a desidratação do gás natural, absorção utilizando trietilenoglicol é um dos mais comuns.

### 2.3.1 Desidratação de gás por absorção

O processo de absorção ocorre em uma torre de contato onde o gás natural e o glicol, geralmente trietilenoglicol, escoam em contracorrente. Durante o contato, TEG é enriquecido com água sendo retirado na parte inferior da torre de absorção (NETUSIL; DITL, 2011). Na Figura 2.2 é apresentado um diagrama esquemático do processo de beneficiamento do gás natural e recuperação do trietilenoglicol.

Figura 2.2 – Diagrama esquemático do processo de beneficiamento do gás natural e recuperação do trietilenoglicol.



Fonte: Castro; Sant’anna e André (2012).

O gás úmido é injetado no fundo de uma torre, ascendendo e entrando em contato contracorrente com a solução de glicol adicionada no topo. A pressão elevada favorece o processo de absorção. No topo da torre, o gás passa por um eliminador de névoas, que tem como finalidade principal a remoção de partículas líquidas de glicol que tenham sido arrastadas pela corrente gasosa. O gás seco obtido normalmente apresenta um teor de umidade entre 40 e 150  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$  sendo então distribuído entre seus consumidores como *gas-lift*, gás combustível e gás para exportação (CASTRO; SANT’ANNA; ANDRÉ, 2012).

Um inconveniente do processo de absorção comparativamente aos demais é a necessidade em eliminar a água arrastada durante o contato com a fase gasosa pela solução de glicol. Desta forma, sistemas de recuperação são necessários de modo a desidratar esta corrente de fundo para posteriormente ser injetada novamente no topo da torre absorvedora.

#### 2.4 SISTEMAS DE RECUPERAÇÃO DE TRIETILENOGLICOL

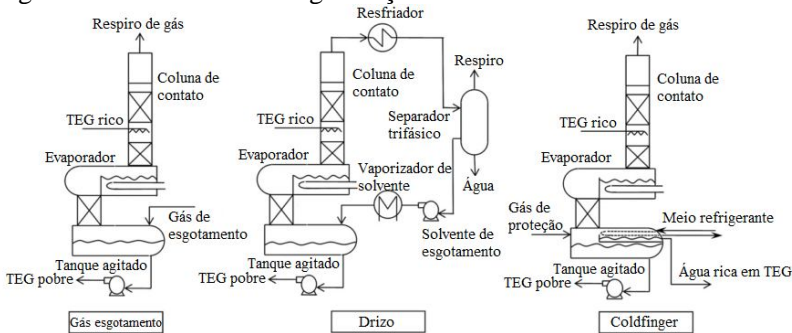
Após deixar a torre de absorção, a corrente de TEG rico em água segue para algumas etapas de pré-tratamento antes de ser recuperada na etapa regeneradora. Inicialmente, passa por um vaso de expansão que possui a finalidade de separar gravitacionalmente a solução de TEG, o gás dissolvido e a fase líquida de hidrocarbonetos. Posteriormente, a corrente de TEG passa por um filtro para remover eventuais partículas sólidas seguido de um segundo para remoção de possíveis contaminantes

químicos oriundos majoritariamente da degradação do TEG. Finalmente, o glicol flui através de trocadores de calor para um pré-aquecimento antes de ser conduzido até a coluna regeneradora.

Na coluna, a solução de glicol descendente encontra vapores quentes provenientes da base do equipamento. Parte da solução de glicol vaporiza, enquanto a fração líquida desce até atingir o refeedor (mantido a temperatura de aproximadamente 204 °C, acima da qual ocorre degradação do glicol). Neste ocorre vaporização da solução, reconcentrando-a até 98,7 % em massa, ou mais quando há injeção de gás de esgotamento (*stripping gas*) (CASTRO; SANT'ANNA; ANDRÉ, 2012). A pureza do TEG regenerado e a taxa de circulação limitam a temperatura do ponto de orvalho obtido na saída do gás natural.

Usualmente, gás de extração é implementado para aumentar a regeneração de TEG como pode ser observado na Figura 2.3. O sistema Drizo<sup>®</sup> utiliza um solvente recuperável como meio de extração. O processo opera com solvente iso-octano, porém a composição típica é de cerca de 60 % de hidrocarbonetos aromáticos, 30 % de naftenos e 10 % de parafinas. Já o sistema de regeneração Coldfinger<sup>®</sup> emprega uma bobina de arrefecimento (*coldfinger*) no espaço de vapor do tanque de expansão, provocando a condensação de uma substancial quantidade de vapores. O condensado é uma mistura de água rica em TEG que é posteriormente conduzida a um novo processo de separação (NETUSIL; DITL, 2011).

Figura 2.3 – Sistemas de Regeneração Industrial.



Fonte: adaptado de Netusil e Ditzl (2011).

Se a mistura de TEG rica em água for destilada em uma coluna atmosférica simples, a corrente de base não consegue ser regenerada a

níveis superiores a 98,8–98,9 % em massa de trietilenoglicol (PIEMONTE; MASCHIETTI; GIRONI, 2012).

Uma alternativa às colunas de regeneração e destilação convencional é o uso de novos sistemas de destilação que possuem elevada separação, baixo custo de construção e manutenção e menor gasto energético quando comparado aos processos convencionais.

## 2.5 NOVOS SISTEMAS DE DESTILAÇÃO

O processo de destilação fracionada é o método mais empregado para promover a separação de uma mistura fluida na indústria química e petroquímica. Estima-se que esta operação consuma cerca de 3 % da energia mundial (HUMPHREY; SIEBERT, 1992). É notável também que mais de 70 % dos custos de operação em uma planta sejam oriundos do fornecimento de energia (SCHALLER *et al.*, 2001), e que a eficiência termodinâmica de uma coluna de destilação convencional situa-se entre 5–20 % (DE KOEIJER; KJELSTRUP, 2000).

Com o objetivo de melhorar a eficiência energética, o princípio da bomba de calor, que baseia-se na compressão mecânica da corrente de topo da coluna, foi inicialmente adotado como um meio efetivo para o reaproveitamento do calor rejeitado. Posteriormente foram propostos métodos mais modernos que utilizam um sistema de integração energético interno, caso do sistema integrado de destilação, da coluna concêntrica e do sistema internamente acoplado (NAKAIWA *et al.*, 2003). Exemplos de unidades com este conceito são descritos a seguir.

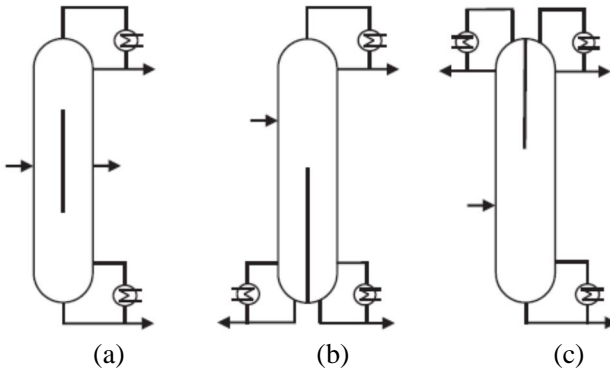
### 2.5.1 Coluna de parede dividida

Coluna de parede dividida é um equipamento de casco único, inteiramente acoplado e termicamente capaz de separar misturas de três ou mais componentes em produtos de elevada pureza (DEJANOVIĆ; MATIJAŠEVIĆ; OLUJIĆ, 2010).

Consiste basicamente em inserir uma divisória vertical (parede) em uma coluna de destilação para que dentro de um mesmo casco estejam incluídos um pré-fracionador e a coluna principal. A vantagem oferecida por esta unidade particionada é que uma mistura ternária pode ser separada em correntes puras utilizando uma única estrutura de destilação, um refeedor e um condensador (JANA, 2010). Comparada com as colunas convencionais em série e/ou em paralelo, a coluna de parede dividida requer menos energia, capital e espaço (DEJANOVIĆ; MATIJAŠEVIĆ; OLUJIĆ, 2010).

Para a separação de uma mistura de três componentes, duas configurações de coluna dividida podem ser aplicadas. A primeira, mostrada na Figura 2.4(a), é o modelo mais comum e patenteado por Wright (1949). Tanto a parede divisória quanto a corrente de alimentação são dispostas perto do centro da coluna. Já nas configurações da Figura 2.4(b) e 2.4(c) a parede fica localizada na parte inferior e superior da coluna, respectivamente (YILDIRIM; KISS; KENIG, 2011).

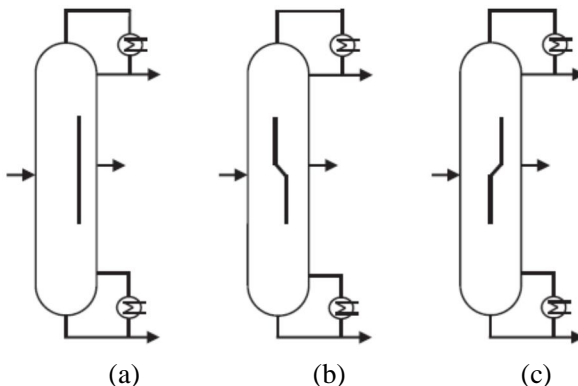
Figura 2.4 – Tipos básicos de colunas de parede dividida.



Fonte: Yildirim, Kiss e Kenig (2011).

A parede pode ainda ser deslocada do centro para as paredes da coluna, como mostrado na Figura 2.5(a), e pode ter seções diagonais, como ilustrado na Figura 2.5(b) e Figura 2.5(c).

Figura 2.5 – Diferentes posições e formas da parede divisora.



Fonte: Yildirim, Kiss e Kenig (2011).



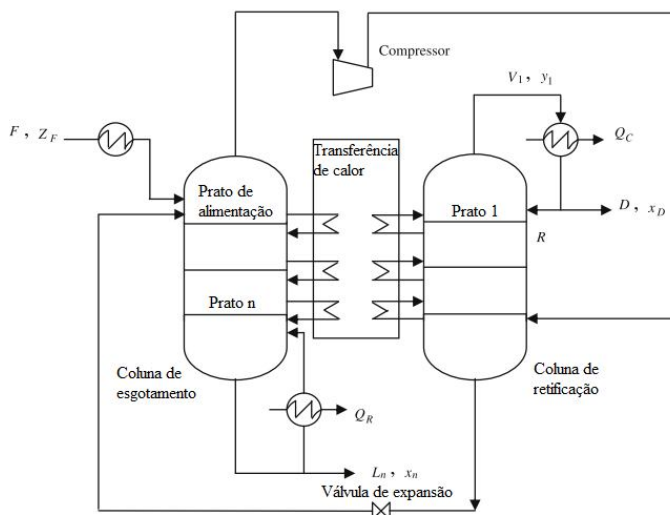
## 2.5.2 Coluna de destilação com integração interna de energia

A coluna de destilação com integração interna de calor é a mais promissora tecnologia visando economia de energia no processo de destilação (DE RIJKE, 2007).

Neste sistema, a seção de retificação é alocada de forma a ficar dentro da seção de esgotamento de maneira anular. A alimentação é fornecida no topo da seção de esgotamento, assim como o líquido proveniente da base da seção de retificação, que passa anteriormente por uma válvula de expansão para equalizar a sua pressão com a da seção de esgotamento. O vapor que deixa o topo da seção de esgotamento, de menor pressão, é comprimido de maneira a aumentar sua temperatura e ser introduzido na base da seção de retificação, de maior pressão.

A diferença de pressão entre as seções implica em um diferencial de temperatura, tornando possível a transferência do calor da seção de retificação para a seção de esgotamento (JANA, 2010). Um diagrama esquemático do princípio de funcionamento de uma coluna com integração energética é apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Representação esquemática de uma coluna de destilação com integração interna de energia.



