

Ana Paula Braga Pires

**RECUPERAÇÃO DE MONOETILENOGLICOL EM COLUNA  
DE DESTILAÇÃO DE PELÍCULA DESCENDENTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

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

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis  
2016

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

Pires, Ana Paula

Recuperação de monoetilenoglicol em coluna de destilação de película descendente/Ana Paula Braga Pires; orientadora, Cintia Marangoni; coorientador, Ricardo Antonio Francisco Machado. – Florianópolis, SC, 2016.

X pg

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

<http://portalbu.ufsc.br/ficha>

**Recuperação de monoetilenoglicol em coluna de destilação de película descendente**

por

**Ana Paula Braga Pires**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cintia Marangoni  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado,  
**Coorientador**

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Cíntia Soares  
**Coordenadora**

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda  
Vídeo conferência

---

Dr. Carlos Alberto Claumann

---

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

**Florianópolis, 29 de fevereiro de 2016**



Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina.

Contou com o apoio financeiro do programa: **PRH/ANP- 34**: Formação de Engenheiros nas Áreas de Automação, Controle e Instrumentação para a Indústria do Petróleo e Gás.





Este trabalho é dedicado a todos que  
contribuíram para que ele acontecesse,  
em especial a minha família que me  
apoiou nesta jornada.



## AGRADECIMENTOS

A Deus por responder minhas orações.

Ao meu pai (*in memoriam*) que me ensinou com seu exemplo a buscar o conhecimento, a minha mãe que me ensinou a perseverar, ao meu esposo e filhos que me apoiaram.

Aos meus orientadores, Dr<sup>a</sup>. Cintia Marangoni e Dr. Ricardo A. F. Machado, que acreditaram no meu potencial para fazer este trabalho e que muito me ensinaram com paciência e carinho neste período. Aos membros da banca pela contribuição.

Ao meu amigo Dr. Donato Aranda, que me incentivou a retornar a Engenharia Química. Ao Edevilson Silva (Edi) que me lembrava do equilíbrio estudo-lazer. À equipe do projeto DESTUBCAL por vivermos estes desafios juntos. Aos meus amigos que me ajudaram de diversas formas neste percurso.

Aos colegas do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, onde o trabalho foi desenvolvido e ao apoio financeiro do programa ANP/PRH- 34 para a formação de Engenheiros nas Áreas de Automação, Controle e Instrumentação para a Indústria do Petróleo e Gás. Aos colegas do LATESC (Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica) pela contribuição com equipamentos para análises.

A todos meu muito obrigada.



"O conhecimento amplo e satisfatório sobre um processo ou fenômeno somente existirá quando for possível medi-lo e expressá-lo através de números"  
(Lord Kelvin, 1883)



## RESUMO

Devido ao acréscimo da produção de gás natural no Brasil e no mundo, a demanda de monoetilenoglicol também está aumentando, pois este é utilizado como dessecante para evitar a formação de hidratos na exploração e transporte do gás natural. Para que o monoetilenoglicol (MEG) possa ser reutilizado, evitando que seja descartado na natureza e trazendo economia a indústria de petróleo, este deve ser regenerado antes de ser reutilizado, o que é realizado comumente por destilação. Como esta operação unitária não é muito eficiente energeticamente, estudos de destilação não convencional vem sendo propostos. Neste trabalho avaliou-se a separação da mistura MEG/água alimentada com 66% em massa do glicol em uma coluna de destilação de película. Para tanto foram realizados experimentos com o uso de termossifão (fonte de calor da unidade) operando com a câmara de vapor na condição isotérmica e com perfil axial de temperatura. Diferentes condições de operação para vazão e temperatura de alimentação bem como temperatura do evaporador foram testadas. O maior resultado (fração mássica de 88,6 % de MEG na corrente de base) foi obtido com o teste em isotérmico e com condições de temperatura de alimentação, temperatura de evaporador e vazões mais baixas. A recuperação do monoetilenoglicol (MEG) obtida na unidade piloto de destilação de filme descendente foi considerada um bom resultado se comparado com o da destilação convencional industrial, pois a primeira além de ser mais compacta, apresentou menor requerimento energético (redução em torno de 22,56%). Ainda, observou-se que são necessárias apenas duas unidades de película em série para obter a mesma fração mássica de MEG recuperado que um sistema industrial.