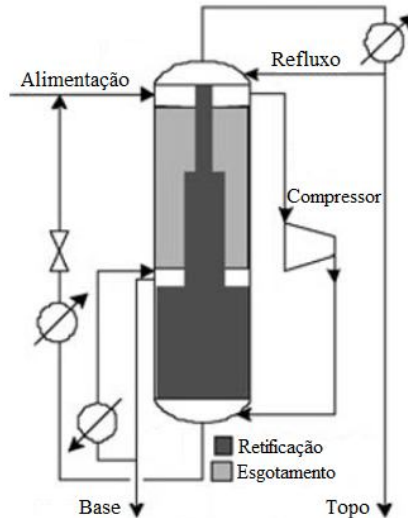
Fonte: adaptado de Jana (2010).

### 2.5.2.1 Coluna concêntrica

Govind (1987) e Glenchur e Govind (1987) desenvolveram a coluna concêntrica que apresenta o mesmo funcionamento teórico descrito no item 2.5.2.

Neste caso, o calor da seção de retificação que se encontra a maior pressão e temperatura, é conduzido termicamente para a seção de esgotamento que se encontra disposta de maneira anular reduzindo, assim, a perda energética para o meio e necessitando de menor fornecimento de calor do refeedor. Na Figura 2.7 está ilustrada uma representação esquemática de uma coluna concêntrica.

Figura 2.7 – Representação esquemática de uma coluna concêntrica.



Fonte: adaptado de Schmal *et al.* (2006).

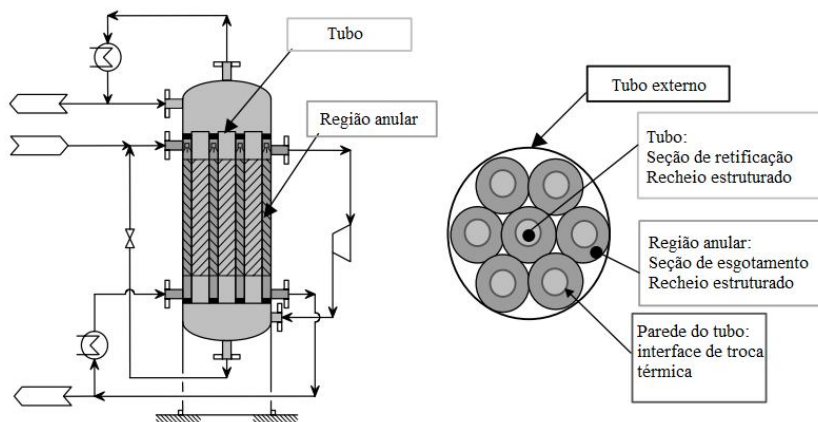
Naito *et al.* (2000) estudaram a separação da mistura benzeno-tolueno em uma unidade experimental concêntrica com 20 m de altura e 254 mm de diâmetro externo, obtendo uma economia de 40 % de energia. Os mesmos autores citam que em colunas com refeedor e condensador o controle de processos é realizado de maneira análoga a coluna convencional. Já para sistemas com ausência de fornecimento externo de energia é utilizado um controle baseado na diferença de pressão entre a seção de retificação e a seção de esgotamento e pelas condições térmicas da corrente de alimentação.

Ponce (2011) realizou simulações utilizando o *software* Aspen Plus® para a mistura etanol-água e obteve uma redução no gasto energético de 80 % comparado a coluna de destilação convencional.

### 2.5.2.2 Coluna multitubos

Aso *et al.* (1998) modificaram a coluna concêntrica proposta por Govind (1987) com o intuito de atenuar a pequena área disponível para transferência térmica. Neste dispositivo, a seção de esgotamento que se encontra a menor pressão e temperatura (casco) é configurada ao redor dos tubos (seção de retificação). Devido a isto, uma grande área é disponibilizada para troca térmica. Este sistema comumente não apresenta pratos em ambas as seções. Na Figura 2.8 é demonstrada a configuração de uma coluna multitubos.

Figura 2.8 – Representação esquemática de uma coluna multitubos.



Fonte: adaptado de Horiuchi *et al.* (2006).

Horiuchi *et al.* (2006) simularam uma coluna multitubos para separação de uma mistura de hidrocarbonetos com 12 componentes. Posteriormente, os mesmos autores construíram uma coluna com 27 m de altura, 35 estágios teóricos em cada seção e diâmetro externo de 1,4 m, sendo que internamente são alocados 7 tubos de destilação. Foram obtidos resultados muito próximos entre a planta piloto e os resultados simulados, sendo que a recuperação energética calculada foi de 76,7 %.

### 2.5.3 Destilação por filme descendente

Filmes de líquido descendentes são largamente empregados em processos de transferência de massa em equipamentos industriais, tais como trocadores de calor verticais (MOHAMED, 2007), condensadores verticais, evaporadores, torres de absorção (FUJITA e HIHARA, 2005) e refrigeradores.

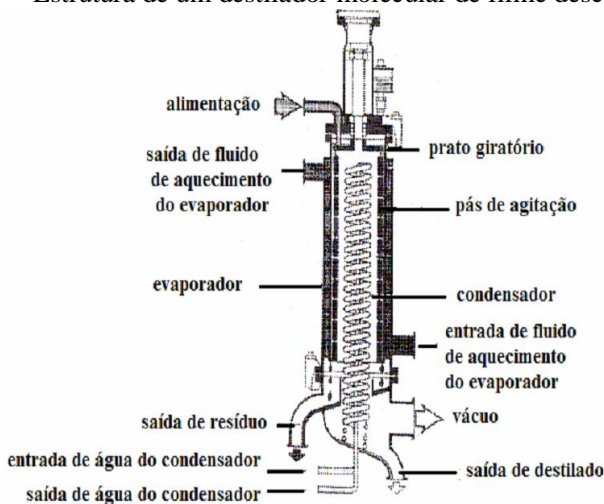
O filme líquido descendente tem se tornado uma das formas mais eficazes de transferir calor e massa nos processos de evaporação e condensação. No campo das aplicações industriais, o escoamento de um líquido em superfície livre encontra sua principal utilização em trocadores com transferência de calor e massa. A principal vantagem desse tipo de dispositivo é a grande superfície de contato da fina camada de líquido em circulação, que possibilita altas taxas de transferência de calor e massa, necessitando de um pequeno fluxo de líquido. Por conseguinte, é de fundamental importância o conhecimento da quantidade de massa evaporada em um determinado comprimento de tubo. Na destilação por película descendente, desenvolve-se uma fina película de líquido, dentro de tubos verticais, que desce por gravidade.

#### 2.5.3.1 Destilação molecular

A destilação molecular é um método caracterizado por uma breve exposição do material no evaporador, alto vácuo e pequena distância entre o evaporador e o condensador (CVENGROS; LUTISAN; MICOV, 2000). Encontra, assim, utilidade na separação e purificação de materiais com moléculas de alta massa molecular bem como para aqueles termicamente sensíveis (ERCIYES *et al.*, 1987).

De acordo com Batistella (1999), atualmente existem diversos tipos de equipamentos para essa tecnologia, entre eles, o destilador de filme descendente, o destilador com raspadores deslizantes, o destilador multicompartimentado e o destilador centrífugo, o mais comumente utilizado devido à sua construção simples e à sua alta taxa de destilação. Na Figura 2.9 está ilustrada a estrutura de um destilador molecular de filme descendente.

Figura 2.9 – Estrutura de um destilador molecular de filme descendente.



Fonte: Zuñiga *et al.* (2007).

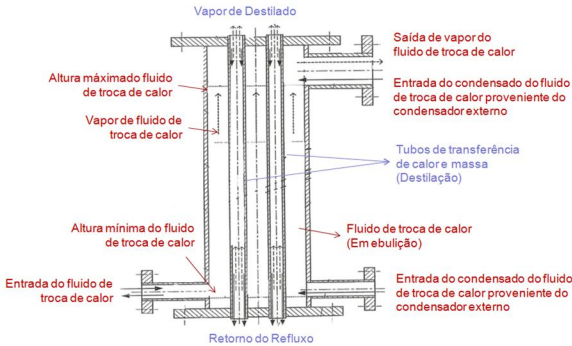
De acordo com Batistella, Maciel e Maciel Filho (2000), na destilação molecular as moléculas de vapor formadas encontram um caminho livre entre as superfícies do evaporador e condensador, ou seja, a distância entre estes dois componentes é menor do que o livre percurso médio das moléculas evaporadas. Nestas condições, teoricamente não há retorno de moléculas da fase vapor para a fase líquida devido à colisão entre moléculas. Sendo assim, o equilíbrio de fase não existe.

### 2.5.3.2 Tecnologia Linas

A Tecnologia Linas é um sistema de destilação que não apresenta etapas de equilíbrio. Sua concepção envolve a destilação por película interna em tubos verticais isolados termicamente por fluidos transportadores de calor. A coluna de destilação por filme oferece alguns atrativos, como simples construção, baixa resistência ao fluxo e boa habilidade de separação (SAIFUTDINOV *et al.*, 2002).

Ainda de acordo com Saifutdinov *et al.* (2002), esta concepção tem como vantagens uma redução de 3–10 vezes no tamanho, 10 % no consumo de energia e 50 % nos custos de operação, limpeza e reparo quando comparada a coluna de destilação convencional. Um esquema representativo da tecnologia é mostrado na Figura 2.10.

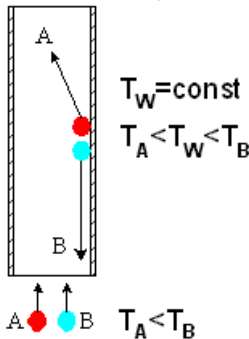
Figura 2.10 – Esquema representativo da Tecnologia Linas.



Fonte: adaptado de Linas Technology (2013).

A unidade proposta apresenta como principal particularidade sua eficiência na troca térmica. Na Figura 2.11 está ilustrada a força motriz da tecnologia regida pelos fenômenos de transferência de massa e energia.

Figura 2.11 – Força motriz da Tecnologia Linas.



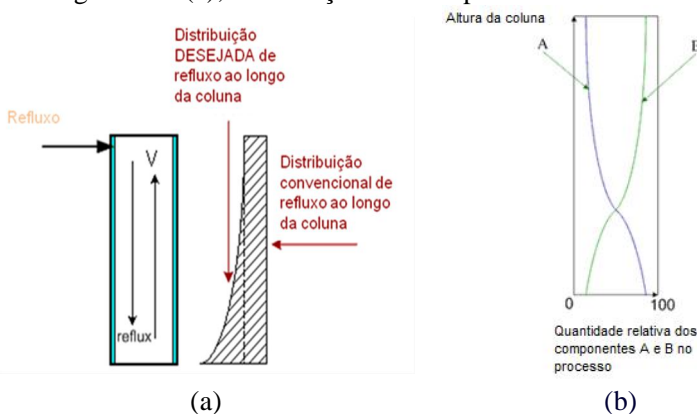
Fonte: adaptado de Linas Technology (2013).

Sendo (A) o composto mais volátil, (B) o composto menos volátil e (W) refere-se à parede. A temperatura da parede é fixa em determinado nível ao longo de uma altura do tubo entre  $T_A$  e  $T_B$ . O composto B condensa na parede, sendo removido na parte inferior da coluna. Já o componente A é evaporado na superfície da película e ascende o tubo.

Outra característica da Tecnologia Linas é o arranjo do refluxo. Na coluna convencional de destilação o refluxo é normalmente composto de destilado puro incorporado no processo por meio de um dispositivo localizado na parte superior da coluna.

Uma análise simples nos processos de transferência de massa em uma coluna convencional mostra que um excesso de destilado puro no topo não é requerido, além de não ser absolutamente necessário. A forma mais eficiente é variar a quantidade e a composição do refluxo ao longo da altura da coluna. Esse arranjo de refluxo reduziria a quantidade total do refluxo e o tornaria mais eficaz (LINAS TECHNOLOGY, 2013). Na Figura 2.12(a) é mostrada uma comparação entre o refluxo para destilação convencional e Tecnologia Linas e na Figura 2.12(b) a quantidade relativa dos componentes no refluxo ao longo do comprimento do tudo de destilação.