**Palavras-chave:** destilação, filme descendente, recuperação de monoetilenoglicol.



## ABSTRACT

Due to increase for natural gas production in Brazil and world, monoethylene glycol (MEG) demand is also increasing because this is used as a desiccant to prevent the hydrate formation in the exploration and transport of natural gas. For MEG can be reused, avoiding being discharged to the nature and bringing savings to the oil industry, it must be regenerated before being reused, which is usually done by distillation. As this separation process has not great energy efficiency, advanced distillation units have been studied. In this work, the separation of the mixture MEG/water (66% wt of glycol) was evaluated using a film descendent distillation. Experiments were carried out using thermosiphon (heat source of the unit) operating by isothermal and with axial temperature profile. Different operational conditions for flow and temperature feed and evaporator temperature were applied. The best result was obtained (88.6% wt of MEG in bottom) with the isothermal test and with lower temperatures and flow rate. The monoethylene glycol recovery (MEG) obtained in the falling film distillation unit pilot was considered a good result compared to the industrial distillation, as the first besides being more compact, showed lower energy requirements (decrease around 22.56%). Furthermore, it was observed that are necessary only two film units in series to achieve the same mass fraction of MEG that with an industrial system.

**Keywords:** *distillation, falling film distillation, Ethylene glycol recovery.*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Perspectiva de crescimento de energia primária global de acordo com os dados de 2013 da Agência Internacional de Energia. ....	38
Figura 2.2 - Participação de países selecionados no consumo mundial de gás natural no ano de 2013. ....	39
Figura 2.3 - Relação de importação e exportação de petróleo e gás no cenário mundial de acordo com os dados de janeiro a junho de 2014 do Ministério de Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. ....	39
Figura 2.4 - Produção de petróleo e gás natural no Brasil em toneladas. ....	40
Figura 2.5 - Evolução da produção de gás natural e petróleo no Brasil. ....	40
Figura 2.6 - Fluxograma da desidratação por absorção com TriEtilenoGlicol (TEG). ....	43
Figura 2.7 - Diagrama esquemático do processo de adsorção. ....	44
Figura 2.8 - Exemplo da aplicação industrial do método de desidratação do gás natural utilizando o efeito Joule e monoetilenoglicol para inibir o hidrato. ....	45
Figura 2.9 - Ilustração de um bocal supersônico para desidratação de gás natural. ....	46
Figura 2.10 - Diagrama esquemático simplificado de destilação extrativa. ....	48
Figura 2.11 - Diagrama de blocos ilustrativo do processo <i>Slip-Stream</i> . ....	50
Figura 2.12 - Diagrama de blocos ilustrativo do processo <i>Full-Stream</i> . ....	50
Figura 2.13 - Fluxograma da remoção de sólidos do MEG. ....	52
Figura 2.14 - Representação da coluna estudada por Petlyuk com um pré fracionador e coluna principal (a) e, implementação prática que integra o pré fracionador e uma coluna principal (b). ....	55
Figura 2.15 - Diagrama esquemático da coluna de destilação proposta por Kaibel. ....	55
Figura 2.16 - Representação simplificada de uma coluna de destilação HIDIC ideal. ....	56
Figura 2.17 - Representação da destilação horizontal: (a) detalhe dos tubos (b) tanques em sériesinterconectados. ....	57
Figura 2.18 - Estrutura de um destilador molecular de filme descendente. ....	58
Figura 2.19 - Representação esquemática do processo de destilação da Tecnologia Linas. ....	60
Figura 2.20 - Fotografia da unidade de vidro utilizada nos estudos iniciais da unidade. ....	63
Figura 2.21 - Representação esquemática de um filme de líquido descendente. ....	64
Figura 2.22 - Características do filme líquido na superfície do tubo de destilação para diferentes vazões de alimentação. ....	64
Figura 2.23 - Evolução de um fluido descendente em uma superfície vertical. ....	65
Figura 3.1 - Diagrama esquemático das atividades realizadas. ....	67
Figura 3.2 - Fotografia da unidade de filme descendente (a) e detalhe do posicionamento dos sensores de temperatura ao longo da unidade (b). ....	69