Figura 2.12 – Distribuição do refluxo para destilação convencional e Tecnologia Linas (a); distribuição dos componentes no refluxo (b).



Fonte: adaptado de Linas Technology (2013).

## 2.6 RELEVÂNCIA DO TRABALHO DE PESQUISA

Uma análise crítica acerca do beneficiamento do gás natural mostra a importância da etapa de regeneração da corrente de trietilenoglicol. Destaca-se, ainda, a importância do uso de novas tecnologias na busca de um processo de separação mais adequado às condições operacionais, econômicas e legais vigentes.

O referencial teórico torna possível o entendimento dos princípios fenomenológicos que regem os variados processos de destilação com ênfase na separação por filme descendente. Observa-se, também, a necessidade do uso de unidades melhoradas do ponto de vista energético. Princípios estes, fundamentais para a realização do estudo de secagem da mistura trietilenoglicol-água.





## MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo estão apresentadas as colunas que são objeto de estudo na separação da mistura trietilenoglicol-água.

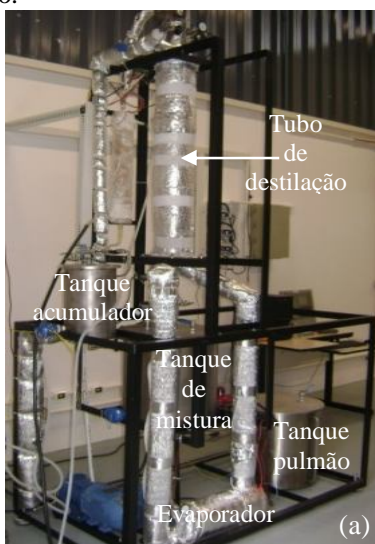
Inicialmente é descrita a unidade de destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico onde foi realizada a etapa experimental. São expostas também as condições operacionais usadas e o método analítico empregado para quantificar as correntes de entrada e saída do sistema.

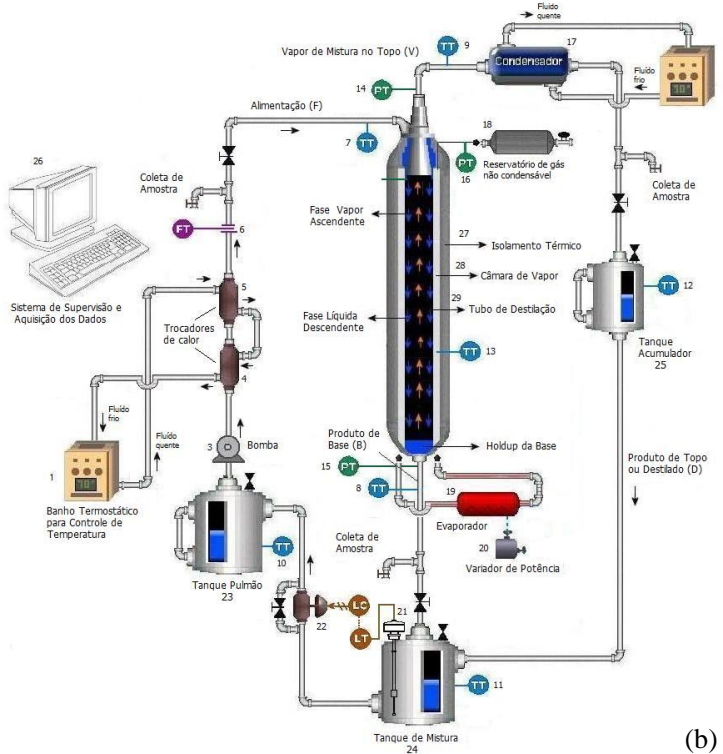
Em seguida apresenta-se a coluna de destilação com aquecimento distribuído e as condições utilizadas para simular a mesma em ambiente computacional usando o *software* Aspen HYSYS®.

### 3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental opera em regime contínuo, sendo que é constituída pela câmara de separação, condensador, tanque acumulador, de mistura e pulmão e evaporador. Na Figura 3.1 são mostrados uma imagem (a) e um diagrama ilustrativo da unidade (b).

Figura 3.1 – Unidade de destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico.





(b)

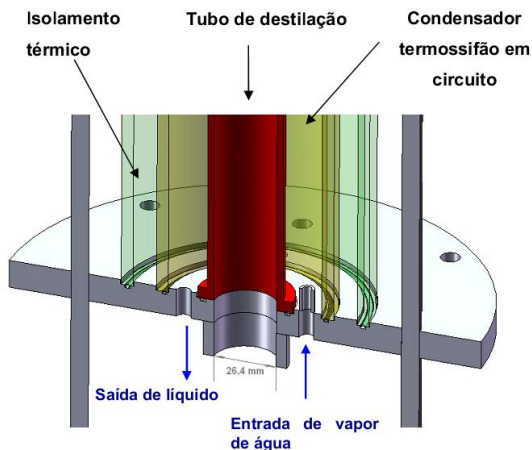
Fonte: desenvolvido pelo autor.

O tanque acumulador é destinado a comportar a corrente de topo, o de mistura é responsável por amortecer a corrente de base e de topo oriunda do tanque acumulador e o pulmão possui a finalidade de armazenar a mistura para a alimentação. Todos foram construídos em aço inox 304 e possuem 10 L, 60 L e 60 L de capacidade, respectivamente.

A câmara de separação é onde ocorrem os fenômenos de transferência. Ela pode ser dividida em três partes: tubo de destilação, câmara de vapor e isolamento. O tubo de destilação é onde flui o filme líquido descendente sobre sua superfície vertical interna a fim de se promover o processo de separação. O mesmo foi construído em aço inox 304 com espessura de 3 mm, diâmetro interno de 26,4 mm e altura de 1 m. A câmara de vapor é preenchida com o vapor que ascende do evaporador, podendo operar isotermicamente ou com perfil de temperatura através da ausência ou presença de gases não condensáveis, respectivamente. O isolamento é feito através de lã de rocha. Uma

representação esquemática da disposição dos tubos e isolamento está ilustrada na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Corte dos tubos que compõe a coluna de destilação.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

### 3.2.1 Instrumentação e controle da unidade

#### 3.2.1.1 Sensores de temperatura

A unidade foi instrumentada com termopares do tipo K (ligas metálicas de Níquel–Cromo e Níquel–Alumínio) da marca Omega<sup>®</sup> modelo TT–K–36. Foram dispostos 2 sensores no evaporador e 10 termopares ao longo do comprimento da câmara de vapor como pode ser observado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Disposição dos termopares ao longo da câmara de vapor.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Sensores foram instalados ainda nas correntes de alimentação, produto de topo e de base. Todos possuem haste de 25 mm e rosca fêmea de  $\frac{1}{2}$ '', com exceção dos termopares utilizados nas medições do tanque pulmão, de mistura e acumulador que possuem hastes de 6 mm de diâmetro e comprimento de 10 cm. Desta forma, foi possível realizar o acompanhamento do perfil na câmara de vapor, assim como das correntes de entrada e saída do sistema.

### 3.2.1.2 Sensores de pressão

Sensores de pressão foram utilizados nas correntes de topo e de base do tubo de destilação. O modelo do sensor empregado foi um WTP-4010, com elemento piezoresistivo que converte a pressão aplicada pelo fluido em sinal elétrico, o qual é amplificado, linearizado e disponibilizado por uma eletrônica de alta confiabilidade contruída com componentes em SMD (*superficial monting device*).

A leitura da pressão interna da câmara de vapor foi realizada com um transdutor de pressão da marca Omega<sup>®</sup>, modelo PX32B1-025. Esta medida é importante visto que a operação da câmara de vapor não pode exceder uma pressão de 10 bar, definido pelo projeto da unidade.

### 3.2.1.3 Sensor de nível

Para o monitoramento e controle do nível do tanque de mistura um sensor capacitivo modelo WSC404 com haste de 450 mm foi utilizado. A eletrônica incorporada no cabeçote da sonda de medição de nível contínua possui uma saída analógica de 4–20 mA proporcional ao nível. Tal ação se faz necessária devido à posição do tanque (imediatamente abaixo do tubo de destilação) que interfere na estabilidade do sistema. Um nível mais elevado implica em maior pressão de vapor na base e consequente maior facilidade de separação.

### 3.2.1.4 Aquisição de dados

A unidade possui um sistema para aquisição cujos dados de temperatura do processo de destilação são enviados a um programa (*LoggerNet 3.4.1*) para aquisição. Os sinais são captados por um sistema de aquisição de dados da *Campbell Scientific* (modelo CR1000, combinado com multiplexador AM25T) que envia para o computador para posterior tratamento dos dados.

Para o tratamento dos dados e melhor visualização durante os experimentos foi desenvolvido um programa utilizando o *software Labview®*. A aquisição de dados de pressão e nível é realizada por meio de *Data Loggers*, marca Novus. Na Figura 3.4 é possível visualizar a interface do programa que realiza a coleta e aquisição dos dados.

Figura 3.4 – Interface do sistema de aquisição de dados.

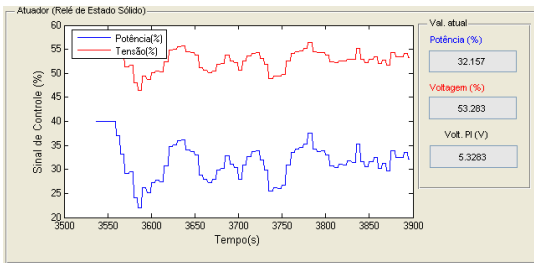


Fonte: desenvolvido pelo autor.

### 3.2.1.5 Controle da temperatura do evaporador

O aquecimento do fluido trocador de calor presente no evaporador é realizado através de duas resistências de 1200 W instaladas em paralelo. O controle da temperatura é realizado por um relé de estado sólido com acionamento de sinal de controle de 4–20 mA, AFC01 da marca Contemp, oriundo de uma placa de controle DT9812 da marca Data Translation®. Para a aquisição, determinação de *set-point* e monitoramento do sistema foi desenvolvido um programa utilizando o *software* comercial MATLAB®, licenciado pela Mathworks. Na Figura 3.5 é apresentada a interface do MATLAB® com destaque para a atuação do relé no controle da temperatura do evaporador.

Figura 3.5 – Destaque para atuação do relé no sistema de controle desenvolvido em MATLAB®.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

### 3.2.2 Condições operacionais

As condições de operação foram determinadas seguindo alguns dados conhecidos, fornecidos por uma empresa da área petroquímica, da corrente de TEG rico em água oriundo das unidades de absorção e das condições de operação da coluna.

Optou-se em operar a coluna isotermicamente devido à limitação de pressão. A inclusão de gás não condensável com o objetivo de criar um perfil de temperatura no termossifão acarreta em um incremento mais acentuado na pressão limitando a operação a temperaturas mais elevadas e neste caso, necessárias.

Já as temperaturas do fluido de transferência foram determinadas entre o início da separação dos componentes e a maior temperatura admissível na câmara de vapor devido à limitação de pressão de operação

de 10 bar. Na Tabela 3.1 são apresentadas as condições operacionais empregadas experimentalmente.

Tabela 3.1 – Condições operacionais

Variável	Condições
Vazão de Alimentação (L.h <sup>-1</sup> )	13; 15; 17
Temperatura de Alimentação (°C)	100
Temperatura no Evaporador (°C)	165; 170; 175; 180

Fonte: desenvolvido pelo autor.

A temperatura de alimentação por sua vez foi definida através da temperatura de ebulição do componente mais volátil garantindo que a corrente de entrada estivesse completamente em estado líquido.

### 3.2.3 Procedimento de partida

Conforme já citado, foram realizados experimentos com a câmara operando isotermicamente. As etapas empregadas durante o procedimento de partida estão descritas a baixo:

- i. Aquecimento da alimentação: aumento gradual da temperatura de alimentação realizado pelo banho termocriostático até o valor de 100 °C. Nesta fase, a vazão de alimentação é mantida em aproximadamente 20 L.h<sup>-1</sup>;
- ii. Aquecimento da câmara de vapor: realizado através do controle da temperatura em malha fechada. Após inserir o *set point* desejado se dá início ao aquecimento da câmara de vapor;
- iii. Estabelecimento da vazão de operação: com os níveis dos tanques de mistura e pulmão ajustados e com a temperatura de alimentação estável em 100 °C, a vazão de alimentação é ajustada para o valor desejado;
- iv. Estado estacionário: observado experimentalmente quando vazão e temperatura da corrente de destilado permanecem constantes.
- v. Coleta: realiza-se a coleta da amostra de base e topo a cada 30 minutos juntamente com a medição de vazão para ambas as correntes.
- vi. Parada: após um determinado período, devido a operação em ciclo fechado e retiradas de amostra do sistema apresenta

uma composição de alimentação variável sendo necessário a parada do processo e ajuste desta corrente.

### 3.2.4 Análise de composição

#### 3.2.4.1 Método Karl Fisher

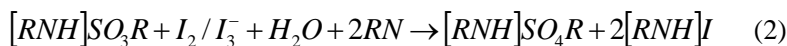
A titulação Karl Fischer (KF) é indicada voltametricamente ou amperometricamente pela polarização de um eletrodo de platina duplo. O ponto final é reconhecido por uma forte redução da resistência da solução, causado por um pequeno excesso de moléculas de iodo.

A determinação da quantidade de água de acordo com o método Karl Fischer baseia-se em uma reação redox em que dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) é oxidado por iodo ( $I_2$ ) na presença de água. A água é determinada como um parceiro da reação estequiométrica (GRÜNKE, 2003).

A reação principal pode ser descrita através de um mecanismo de duas etapas. Na primeira etapa, sulfito de alquila é formado ao dissolver dióxido de enxofre em álcool como mostrado na Equação (1) (SCHOLZ, 1984).



Na segunda etapa, sulfito de alquila é oxidado por iodo envolvendo água na reação conforme Equação (2) (SCHOLZ, 1984).



#### 3.2.4.2 Procedimento analítico

Inicialmente adiciona-se uma massa conhecida de água quimicamente pura em metanol e titula-se com solução Karl Fischer determinando, assim, o fator de correção através da Equação (3):

$$F = \frac{m \times 1000}{V} \quad (3)$$

onde  $F$  = fator de correção;  $m$  = massa de amostra (g) e  $V$  = volume de solução Karl Fisher consumida (mL). Posteriormente executa-se o mesmo procedimento para as amostras coletadas na base da coluna e calcula-se a quantidade de água presente em trietilenoglicol através da Equação (4):



$$\% \text{ de } \acute{a}\text{gua} = \frac{V \times F}{10 \times m} \quad (4)$$

### 3.3 UNIDADE SIMULADA

#### 3.3.1 Unidade piloto

A unidade piloto de destilação está instalada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Esta possui como diferencial a possibilidade de inserção direta de calor nos pratos, permitindo assim, a aplicação de estratégias de controle com ação distribuída. A mesma foi construída em 13 módulos de aço inox 304 com 0,15 m de altura e 0,20 m de diâmetro. Os pratos são perfurados (diâmetro de 0,006 m, com passo triangular) e possuem uma resistência de 3,5 kW cada. Os valores de comprimento e altura do vertedouro são de 0,10 m e 0,03 m, respectivamente. Está unidade foi implementada em ambiente computacional usando o *software* comercial Aspen HYSYS®.

Figura 3.6 – Imagem da unidade de destilação com sistema de controle distribuído utilizada nas simulações.



Fonte: Marangoni (2005).

### 3.3.1.1 Implementação e desenvolvimento do modelo em ambiente computacional

O Aspen HYSYS® é um *software* que combina uma estratégia modular com um algoritmo de solução não sequencial. O simulador disponibiliza uma vasta diversidade de operações unitárias, pacotes termodinâmicos e componentes químicos, permitindo o dimensionamento de equipamentos e a estruturação, inclusive, de malhas de controle (CASTRO; SANT'ANNA; ANDRÉ, 2012).

As operações unitárias são modulares, utilizam modelos rigorosos e são combinadas com um algoritmo de solução não-sequencial. Neste algoritmo as informações são processadas e os resultados de alguns cálculos são automaticamente propagados no fluxograma para frente e para trás (BRAVO, 2005).

Em seu estudo Oliveira (2013) realizou a simulação da unidade piloto de destilação com aquecimento distribuído operando em modelo estático e dinâmico utilizando o *software* comercial Aspen HYSYS® validando a mesma para a mistura etanol-água. As especificações empregadas por este autor e reproduzidas neste trabalho estão descritas na Tabela 3.2. Por se tratarem de especificações da unidade que está corretamente representada no ambiente computacional, tais valores foram empregados nas simulações desenvolvidas neste trabalho.

Tabela 3.2 – Especificações empregadas na simulação.

Variável	Condições
Número de estágios	13
Tipo do prato	Perfurado
Diâmetro da coluna (m)	0,2
Distância entre os pratos (m)	0,15
Prato de alimentação	5
Tipo de condensador	Total
Volume do refeedor (m <sup>3</sup> )	$5 \times 10^{-6}$
Volume do condensador (m <sup>3</sup> )	$1,5 \times 10^{-3}$

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Para a planta em análise, Oliveira (2013) determinou que entre o prato 1 e 6 a eficiência é de 20 % e 30 % entre os pratos 7 e 13. Já para as extremidades a eficiência utilizada foi de 100 %.

Em relação ao modelo termodinâmico utilizado, o trabalho de Mostafazadeh, Rahimpour e Shariati (2009) determinou que o modelo

termodinâmico UNIQUAC possui uma boa correlação quando comparado com dados experimentais para a mistura em estudo.

Ainda de acordo com Oliveira (2013) devido a características do software, nas simulações o prato de alimentação precisa ser fixado como o 5º estágio para apresentar a mesma resposta da alimentação real da planta que ocorre no 4º prato. Na Tabela 3.3 estão descritas as características da corrente de alimentação da coluna de destilação com aquecimento distribuído utilizadas para a simulação da desidratação de TEG.

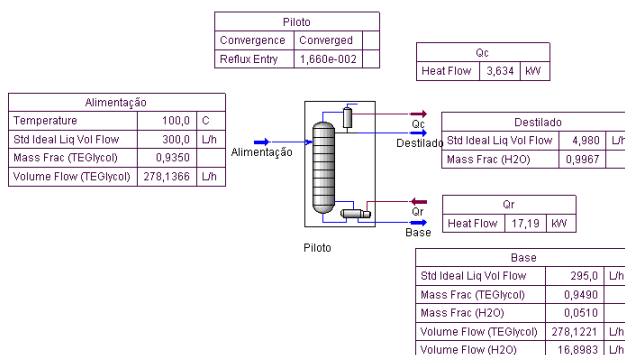
Tabela 3.3 – Caracterização da corrente de alimentação.

Variável	Condições
Vazão de alimentação (L.h <sup>-1</sup> )	300
Temperatura (°C)	100
Composição de TEG (m/m)	0,935

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Na Figura 3.7 pode-se observar a ferramenta do Aspen HYSYS® de construção primária para instalação de fluidos e operações (PFD) com algumas especificações e resultados das correntes de entrada e saída do sistema.

Figura 3.7 – Visualização do PFD no Aspen HYSYS®.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Os graus de liberdade usados em cada simulação tiveram origem experimental. Foram fixadas a composição mássica de base e a temperatura de topo da coluna de filme descendente para a corrente de fundo e condensador, respectivamente.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são inicialmente mostrados os resultados obtidos na coluna de destilação assistida por termossifão bifásico. Em seguida é feita uma comparação entre os resultados obtidos na separação da mistura na coluna de destilação com aquecimento distribuído e a coluna experimental.

Finalmente, as duas unidades são avaliadas comparativamente com enfoque na análise dimensional e energética para a separação da mistura empregada nesta dissertação.

### 4.2 RESULTADOS DE SEPARAÇÃO

Diferentes valores de vazão de alimentação e temperatura do evaporador foram testados. Estas variáveis foram estudadas visando-se determinar a condição experimental que favoreça a qualidade do TEG. A partir desta separação, as especificações da coluna simulada foram determinadas e uma comparação entre as duas unidades foi realizada.

A média dos resultados obtidos experimentalmente são apresentados na Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 para  $13 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $15 \text{ L.h}^{-1}$  e  $17 \text{ L.h}^{-1}$  na corrente de alimentação, respectivamente. Todas as condições e resultados referem-se ao estado estacionário e com a câmara de vapor operando de forma isotérmica. A fração mássica de TEG presente na amostra experimental foi obtida via análise de Karl Fisher. Demais resultados utilizados neste capítulo podem ser encontrados no Apêndice A.

Tabela 4.1 – Resultados experimentais para vazão de  $13 \text{ L.h}^{-1}$  na alimentação.

$T_{\text{evap}}$ (°C)	$Q_{\text{base}}$ ( $\text{L.h}^{-1}$ )	$Q_{\text{topo}}$ ( $\text{L.h}^{-1}$ )	P (bar)	$T_{\text{alim}}$ (°C)	$T_{\text{base}}$ (°C)	$T_{\text{topo}}$ (°C)	Fração TEG <sub>base</sub> (%)
165	13,12	0,06	6,61	99,24	140,77	100,54	93,86
170	13,15	0,07	7,52	98,57	152,07	100,65	94,56
175	12,73	0,31	8,60	99,46	152,37	103,98	94,75
180	12,71	0,34	9,72	99,49	163,12	105,48	96,22

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Tabela 4.2 – Resultados experimentais para vazão de 15 L.h<sup>-1</sup> na alimentação.

T <sub>evap</sub> (°C)	Q <sub>base</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	Q <sub>topo</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	P (bar)	T <sub>alim</sub> (°C)	T <sub>base</sub> (°C)	T <sub>topo</sub> (°C)	Fração TEG <sub>base</sub> (%)
165	14,82	0,21	6,66	99,68	148,82	99,84	94,21
170	15,09	0,21	7,51	100,38	152,15	104,34	94,59
175	15,12	0,39	8,60	100,78	157,27	104,66	95,38
180	14,73	0,60	9,72	99,86	163,53	106,40	96,10

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Tabela 4.3 – Resultados experimentais para vazão de 17 L.h<sup>-1</sup> na alimentação.

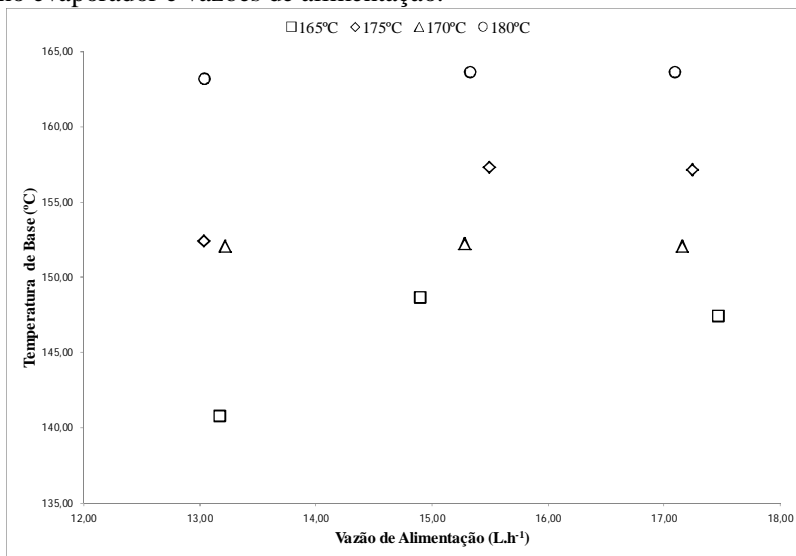
T <sub>evap</sub> (°C)	Q <sub>base</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	Q <sub>topo</sub> (L.h <sup>-1</sup> )	P (bar)	T <sub>alim</sub> (°C)	T <sub>base</sub> (°C)	T <sub>topo</sub> (°C)	Fração TEG <sub>base</sub> (%)
165	17,24	0,24	6,63	99,83	147,40	100,23	94,11
170	16,87	0,29	7,52	98,38	152,07	100,81	94,90
175	16,86	0,38	8,59	99,62	157,09	104,61	95,20
180	16,51	0,59	9,68	99,57	163,56	108,03	95,70

Fonte: desenvolvido pelo autor.