Figura 3.3 - Diagrama esquemático da unidade de destilação por película, destacando os principais componentes.....	70
Figura 3.4 - Corte transversal da unidade de destilação, apresentando a relação entre o tubo de destilação e a câmara de vapor (termossifão). ....	70
Figura 3.5 - Ilustração da tela do sistema supervisorio em teste isotérmico. ....	71
Figura 3.6 - Resumo das condições de operação avaliadas para os testes com a câmara operando em isotérmico e perfil. ....	73
Figura 4. 1 - Espectro de infravermelho característico do monoetilenoglicol....	83
Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da amostra de monoetilenoglicol.....	83
Figura 4.3 - Frações mássicas de MEG na corrente de base obtidas nos testes com a câmara operando na forma isotérmica.....	86
Figura 4.4 - Perfil das temperaturas ao longo da câmara de vapor (termossifão) quando os testes foram conduzidos em modo isotérmico. ....	86
Figura 4. 5 - Relação entre a potência mássica necessária com a variação da vazão da alimentação para os testes em isotérmico. ....	87
Figura 4.6 - Relação entre a potência mássica necessária com a variação da temperatura da alimentação para os testes em isotérmico. ....	88
Figura 4.7 - Relação entre a potência mássica com a variação da temperatura do evaporador para os testes em isotérmico. ....	88
Figura 4.8 - Relação entre a fração mássica de MEG na base e a potência mássica para os testes em isotérmico.....	89
Figura 4.9 - Perfil de temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a vazão de alimentação variou de 11 L/h para 21 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ( × ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	91
Figura 4.10 - Diferença de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação quando a vazão de alimentação variou de 11 L/h para 21 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ( × ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	92
Figura 4.11 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a vazão de alimentação variou de 11 L/h para 21 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ( × ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	93
Figura 4.12 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura do evaporador variou de $148\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições:( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$ e ( × ) $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ .....	95

- Figura 4.13 - Diferença de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação quando a temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$ , (  $\blacksquare$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (  $\blacktriangle$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e (  $\times$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ ..... 96
- Figura 4.14 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a temperatura do Evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  (  $\blacksquare$  ),  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (  $\blacktriangle$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e (  $\times$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ ..... 97
- Figura 4.15 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ ..... 98
- Figura 4.16 - Diferença de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação quando a temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ ..... 99
- Figura 4.17 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a Temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....100
- Figura 4.18 - Relação entre os valores normais esperados e o resíduo para todos os resultados obtidos de fração mássica de MEG na base nos testes com a câmara operando isotermicamente.....101
- Figura 4.19 - Resultado do Teste de Tukey para os experimentos realizados com a câmara operando isotermicamente (a corresponde ao tratamento estatisticamente superior e d, o inferior). .....102
- Figura 4.20 - Diagrama de Pareto para valores de fração mássica de MEG obtidos nos testes com a câmara de vapor operando isotermicamente. ....103
- Figura 4.21 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação (-1 para 11 L/h e 1 para 21 L/h) e temperatura do evaporador (-1 para 148 °C e 1 para 158 °C) na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou isotermicamente. ....104
- Figura 4.22 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação e temperatura de alimentação na fração

	mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou isotermicamente. Onde para vazão de alimentação o valor de (-1) corresponde a 11 L/h e (1) 21 L/h e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 °C e (1) 100 °C. ....	104
Figura 4.23	- Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da temperatura do evaporador e a de alimentação na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou isotermicamente. Onde para temperatura do evaporador o valor de (-1) corresponde a 148 °C e (1) 158 °C e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 °C e (1) 100 °C. ....	105
Figura 4.24	- Frações mássicas de MEG na corrente de base obtidas nos testes com a câmara operando na forma perfil. ....	108
Figura 4.25	- Perfil das temperaturas ao longo da câmara de vapor (termossifão) quando os testes foram conduzidos em modo perfil. ....	108
Figura 4.26	- Relação entre a potência mássica necessária com a variação da vazão da alimentação para os testes em perfil. ....	109
Figura 4. 27	- Relação entre a potência mássica necessária com a variação da temperatura de alimentação para os testes em perfil. ....	110
Figura 4. 28	- Relação entre a potência mássica e a variação da temperatura do evaporador para os testes em perfil. ....	110
Figura 4.29	- Relação entre a fração mássica de MEG na base e a potência mássica para os testes em perfil. ....	111
Figura 4.30	- Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a vazão de alimentação variou de 21 L/h para 40 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $T_{evap} = 158\text{ °C}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $T_{evap} = 148\text{ °C}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $T_{evap} = 158\text{ °C}$ e ( ✕ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $T_{evap} = 148\text{ °C}$ . ....	113
Figura 4.31	- Diferença de temperatura entre a base e o topo quando a vazão de alimentação variou de 21 L/h para 40 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $T_{evap} = 158\text{ °C}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $T_{evap} = 148\text{ °C}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $T_{evap} = 158\text{ °C}$ e ( ✕ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $T_{evap} = 148\text{ °C}$ . ....	114
Figura 4.32	- Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a vazão de alimentação variou de 21 L/h para 40 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $T_{evap} = 158\text{ °C}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $T_{evap} = 148\text{ °C}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $T_{evap} = 158\text{ °C}$ e ( ✕ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $T_{evap} = 148\text{ °C}$ . ....	115
Figura 4.33	- Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: ( ◆ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , ( ■ ) $T_{ali} = 100\text{ °C}$ e $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ , ( ▲ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ e ( ✕ ) $T_{ali} = 90\text{ °C}$ e $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ . ....	116

- Figura 4.34 - Diferença de temperatura entre a base e o topo quando a Temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições:(  $\blacklozenge$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (  $\blacksquare$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ ,(  $\blacktriangle$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e (  $\times$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  .....117
- Figura 4.35 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a Temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água com a câmara operando em perfil, nas condições:(  $\blacklozenge$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (  $\blacksquare$  )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ ,(  $\blacktriangle$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e (  $\times$  )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ .....117
- Figura 4.36 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições:(  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,(  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....119
- Figura 4.37 - Diferença de temperatura entre a base e o topo quando a Temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições:(  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,(  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$  .....120
- Figura 4.38 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a Temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....121
- Figura 4.39 - Relação entre os valores normais esperados e o resíduo para todos os resultados obtidos de fração mássica de MEG na base nos testes com a câmara operando com perfil de temperatura .....122
- Figura 4.40 - Resultado do Teste de Tukey para os experimentos realizados com a câmara operando com perfil de temperatura (a corresponde ao tratamento estatisticamente superior e d, o inferior). .....122
- Figura 4.41 - Diagrama de Pareto para valores de fração mássica de MEG obtidos nos testes com a câmara de vapor operando com perfil. ....123
- Figura 4.42 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação e temperatura do evaporador na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou com perfil. Onde para vazão de alimentação o valor de (-1) corresponde a 21 L/h e (1) 40 L/h e para temperatura do evaporador o valor de (-1) corresponde a 148 °C e (1) 158 °C.....125

Figura 4.43 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação e temperatura de alimentação na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou com perfil. Onde para vazão de alimentação o valor de (-1) corresponde a 21 L/h e (1) 40 L/h e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 ° C e (1) 100 ° C. .... 125