A coluna de destilação por filme descendente é assistida por um termossifão bifásico que opera em regime fechado. Nota-se que um incremento de temperatura no evaporador resulta em maior vapor no sistema, de volume constante, elevando assim a pressão. Indiretamente, através da condução de calor na parede, o aumento de temperatura no termossifão irá resultar em uma temperatura mais elevada no tubo de destilação. Desta forma, a película é submetida à nova temperatura e maior parte da mistura é evaporada resultando em um enriquecimento da corrente de base no produto mais pesado. Nota-se também um incremento na temperatura de topo, resultado do arraste de produto mais pesado pela corrente de vapor.

Como exposto, o aumento da temperatura no evaporador acarreta em um incremento na temperatura da base. O perfil de temperatura na base para diferentes vazões de alimentação e temperaturas no evaporador é exposto na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Perfil de temperatura na base para diferentes temperaturas no evaporador e vazões de alimentação.

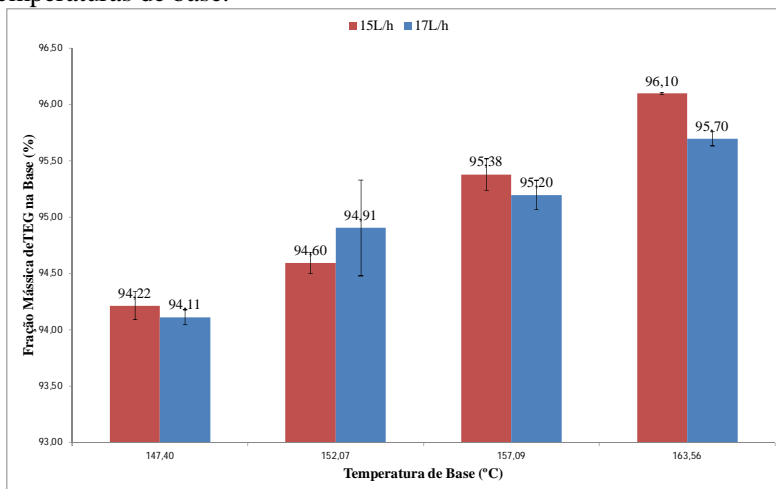


Fonte: desenvolvido pelo autor.

Pode-se observar que para a vazão de 13 L.h<sup>-1</sup> a temperatura de base apresentou uma tendência semelhante as demais. Porém, para as temperaturas no evaporador de 165 °C e 175 °C a temperatura é visivelmente menor, 7,34 °C para o primeiro caso e 4,81 °C para o segundo. Isto pode ter ocorrido devido a pontos secos e consequente quebra da película. Desta forma a temperatura medida na base refere-se apenas a condução de calor através do termopar.

Como a separação é diretamente proporcional a temperatura da base, os resultados seguintes serão mostrados apenas as vazões de alimentação de 15 L.h<sup>-1</sup> e 17 L.h<sup>-1</sup>. Os dados de composição de TEG na base para as diferentes temperaturas de base são apresentadas na Figura 4.2. É importante ressaltar que por ter ponto de ebulição maior que a água, o TEG (produto de interesse) é retirado na base da unidade.

Figura 4.2 – Quantidade de TEG na base em massa para diferentes temperaturas de base.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

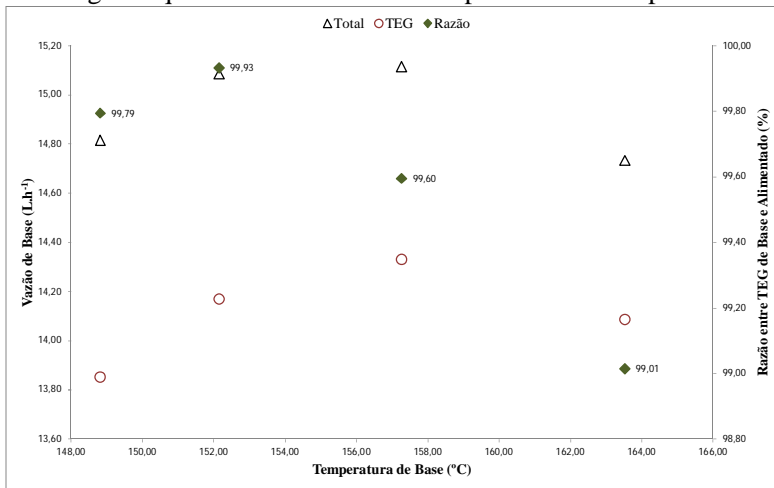
Como esperado, percebe-se que maior quantidade de TEG na corrente de fundo da coluna é obtida conforme a temperatura de base é elevada, independente do valor de vazão empregado. Este fato é decorrente de uma maior evaporação de água que entra em ebulição a 100 °C enquanto o trietilenoglicol apresenta uma temperatura de ebulição de 288 °C. Com condições térmicas maiores na câmara de vapor, a temperatura da base é maior e por consequência, maior quantidade de água foi evaporada e retirada no destilado, permitindo melhor qualidade do TEG na base.

De maneira geral melhores resultados de composição foram obtidos para vazão de alimentação de 15 L.h<sup>-1</sup>, sendo a melhor composição de 96,10 % para a temperatura no evaporador de 180 °C. Apenas para a temperatura de 170 °C a vazão de alimentação de 17 L.h<sup>-1</sup> apresentou pureza 0,32 % superior a vazão de 15 L.h<sup>-1</sup>. Apesar de haver uma oscilação entre qual das condições de alimentação apresenta uma pureza mais elevada de TEG na corrente de base, a mesma é pequena e pode estar associada a fatores como pequenas variações na vazão de alimentação e erros analíticos associados. Para avaliar qual condição de vazão pode ser considerada mais favorável, foi avaliada a relação entre a quantidade em massa de fluido total e trietilenoglicol que deixa a coluna na base pela alimentada apresentados na Figura 4.3 para 15 L.h<sup>-1</sup> e na



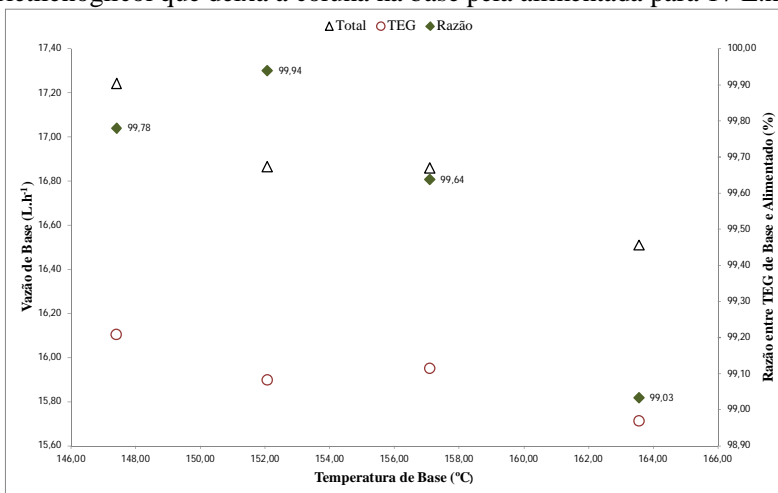
Figura 4.4 para  $17 \text{ L.h}^{-1}$ . Desta forma, buscou-se a melhor relação de produção.

Figura 4.3 – Relação entre a quantidade em massa de fluido total e trietilenoglicol que deixa a coluna na base pela alimentada para  $15 \text{ L.h}^{-1}$ .



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura 4.4 – Relação entre a quantidade em massa de fluido total e trietilenoglicol que deixa a coluna na base pela alimentada para  $17 \text{ L.h}^{-1}$ .



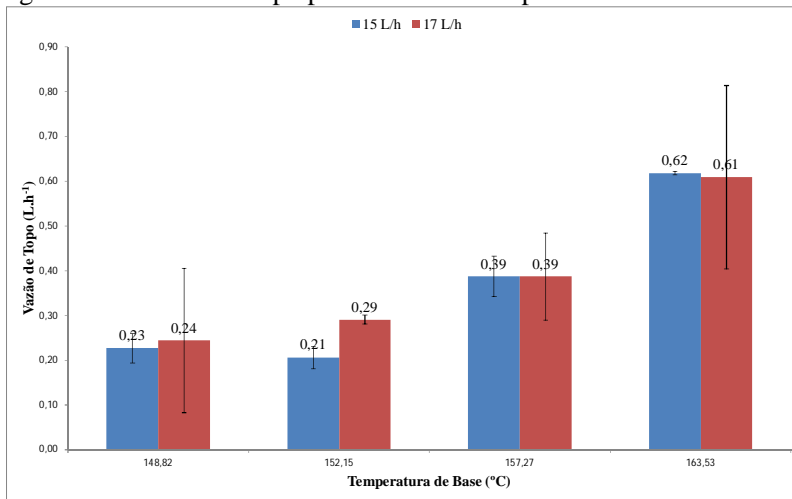
Fonte: desenvolvido pelo autor.

Para os dois casos o aumento de temperatura contribuiu para a pureza da corrente de base. No entanto, resultou também em uma menor vazão total e de TEG nesta saída do processo. A melhor relação (99,79 %) foi obtida para temperatura de base de 163,53 °C e vazão de alimentação de 15 L.h<sup>-1</sup>. Entretanto, uma média das duas vazões de alimentação mostraram um resultado 0,02 % superior para a vazão de 17 L.h<sup>-1</sup>.

Este fato pode estar relacionado ao maior tempo de residência hidráulico para a vazão de 15 L.h<sup>-1</sup> (1,90 s), maior que para a vazão de 17 L.h<sup>-1</sup> (1,60 s) (PARISOTTO 2013). Desta forma o fluido, na forma de película, permanece em contato durante um maior tempo com a parede de troca térmica resultando em um aumento na evaporação da mistura. Com isso, existe o enriquecimento do TEG na base da coluna.

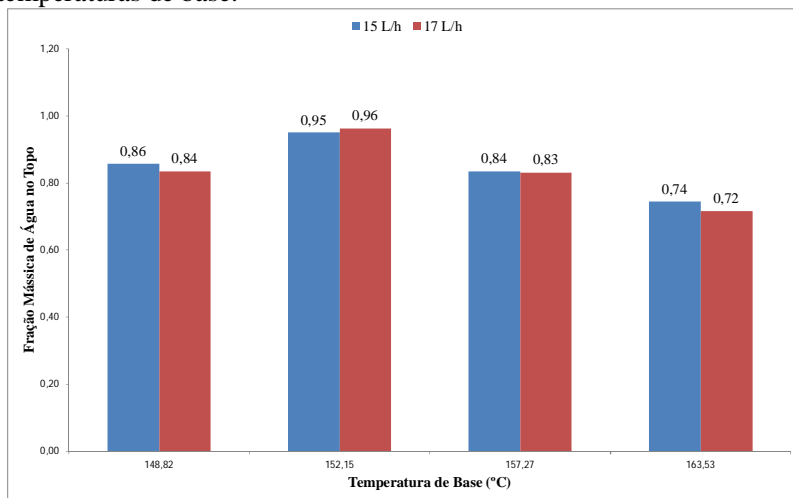
Outra metodologia adotada para mensurar a eficiência de separação consistiu na avaliação da vazão e da composição da corrente de topo da coluna. Como a água consiste no produto de topo, se esta corrente é enriquecida neste componente, maior pureza de TEG será observada na base do equipamento. Os valores de vazão foram obtidos experimentalmente e são apresentados na Figura 4.5, já a composição da corrente foi obtida através do balanço material global do sistema sendo mostrada na Figura 4.6.