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição típica do gás natural .....	40
Tabela 2.2 - Comparação entre os métodos de desidratação.....	47
Tabela 2.3 - Premissas adotadas na simulações em HYSYS para comparação entre processos de regeneração do MEG. ....	51
Tabela 2.4 - Comparações resultantes das simulações no HYSYS do processamento em unidades de recuperação do MEG. ....	51
Tabela 2.5 - Comparação do processo de destilação molecular com dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor. ....	59
Tabela 3.1 - Condições estabelecidas no planejamento fatorial para os testes em isotérmico.....	74
Tabela 3.2 - Condições estabelecidas no planejamento fatorial para os testes em perfil.....	74
Tabela 4.1 - Propriedades do monoetilenoglicol, água e da mistura.	84
Tabela 4.2 - Resumo dos resultados obtidos para os testes com condições isotérmicas. ....	85
Tabela 4.3 - Relação entre a vazão de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em isotérmico. ....	90
Tabela 4.4 - Relação entre a temperatura do evaporador e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em isotérmico. ....	94
Tabela 4.5 - Relação entre a temperatura de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em isotérmico. ....	97
Tabela 4.6 - Resumo dos resultados obtidos para os testes nas condições de perfil.....	107
Tabela 4.7 - Relação entre a vazão de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em perfil. ....	112
Tabela 4.8 - Relação entre a temperatura do evaporador e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em perfil. ....	115
Tabela 4.9 - Relação entre a temperatura de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em perfil. ....	118
Tabela 4. 10 - Resultados referentes à separação MEG/água e TEG/água quando a temperatura do evaporador foi incrementada com a câmara operando isotermicamente. ....	127
Tabela 4.11 - Resultados referentes à separação MEG/água e TEG/água quando a temperatura do evaporador foi incrementada com a câmara operando em perfil, fração de alimentação de 66% mássico MEG. .....	128
Tabela 4.12 - Comparação entre os resultados obtidos para a mistura MEG/água com a câmara operando em isotérmico e em perfil, fração de alimentação de 66% mássico MEG.....	130
Tabela 4.13 - Comparação energética com base na potência mássica para a câmara de vapor em isotérmico e perfil .....	131
Tabela 4.14 - Recuperação de MEG obtida para os casos avaliados com a câmara operando em isotérmico.....	131

Tabela 4.15 - Recuperação de MEG obtida para os casos avaliados com a câmara operando com perfil. ....	132
Tabela 4.16 - Resumo dos resultados obtidos para avaliação do fator de separação (S) calculado para os experimentos com melhores e piores valores de fração mássica de MEG na base. ....	132
Tabela 4.17 - Resultados obtidos para a segunda unidade no experimento considerando colunas de filme descendente operando em série. ....	134
Tabela 4.18 - Comparação entre a coluna convencional e a de filme descendente. ....	135

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
AIE	Agência Internacional de Energia
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
[BF <sub>4</sub> ]	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato
[Bmim ]	( <i>1-Butyl-3-methylimidazolium</i> ), 1-butil-3-metilimidazólio
BP-silm	Membrana de líquido iônico suportado- <i>buckypaper</i>
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
DESTUBCAL	Projeto de Destilação por tubo de calor
DWC	( <i>Dividing Wall Column</i> ), Coluna de parede dividida
HIDIC	( <i>Heat-Integrated Distillation Column</i> ), Coluna de Destilação com Integração Energética
JT	Efeito Joule-Thompson
LABTUCAL	Laboratório de tubos de calor
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
MEG	Monoetilenoglicol
PVA	Poli (Acetato de vinila)
Q <sub>ali</sub>	Vazão de Alimentação
Q <sub>alimássico</sub>	Vazão mássica na corrente da Alimentação
Q <sub>b</sub>	Vazão na corrente de base

$Q_{\text{bmássico}}$	Vazão mássica na corrente de base
$T_{\text{Acumul.}}$	Temperatura do tanque acumulador
$T_{\text{ali}}$	Temperatura de Alimentação
TEG	Trietilenoglicol
$T_{\text{evap}}$	Temperatura do Evaporador
VCHP	<i>Variable Condutance Heat Pipe</i>
$X_b$	Fração mássica da base.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Re$	Número de Reynolds
$Re_{\delta}$	Número de Reynolds da espessura do filme
$\Gamma$	Perímetro do tubo
$\mu_l$	Viscosidade dinâmica do fluido ( N s / m <sup>2</sup> )
$\dot{m}$	Vazão mássica (kg h <sup>-1</sup> )
$D$	Diâmetro do tubo (m)
$F$	Fator de correção
$P$	Massa da amostra a ser titulada (g)
$V$	Volume gasto na bureta (mL)
$\bar{x}$	Fração média de cada amostra
$x_j$	Dados medidos
$\delta$	Desvio padrão
$\rho_{ali}$	massa específica da corrente de alimentação
$\rho_b$	massa específica da corrente de base