Figura 4.5 – Vazão de topo para diferentes temperaturas de base.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Figura 4.6 – Fração mássica de água no topo em massa para diferentes temperaturas de base.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

De acordo com Parisotto (2013) o incremento da temperatura de base com a câmara de vapor operando isotermicamente na separação da mistura água-etanol resulta em uma diminuição da vazão e composição do produto mais leve no topo. Como pode ser observado na Figura 4.3, para a mistura trietilenoglicol-água, como esperado, uma maior vazão de topo é obtida quando a mistura é submetida a temperaturas mais elevadas na base. Já a Figura 4.4 corrobora os resultados do estudo de Parisotto (2013), apresentando menor qualidade do produto mais leve no topo conforme a temperatura de operação é alterada positivamente.

A exceção encontrada na temperatura de base média de 152,15 °C, 170 °C para o evaporador, é resultado de uma maior pressão de vapor quando comparada a temperatura de base média de 148,82 °C sendo então, a condição que apresenta melhor composição e topo.

Desta forma, ao avaliar a corrente de topo é necessário analisar qual condição é mais apropriada, pureza mais elevada ou maior vazão. Indiretamente, haja vista que a corrente de base é o produto neste caso, percebe-se que a melhor condição de operação é com maior temperatura de base (163,56 °C) e conseqüente maior vazão de topo (0,59 L.h<sup>-1</sup>).

Por apresentarem uma eficiência de separação semelhante quando avaliado o produto de interesse, optou-se por avaliar comparativamente a coluna de destilação por filme descendente com a coluna convencional na

vazão de  $17 \text{ L.h}^{-1}$ , a qual possui uma razão do produto de interesse na corrente de base pela corrente de alimentação ligeiramente superior a alimentação de  $15 \text{ L.h}^{-1}$ .

#### 4.3 COMPARAÇÃO ENTRE A UNIDADE SIMULADA E EXPERIMENTAL

Conforme já descrito, a unidade fracionada, aqui denominada convencional de destilação, foi avaliada de forma simulada. Para ambas as tecnologias (convencional e película) serem analisadas sob as mesmas condições de separação foram fixados como graus de liberdade para a simulação da coluna convencional a fração mássica de TEG na base e a temperatura de topo da coluna de filme descendente na corrente de fundo e condensador, respectivamente. Os valores adotados para cada simulação realizada são mostrados na Tabela 4.4. Quatro condições diferentes foram estudadas, que correspondem aos experimentos onde a temperatura do evaporador foi variada com vazão de alimentação igual a  $17 \text{ L.h}^{-1}$ . Assim, no caso simulado, foram respeitadas as características operacionais da unidade como vazão de alimentação ( $300 \text{ L.h}^{-1}$ ) e as construtivas (indicadas no Capítulo de Material e Métodos), mantendo-se a mesma separação. Desta forma, foi possível avaliar o processo de recuperação do TEG do ponto de vista convencional, porém com volumes de produção maiores do que com a unidade por película.

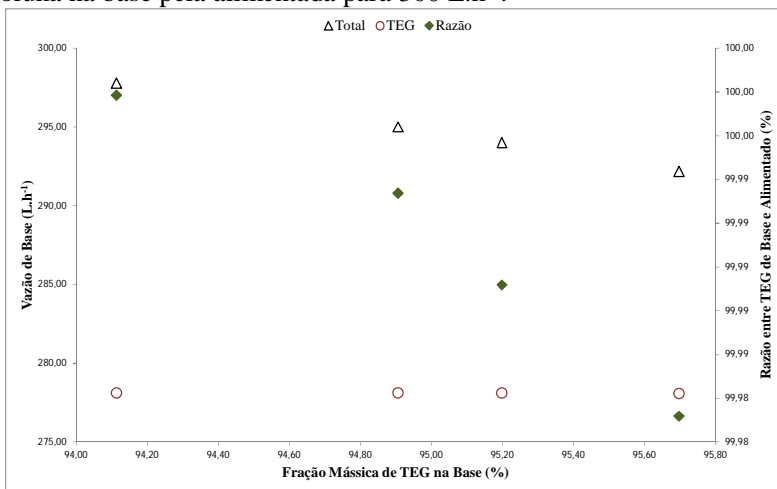
Tabela 4.4 – Graus de liberdade utilizados em cada simulação.

Fração mássica de TEG na Base (%)	$T_{\text{topo}} (\text{°C})$
94,11	100,23
94,90	100,81
95,20	104,61
95,70	108,03

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Conforme já citado, no processo de desidratação de trietilenoglicol, a corrente de interesse corresponde a de fundo uma vez que este componente apresenta temperatura de ebulição superior a da água. A vazão total e de trietilenoglicol que deixa a cauda da coluna é apresentada na Figura 4.7 para a unidade convencional.

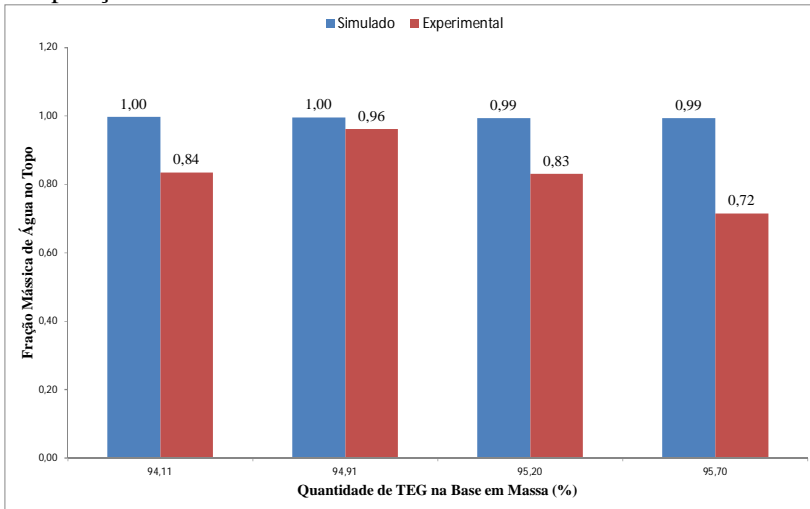
Figura 4.7 – Relação entre a quantidade em massa de fluido que deixa a coluna na base pela alimentada para 300 L.h<sup>-1</sup>.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Pode-se notar que a quantidade de TEG que deixa a base da coluna permanece praticamente constante apesar do aumento da fração mássica de TEG. No entanto, observa-se uma diminuição na vazão total de base. Este fato sugere que uma maior quantidade de água está ascendendo à coluna e saindo na parte superior da mesma. Na Figura 4.8 observa-se a variação da composição de topo para entre a coluna convencional e a coluna de filme descendente.

Figura 4.8 – Fração mássica de água no topo para diferentes composições de base.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

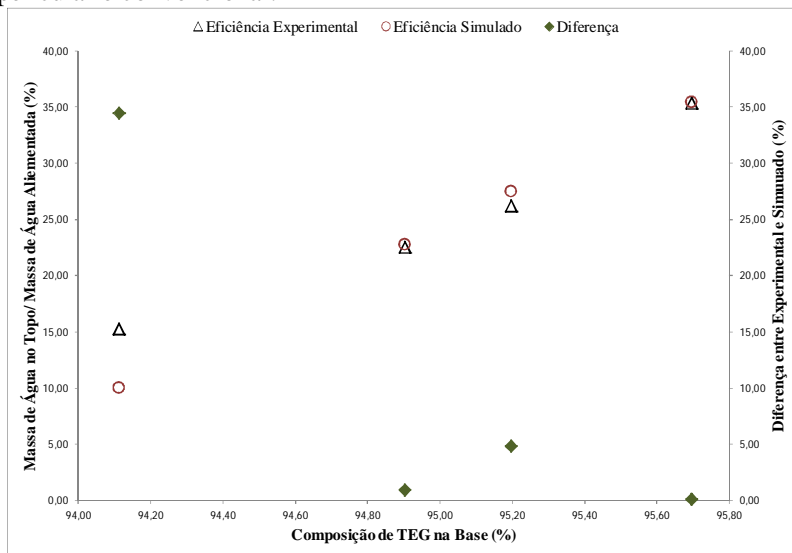
A fração mássica de água no topo é superior para a coluna convencional em todos os casos. Parisotto (2013) atribui o menor enriquecimento da corrente de topo à operação da câmara isotérmica. Este modo de operação não separa com eficiência os componentes devido à razão de refluxo interno ser menor quando comparada à operação com perfil de temperatura. Este resultado é esperado devido a maior dimensão da coluna convencional que provoca um maior contato líquido-vapor e favorece os fenômenos de transferência de energia e massa.

Uma análise simples entre as unidades de destilação apresenta valores entre 40 % para o caso onde a fração mássica de água no topo é 84 %, correspondendo ao 8º prato na coluna convencional e 58 % para o teste onde a fração mássica de água no topo é 96 % correspondendo ao 13º prato na coluna convencional. Parissotto (2013) obteve uma redução de 49 % na dimensão operando uma unidade de destilação por filme descendente de vidro com a mistura etanol-água comparativamente a mesma coluna convencional.

Uma coluna de destilação caracteriza-se pelo enriquecimento do produto de topo. Porém, é desejável que a vazão de topo seja suficiente para que a vazão do líquido de interesse no topo seja a maior possível. Desta forma, a eficiência de separação dos processos foi avaliada através da razão de água retirada no topo da coluna por água alimentada, já que

os processos apresentam capacidade de produção diferentes e é apresentada na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Comparação entre a eficiência de separação da coluna pelicular e convencional.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

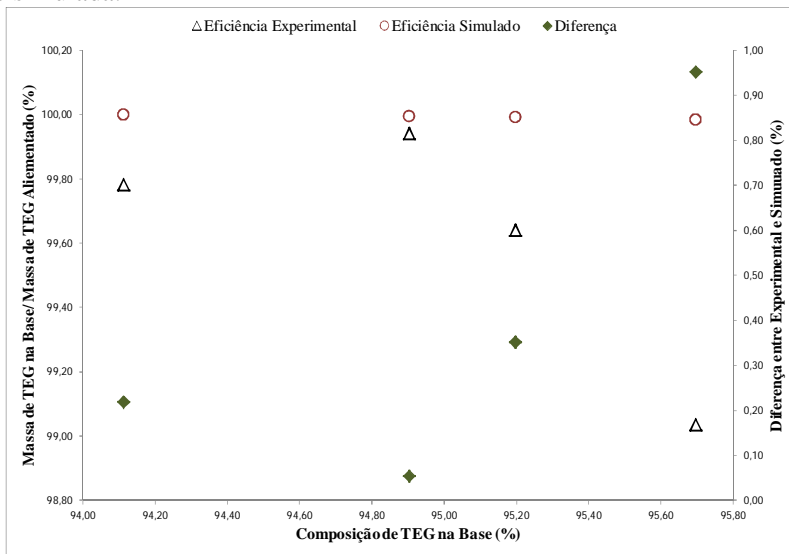
É importante considerar a questão do refluxo entre as duas unidades. Na destilação com película não há refluxo externo e a condição de operação da câmara de vapor determina o refluxo interno. Em uma coluna convencional, o refluxo externo é introduzido no interior da unidade, contribuindo para a corrente de líquido que migra para os pratos inferiores da mesma. De acordo com Parisotto (2013), uma coluna de filme descendente com a câmara de vapor isotérmica aproxima-se de um evaporador devido à limitação de refluxo interno na película da mistura. Já a coluna de destilação convencional apresenta refluxo externo. Porém no caso simulado, devido à baixa razão de refluxo, 0,02335 em média, a mesma também pode ser avaliada nas mesmas condições que a destilação por película.