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>1.1 OBJETIVOS .....</b>	<b>35</b>
<b>1.1.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>35</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>35</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>38</b>
<b>2.1 GÁS NATURAL.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2 DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2.1 Formações de hidratos na exploração do gás natural.....</b>	<b>41</b>
<b>2.2.2 Desidratação por absorção.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.3 Desidratação por adsorção.....</b>	<b>43</b>
<b>2.2.4 Desidratação por condensação .....</b>	<b>44</b>
<b>2.2.5 Desidratação por separação supersônica .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2.6 Comparação entre os métodos de desidratação do gás natural .....</b>	<b>46</b>
<b>2.3 MONOETILENOGLICOL (MEG) .....</b>	<b>46</b>
<b>2.4 REGENERAÇÃO DO MEG .....</b>	<b>49</b>
<b>2.4.1 Processos de regeneração do MEG .....</b>	<b>49</b>
<b>2.4.2 Regeneração por destilação.....</b>	<b>50</b>
<b>2.4.3 Remoção dos sais e sólidos .....</b>	<b>52</b>
<b>2.4.4 Regeneração por pervaporação.....</b>	<b>53</b>
<b>2.5 DESTILAÇÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>2.5.1 Novas tecnologias de destilação .....</b>	<b>54</b>
<b>2.5.2 Colunas por filme.....</b>	<b>57</b>
<b>2.5.2.1 Destilação molecular.....</b>	<b>58</b>
<b>2.5.2.2 Tecnologia Linas .....</b>	<b>60</b>
<b>2.5.3 Destilação coluna de filme descendente .....</b>	<b>61</b>
<b>2.5.3.1 Evaporador de filme .....</b>	<b>61</b>
<b>2.5.3.2 Destilação de filme .....</b>	<b>61</b>

2.5.4 Destilação coluna de filme descendente assistida por termossifão bifásico .....	62
2.5.4.1 Desenvolvimento da unidade piloto .....	62
2.5.4.2 Características da película .....	63
2.5.4.3 Tubo de calor e termossifão bifásico .....	66
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>67</b>
3.1 UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE FILME DESCENDENTE .....	68
3.2 INSTRUMENTAÇÃO, CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS .....	71
3.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	72
3.3.1- Procedimento de partida da unidade .....	75
3.4 ANÁLISE DE FRAÇÃO MÁSSICA DE MEG NA AMOSTRA.....	75
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E TESTE DE TUKEY .....	77
3.6 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS.....	78
3.7 ANÁLISE DE INCERTEZA EXPERIMENTAL .....	80
<b>4 RESULTADOS.....</b>	<b>82</b>
4.1-CARACTERIZAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL .....	82
4.2 CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS .....	84
4.2.1 Influência da vazão de alimentação.....	90
4.2.2 Influência da temperatura do evaporador .....	93
4.2.3 Influência da temperatura de alimentação .....	97
4.2.4 Teste de Tukey e análise da interação entre variáveis .....	100
4.3 CONDIÇÕES EM PERFIL.....	106
4.3.1 Influência da vazão de alimentação.....	112
4.3.2 Influência da temperatura do evaporador .....	115
4.3.3 Influência da temperatura de alimentação .....	118
4.3.4 Teste de Tukey e análise da interação entre variáveis .....	121
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE DESTILAÇÃO MEG E TEG .....	126