Como esperado pode-se reparar uma tendência à maior retirada na corrente de topo em relação ao aumento na temperatura de base. Valores mais altos de temperatura na base promovem maior vaporização dos componentes nesta região da coluna, favorecendo a fase vapor. Com isso, maior quantidade em massa é obtida no destilado. Também observa-se

uma maior eficiência na retirada de água do topo por parte da coluna convencional, principalmente devido a maior pureza desta corrente em relação a uma coluna pelicular, conforme apresentado na Figura 4.8.

Outra análise comparativa realizada refere-se a razão entre TEG de base por TEG alimentado à coluna, conforme apresentado na Figura 4.10. Desta forma é possível verificar a eficiência na desidratação da corrente de interesse para os dois métodos. Esta análise é necessária para posterior comparação entre as unidades que apresentam cargas de alimentação distintas.

Figura 4.10 – Comparação entre as razões de TEG na base experimental e simulada.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

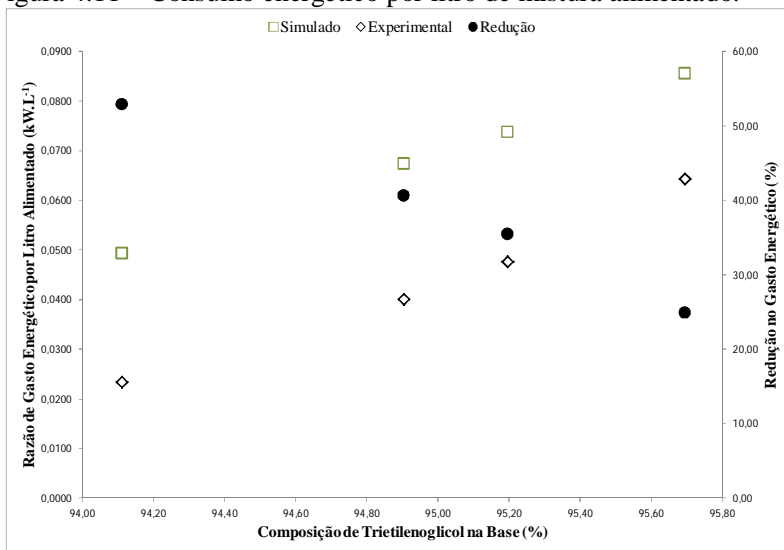
Observa-se que a coluna convencional novamente apresenta uma melhor separação. No entanto, a diferença média entre as duas é relativamente pequena 0,39 % e não superior a 0,95 %. Nota-se que as colunas apresentam valores próximos quando avaliadas sobre o ponto de vista da corrente de interesse. Este fato é importante para que se possa comparar as duas tecnologias em relação ao consumo energético.

Para a realização de uma análise energética, em cada sistema proposto foi avaliado a relação entre o consumo energético total da vazão de alimentação. O consumo energético da coluna convencional foi obtido através do *software* computacional Aspen HYSYS®.



Para a unidade operando com película, os valores de fornecimento de energia para o evaporador através das resistências foram adquiridos por meio do relé de estado sólido em um intervalo de tempo de 5 segundos. Para o condensador da unidade pelicular foram realizadas novas simulações computacionais para mensurar a quantidade de energia despendida nesta etapa. O consumo de energia por litro alimentado para cada um dos sistemas e a diferença entre ambos é apresentado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Consumo energético por litro de mistura alimentado.



Fonte: desenvolvido pelo autor.

Uma redução média de 38,43 % pode ser observado para o sistema de destilação por filme descendente, sendo este altamente vantajoso no âmbito energético em relação a coluna convencional. Tal fato deve-se, principalmente, a distribuição do fornecimento de energia ao longo de toda a área de destilação e não somente nas extremidades do equipamento.

Fato esse, associado a menor degradação energética ao longo do tubo de destilação quando a energia é disponibilizada de maneira infinitesimal ao sistema. De acordo com Fonyo (1974) este tipo de configuração diminui a entropia do sistema favorecendo a exergia do mesmo. Desta forma, o sistema de aquecimento por termosifão bifásico apresenta uma melhor exergia para fornecer ao equipamento de separação se comparado a refeedor presente nas colunas adiabáticas.

Adicionalmente, são duas tecnologias que se diferem no que tange ao fornecimento de energia. Enquanto a coluna convencional fornece calor apenas na extremidade inferior, a coluna pelicular apresenta uma distribuição uniforme da temperatura ao longo de todo o tubo de destilação.

## CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a coluna de destilação por filme descendente assistida por termossifão bifásico é eficiente na separação da mistura trietilenoglicol-água. Observou-se que o aumento da temperatura de base eleva a vazão de topo e auxilia na remoção de água da corrente de base, no entanto, resulta em um produto de topo com maior presença de trietilenoglicol.

Desta forma, o melhor resultado encontrado visando vazão de TEG para a corrente de fundo (99,94 % do alimentado) foi vazão de alimentação de  $17 \text{ L.h}^{-1}$  e temperatura de base de  $152,07 \text{ }^\circ\text{C}$ , decorrente de uma temperatura de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  no evaporador. Para maior fração de TEG na corrente de fundo (96,10 %) a vazão de alimentação igual a  $15 \text{ L.h}^{-1}$  e temperatura de base de  $163,53 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentou o melhor resultado. Buscando vazão de topo mais elevada, a melhor condição corresponde a vazão de  $17 \text{ L.h}^{-1}$  e temperatura na base de  $163,56 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já para uma maior pureza de água no topo a condição de vazão de alimentação de  $17 \text{ L.h}^{-1}$  e temperatura de base de  $152,07 \text{ }^\circ\text{C}$  foi mais vantajosa.

Analisando a separação das duas colunas estudadas, verificou-se um rendimento superior para a coluna convencional em ambas as correntes de saída. A pureza de topo da coluna convencional obtida foi, em média, 97,63 % superior quando analisada comparativamente a coluna de destilação por filme descendente. No entanto, fazendo um estudo da composição estágio a estágio da coluna convencional, uma redução média de 49 % do tamanho foi obtida.

Devido aos graus de liberdade adotados, as colunas apresentaram a mesma composição de base, porém uma maior presença de TEG foi encontrada na vazão de base da destilação convencional. O estudo energético foi feito em relação à razão de alimentação e apresentou uma redução de 38,40 % do consumo para a coluna de filme descendente assistida por tubos de calor.

De forma geral, pode-se concluir que a coluna de filme descendente apresentou boa separação do produto de interesse aliada a dimensões compactas e redução no consumo energético. Pode ser considerada uma alternativa em substituição aos processos convencionais de recuperação de TEG em unidades de beneficiamento de gás, com as vantagens de ter dimensões reduzidas e operação energética eficiente.

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- i. Realizar a separação da mistura trietilenoglicol-água com a câmara de vapor operando com perfil de temperatura;
- ii. Analisar a presença de contaminantes na mistura antes e após o processo de destilação assistida por termossifão bifásico, oriundos da torre de absorção;
- iii. Construir simulações mais rigorosas, considerando a presença de contaminantes, e avaliar a interferência dos mesmos;
- iv. Examinar o emprego de demais unidades intensificadas (HIDiC) para a separação da mistura estudada;
- v. Avaliar a relação entre o aumento da produção e a eficiência de separação e energética para a unidade pelicular.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **O Gás Natural Liquefeito no Brasil – Experiência da ANP na implantação dos projetos de importação de GNL.** Rio de Janeiro, n 4, p. 76, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Anuário Estatístico 2013.** Brasília, 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=66833>>. Acesso em: 22 agosto 2013.

ASO, K. *et al.* **Heat Integrated Distillation Column.** U S Patent 5.873.047, 1998.

BATISTELLA, C. B. **Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos da Química Fina.** 1999. p. 201. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Campinas, UNICAMP, 1999.

BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. **Rigorous Modeling and Simulation of Molecular Distillations: Development of a Simulator under Conditions Non Ideality of the Vapor Phase.** Computers e Chemical Engineering, v. 24, p. 1309-1315, 2000.

BRAVO, C. O. A. **Desenvolvimento de um Simulador e Controle Preditivo de uma Coluna de Destilação Piloto.** 2005. p. 110. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy.** London, UK, p. 46, 2013.

CARNELLI, L. *et al.* **Experimental activity of distillation, thermodynamic model and simulation for performance analysis of a glycol reclaiming unit.** Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 10, p. 89–98, jan. 2013.

CASTRO, G. V. M. de; SANT'ANNA, H. R.; ANDRÉ P. G. F. **Simulação e Análise de Perda de Trietilenoglicol ( TEG ) em**

**Unidade de Desidratação de Gás Natural Off-Shore.** 2012. p. 82. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

CVENGROS, J.; LUTISAN, J.; MICOV, M. **Feed Temperature Influence on the Efficiency of a Molecular Evaporator.** Chemical Engineering Journal, v. 78, p. 61-67, 2000.

DARWISH, N. A.; HILAL, N. **Sensitivity analysis and faults diagnosis using artificial neural networks in natural gas TEG-dehydration plants.** Chemical Engineering Journal, v. 137, n. 2, p. 189–197, 1 abr. 2008.

DEJANOVIĆ, I.; MATIJAŠEVIĆ, L.; OLUJIĆ, Ž. **Dividing wall column - A breakthrough towards sustainable distilling.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 49, n. 6, p. 559–580, junho 2010.

DE KOEIJER, G.; KJELSTRUP, S. **Minimizing Entropy Production Rate in Binary Tray Distillation.** Int. J. Applied Thermodynamics, v. 3, n. 3, p. 105-110, 2000.

DE RIJKE, A. **Development of a Concentric Internally Heat Integrated Distillation Column (HIDiC).** 2007. p. 194. Thesis (Doctorate in Chemical Engineering) - Delft University of Technology, Delft, 2007.

ERCIYES, A.T. *et al.* **Vaporization of Binary Liquid Mixtures from Surface at Reduced Pressure.** I.CHEM.E, v.1, p. A359-A371, 1987.

FARAG, H. A. A. *et al.* **Natural gas dehydration by desiccant materials.** Alexandria Engineering Journal, v. 50, n. 4, p. 431–439, dezembro 2011.

FONYO Z. **Thermodynamic analysis of rectification I. Reversible model of rectification.** Int Chem Eng; v. 14, n. 1, p. 18–27, 1974.

GANDHIDASAN, P. **Parametric Analysis of Natural Gas Dehydration by a Triethylene Glycol Solution.** Energy Sources, v. 25, n. 3, p. 189–201, março 2003.

FUJITA, I.; HIHARA, E. **Heat and mass transfer coefficients of falling-film absorption process.** *International Journal of Heat and Mass Transfer.* v. 13, p. 2779-2786, 2005.

GANDHIDASAN, P.; AL-FARAYEDHI, A. A.; AL-MUBARAK, A. **Dehydration of natural gas using solid desiccants.** *Energy,* v. 26, p. 855–868, 2001.

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M.; PIEMONTE, V. **Natural Gas Dehydration: A Triethylene Glycol-Water System Analysis.** *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects,* v. 32, n. 20, p. 1861–1868, 13 agosto 2010.

GLENCHUR, T.; GOVIND, R. **Study on a continuous Heat Integrated Distillation Column.** *Separation Science and Technology,* v. 22, p. 2323-2338, 1987.

GOVIND, R. **Distillation column and process.** U S Patent 4.615.770, 1986.

GOVIND, R. **Dual Distillation Columns.** U S Patent 4.681.661, 1987.

GRÜNKE, S. **The influence of conductivity on the Karl Fischer titration.** *Food Chemistry,* v. 82, n. 1, p. 99–105, julho 2003.

HAGHIGHI, M.; HAWBOLDT, K. A.; ABDI, M. A. **Natural Gas Dehydration Using Supersonic Separators with a Novel Design.** In: *Offshore Technology Conference. Anais of Proceedings of 2013 Offshore Technology Conference,* p. 12, maio 2013.

HASELDEN, G. G. **Distillation processes and apparatus.** U S Patent 4.025.398, 1977.

HORIUCHI, K. *et al.* **Energy-Saving Characteristics of Heat Integrated Distillation Column Technology Applied to Multi-Component Petroleum Distillation.** *Chemical Engineering,* n. 152, p. 172–180, 2006.