<b>4.4.1 Comparação entre destilação MEG e TEG nas condições isotérmicas</b>	<b>127</b>
<b>4.4.2 Comparação entre destilação MEG e TEG nas condições em perfil</b>	<b>128</b>
<b>4.5 COMPARAÇÃO ENTRE CONDIÇÕES ISOTÉRMICA E PERFIL DO MEG.</b>	<b>129</b>
<b>4.6 RECUPERAÇÃO DE MEG USANDO COLUNAS EM SÉRIE</b>	<b>133</b>
<b>4.6.1 COMPARAÇÃO DA PROPOSTA EM SÉRIE COM DESTILAÇÃO CONVENCIONAL INDUSTRIAL</b>	<b>134</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>136</b>
<b>5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>137</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE A – Massa específica da mistura MEG/Água</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE B – Cálculo de erros Experimentais</b>	<b>146</b>
<b>APÊNDICE C – Resultados</b>	<b>147</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O monoetilenoglicol (MEG) é um dessecante muito utilizado na indústria do petróleo e gás assim como na sucroalcooleira. Na primeira, é empregado como inibidor de hidratos na exploração e escoamento de gás e na segunda, na destilação extrativa para obtenção de etanol anidro. A regeneração deste glicol se faz necessária por questões econômicas e ambientais de forma que o mesmo possa ser reutilizado, fechando assim o ciclo, evitando que seja descartado na natureza, contaminando o meio ambiente.

Diferentes processos são utilizados para regenerar o monoetilenoglicol como por exemplo, pervaporação, absorção e adsorção. Porém, o mais comum consiste na separação por destilação, que apesar de ser termodinamicamente pouco eficiente, é o mais utilizado após a retirada dos sais, pela facilidade da separação dos componentes, operando em processo contínuo e com grandes volumes.

Ao encontro a um desenvolvimento sustentável global onde a atenção está em reduzir, reutilizar e reciclar e, devido a ineficiência energética de colunas de destilação convencionais, várias técnicas avançadas deste processo de separação vêm sendo estudadas. Com melhor aproveitamento energético, muitas destas unidades tendem a ter suas dimensões reduzidas, o que pode ser muito atrativo para a indústria de petróleo e gás, especialmente em ambientes de exploração.

Dentro deste escopo, encontra-se a destilação por filme descendente, também denominada de destilação por película. Diferente da destilação convencional, a qual é constituída de pratos ou recheio, a separação, neste caso, é realizada em um filme descendente, normalmente operando em pressões reduzidas.

Uma unidade que relaciona a destilação por película com a redução nos requerimentos energéticos é a proposta no trabalho de Saitfundinov *et al.* (1999) onde a destilação ocorre em um filme líquido formado no interior de tubos verticais isolados termicamente por fluidos transportadores de energia. Segundo os autores, o processo requer menor quantidade de energia para a mesma qualidade de separação, bem como as dimensões são reduzidas. Assim, tem-se um equipamento compacto, versátil e econômico, uma vez que separações por destilação convencional demandam elevada quantidade de energia.

As unidades de película empregadas normalmente operam com vácuo, o que impõe restrições na operação. Por este motivo, vem sendo desenvolvido no departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e no departamento de Engenharia Mecânica desta

Universidade a proposta de uma unidade de destilação por película assistida com termossifão bifásico, cuja energia é fornecida por uma fonte de calor do tipo câmara de vapor e que pode permitir uma condição de fornecimento de calor isotérmica ou por meio da geração de um perfil de temperatura.

A viabilidade, condição de operação, bem como a eficiência energética foi estudada pelo grupo de pesquisa com diferentes misturas, como por exemplo, etanol/água, acetona/água, trietilenoglicol/água e acetona/isopropanol. Particularmente no caso de trietilenoglicol/água, os resultados obtidos indicaram a potencialidade da recuperação de glicóis nesta unidade. Nos estudos anteriores, onde foi explorado a regeneração do TEG, as condições experimentais se limitaram a situação isotérmica, sendo que no presente trabalho foi abordado a separação do MEG comparando-se as duas possibilidades operacionais (emprego de perfil de temperatura e o caso isotérmico).