HUMPHREY, J. L.; SIEBERT, A. F. **Separation technologies: An opportunity for energy savings.** *Chen Eng. Prog.,* v. 88, p. 32–41, 1992.

JANA, A. K. **Heat integrated distillation operation.** Applied Energy, v. 87, n. 5, p. 1477–1494, maio 2010.

KHACHONBUN, P. **Membrane Based Triethylene Glycol Separation and Recovery from Gas Separation Plant Wastewater.** 2013. p. 79. Thesis (Master of Engineering in Environment Engineering and Management) - School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, Thailand, 2013.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. In: Gas Purification: **Absorption of Water Vapor by Dehydrating Solutions.** 1997, v. 5, p. 946-1021.

LIN, H. *et al.* **Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes.** Journal of Membrane Science, v. 413-414, p. 70–81, setembro 2012.

LIN, H. *et al.* **Dehydration of natural gas using membranes. Part II: Sweep/countercurrent design and field test.** Journal of Membrane Science, v. 432, p. 106–114, abril 2013.

LINAS TECHNOLOGY. **Introduction in Linas distillation technology.** Disponível em: <[http://linas.ru/english/intro\\_e.htm](http://linas.ru/english/intro_e.htm)>. Acesso em 22 agosto 2013.

LIÑAN, L. Z. *et al.* **Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 78, n. 1, p. 78–85, jul. 2011.

MACHADO, P. B. *et al.* **Supersonic separation in onshore natural gas dew point plant.** Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 6, p. 43–49, maio 2012.

MAH, R. S. H. **Performance evaluation of distillation systems.** Proc Found Comput Aided Chem Process Des, v. 2, p. 171–202, 1980.

MARANGONI, C. **Implementação de uma Estratégia de Controle com Ação Distribuída em uma Coluna de Destilação.** 2005. p. 134. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós



Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resenha Energética Brasileira - Exercício de 2010 (Preliminar)**. Brasília, p. 28, 2011.

MOHAMED, A. M. I. **Flow behavior of liquid falling film on a horizontal rotating tube**. Experimental Thermal and Fluid. Science. v. 31, p. 325–332, 2007.

MOKHATAB S., POE W. A., SPEIGH J. G. **Natural gas fundamental**. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing, p. 1–28, 2006.

MOSTAFAZADEH, A. K.; RAHIMPOUR, M. R.; SHARIATI, A. **Vapor–Liquid Equilibria of Water + Triethylene Glycol (TEG) and Water + TEG + Toluene at 85 kPa**. Journal of Chemical e Engineering Data, v. 54, n. 3, p. 876–881, mar. 2009.

NAITO, K. *et al.* **Operation of a bench-scale HIDIc: an experimental study**. Comp. and Chem. Eng., v. 24, p. 495-99, 2000.

NAKAIWA, M. *et al.* **Internally Heat-Integrated Distillation Columns: A Review**. Chemical Engineering Research and Design, v. 81, n. 1, p. 162–177, janeiro 2003.

NETUSIL, M.; DITL, P. **Comparison of three methods for natural gas dehydration**. Journal of Natural Gas Chemistry, v. 20, n. 5, p. 471–476, setembro 2011.

NULL, H. R. **Heat pumps in distillation**. Chem Eng Prog, 73, p. 58–64, 1976.

OLIVEIRA, D. L. de. **Desenvolvimento de um Simulador para o Estudo de Estratégias de Controle em Colunas de Destilação com Aquecimento Distribuído**. 2013. p. 106. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PARISOTTO, I. G. B. **Destilação por Película para Misturas Binárias**. 2013. p. 96. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PIEMONTE, V.; MASCHIETTI, M.; GIRONI, F. **A Triethylene Glycol – Water System: A Study of the TEG Regeneration Processes in Natural Gas Dehydration Plants**. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 34, n. 5, p. 456–464, janeiro 2012.

PONCE, G. H. S. F. **Estudo de uma nova configuração de colunas de destilação aumentando eficiência energética**. 2011. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RAHIMPOUR, M. R. *et al.* **Investigating the performance of dehydration unit with Coldfinger technology in gas processing plant**. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 12, p. 1–12, maio 2013.

SAIFUTDINOV, A. F. *et al.* **Distillation technology for the 21st century**. *Hydrocarbon Asia*, n. December, p. 40–43, 2002.

SAIFUTDINOV, A. F. *et al.* **Separation method of multi components mixtures**. R U Patent (11) 2132214 (13)C1, 1999.

SCHALLER, M. *et al.* **Numerically optimized performance of diabatic distillation columns**. *Computers e Chemical Engineering*, v. 25, n. 11-12, p. 1537–1548, novembro 2001.

SCHMAL, J. *et al.* **Internal Versus External Heat Integration Operational and Economic Analysis**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 84, n. 5, p. 374–380, maio 2006.

SCHOLZ, E. **Karl Fischer Titration**. Springer Verlag: Heidelberg, Berlin, p. 138, 1984.

TAGLIABUE, M. *et al.* **Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay.** Chemical Engineering Journal, v. 155, n. 3, p. 553–566, dezembro 2009.

TUNG, H. H., DAVIS, J. F., MAH, R. S. H. **Fractionating condensation and evaporation in plate-fin devices.** AIChE J, 32, p. 1116–24, 1986.

WEN, C. *et al.* **Effects of Operating Parameters on Flow Characteristics of Natural Gas in Supersonic Separators.** In: Offshore Technology Conference. Anais of Proceedings of 2013 Offshore Technology Conference, p. 10, maio 2013.

WRIGHT, R.O. **Fractionation apparatus.** U S Patent 2.481.134, 1949.  
YILDIRIM, Ö.; KISS, A. A.; KENIG, E. Y. **Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities.** Separation and Purification Technology, v. 80, n. 3, p. 403–417, agosto 2011.

ZUÑIGA, L. *et al.* **Nova correlação para o cálculo do peso molecular de frações pesadas de petróleo, (403°C+).** 4º PDPETRO, Campinas, 2007.



## APÊNDICE A

Apêndice 1 – Composição e vazão mássica para 15 L.h<sup>-1</sup> na alimentação.

Componente	Vazão de Alimentação (kg.h <sup>-1</sup> )	Fração Mássica de Alimentação	Vazão de Base (kg.h <sup>-1</sup> )	Fração Mássica de Base	Vazão de Topo (kg.h <sup>-1</sup> )	Fração Mássica de Topo
TEG	16,88	0,93	16,65	0,94	0,23	0,14
Água	16,88	0,07	16,65	0,06	0,23	0,86
TEG	17,11	0,94	16,90	0,95	0,21	0,05
Água	17,11	0,06	16,90	0,05	0,21	0,95
TEG	17,35	0,94	16,96	0,95	0,39	0,16
Água	17,35	0,06	16,96	0,05	0,39	0,84
TEG	17,16	0,94	16,54	0,96	0,62	0,26
Água	17,16	0,06	16,54	0,04	0,62	0,74

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 2 – Composição e vazão mássica para 17 L.h<sup>-1</sup> na alimentação.

Componente	Vazão de Alimentação (kg.h <sup>-1</sup> )	Fração Mássica de Alimentação	Vazão de Base (kg.h <sup>-1</sup> )	Fração Mássica de Base	Vazão de Topo (kg.h <sup>-1</sup> )	Fração Mássica de Topo
TEG	19,55	0,93	19,31	0,94	0,24	0,16
Água	19,55	0,07	19,31	0,06	0,24	0,84
TEG	19,20	0,94	18,91	0,95	0,29	0,04
Água	19,20	0,06	18,91	0,05	0,29	0,96
TEG	19,29	0,94	18,91	0,95	0,39	0,17
Água	19,29	0,06	18,91	0,05	0,39	0,83
TEG	19,14	0,94	18,53	0,96	0,61	0,28
Água	19,14	0,06	18,53	0,04	0,61	0,72

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 3 – Vazão mássica de cada componente para a coluna pelicular.

Temperatura (°C)	Componente	Alimentação (kg.h <sup>-1</sup> )	Base (kg.h <sup>-1</sup> )	Topo (kg.h <sup>-1</sup> )
165	TEG	18,21	18,17	0,04
	Água	1,34	1,14	0,20
170	TEG	17,96	17,95	0,01
	Água	1,24	0,96	0,28
175	TEG	18,06	18,00	0,07
	Água	1,23	0,91	0,32
180	TEG	17,90	17,73	0,17
	Água	1,23	0,80	0,44

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 4 – Vazão mássica de cada componente para a coluna convencional.

Composição de TEG na Base (%)	Componente	Alimentação (kg.h <sup>-1</sup> )	Base (kg.h <sup>-1</sup> )	Topo (kg.h <sup>-1</sup> )
94,11	TEG	313,86	313,85	0,01
	Água	21,82	19,64	2,18
94,90	TEG	313,86	313,85	0,02
	Água	21,82	16,87	4,95
95,20	TEG	313,86	313,83	0,03
	Água	21,82	15,82	6,00
95,70	TEG	313,86	313,81	0,05
	Água	21,82	14,10	7,72

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 5 – Composição e razão de topo para unidade experimental e simulada.

Composição de TEG na Base (%)	Componente	Composição de Topo em massa (%)		Razão de Topo (%)	
		Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
94,11	TEG	16	0	1,25	0,65
	Água	84	100		
94,90	TEG	4	0	1,51	1,48
	Água	96	100		
95,20	TEG	17	1	2,00	1,80
	Água	83	99		
95,70	TEG	28	1	3,18	2,32
	Água	72	99		

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 6 – Razão entre as correntes de saída e entrada para 15 L.h<sup>-1</sup>.

TEG na Base por TEG Alimentado (%)	TEG no Topo por TEG Alimentado (%)	Água na Base por Água Alimentada (%)	Água no Topo por Água Alimentada (%)
99,79	0,21	83,20	16,79
99,93	0,06	82,41	17,65
99,60	0,39	70,91	29,27
99,01	0,99	58,38	41,62

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 7 – Razão entre as correntes de saída e entrada para 17 L.h<sup>-1</sup>.

TEG na Base por TEG Alimentado (%)	TEG no Topo por TEG Alimentado (%)	Água na Base por Água Alimentada (%)	Água no Topo por Água Alimentada (%)
99,78	0,22	84,79	15,21
99,94	0,06	77,51	22,49
99,64	0,36	73,84	26,16
99,03	0,97	64,65	35,35

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Apêndice 8 – Razão entre as correntes de saída e entrada para 300 L.h<sup>-1</sup>.

TEG na Base por TEG Alimentado (%)	TEG no Topo por TEG Alimentado (%)	Água na Base por Água Alimentada (%)	Água no Topo por Água Alimentada (%)
100,00	0,00	90,02	9,98
99,99	0,01	77,30	22,70
99,99	0,01	72,52	27,48
99,98	0,02	64,62	35,38

Fonte: desenvolvido pelo autor.

## Apêndice 9 – Consumo de energia na unidade experimental e simulada.

Composição de TEG na Base (%)	Experimental			Simulado		
	Evaporador (kW)	Condensador (kW)	Total (kW)	Refrervor (kW)	Condensador (kW)	Total (kW)
94,11	0,39	0,02	0,41	13,13	1,64	14,77
94,90	0,48	0,21	0,69	16,15	3,63	19,78
95,20	0,54	0,27	0,82	17,60	4,40	22,00
95,70	0,67	0,43	1,10	19,87	5,68	25,55

Fonte: desenvolvido pelo autor.



Apêndice 10 – Consumo de energia por litro alimentado na unidade experimental e simulada.

Composição de TEG na Base (%)	Experimental (kW.L <sup>-1</sup> )	Simulado (kW.L <sup>-1</sup> )	Redução (%)
94,11	0,0233	0,0492	52,75
94,90	0,0399	0,0659	39,41
95,20	0,0475	0,0733	35,24
95,70	0,0642	0,0852	24,64

Fonte: desenvolvido pelo autor.