Para facilidade de apresentação, este documento está estruturado em 5 capítulos, sendo o primeiro este. No capítulo 2 é realizado uma contextualização sobre desidratação do gás natural, regeneração do monoetilenoglicol e são discutidos os diferentes processos de destilação. No capítulo 3 é descrita a metodologia empregada na etapa experimental. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas bem como as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a recuperação de monoetilenoglicol na mistura MEG/água utilizando destilação não convencional de filme descendente assistida por termossifão para o fornecimento de energia ao processo.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

1. Investigar a influência de variáveis como a vazão e temperatura de alimentação e do evaporador na separação da mistura MEG/água em duas condições experimentais diferentes, uma isotérmica e outra com a imposição de perfis de temperatura ao longo do sentido axial da unidade de destilação;

2. Avaliar a operação em série da unidade de destilação por película visando o incremento da recuperação do MEG;
3. Comparar o processo da separação por destilação em película com o processo convencional.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

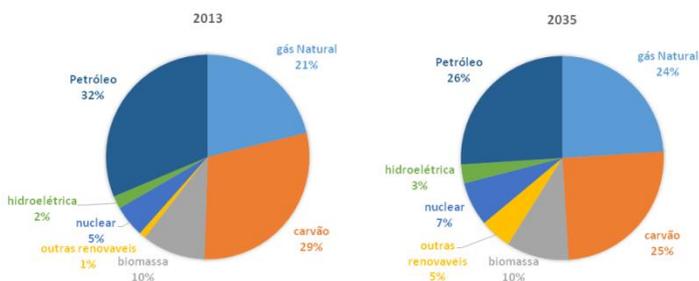
Neste capítulo é realizada uma contextualização referente ao setor de gás natural uma vez que este trabalho se insere na problemática deste setor. Em seguida, é discorrido sobre processos de desidratação do gás natural, onde em uma delas o monoetilenoglicol é utilizado e também será citado como regenerar o monoetilenoglicol. Por fim, conceitos referentes a separação por destilação são abordados.

### 2.1 GÁS NATURAL

Um dos empregos do monoetilenoglicol na indústria de petróleo é na exploração do gás natural. Portanto, faz-se necessário uma colocação da importância do gás natural no mundo.

Segundo Repsol (2014), dados divulgados pela Agência Internacional de Energia (AIE) no mesmo ano, a demanda de energia mundial é maior que o consumo de carvão, petróleo ou gás natural nos países membros desta agência. Entre as energias primárias, a participação do gás natural vem crescendo significativamente na matriz energética mundial. Estima-se que em 2035 essa participação seja de 24% das energias primárias global, mesmo que haja um aumento das energias renováveis para o mesmo período, conforme pode ser visualizado na Figura 2.1. Tais dados demonstram que mesmo tratando-se de um combustível fóssil, a exploração de gás natural ainda é relevante.

Figura 2.1- Perspectiva de crescimento de energia primária global de acordo com os dados de 2013 da Agência Internacional de Energia.

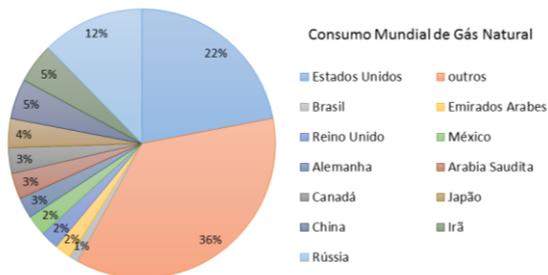


Fonte: Adaptado de REPSOL S.A. (2014).

Em 2013, a venda de gás natural apresentou um aumento de 21,9 %, totalizando 25,9 bilhões de m<sup>3</sup>. Em 10 anos a taxa média anual

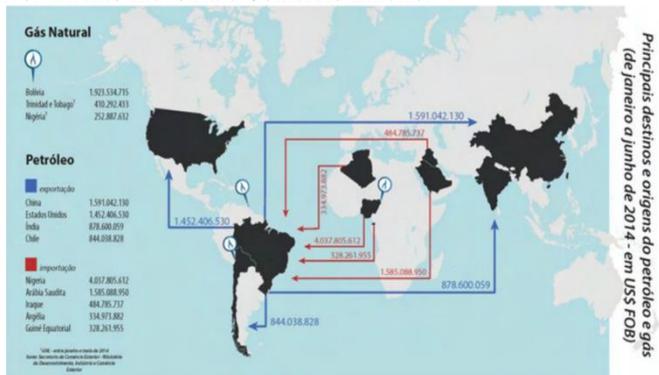
de crescimento foi de 6,3 %. Estes números expressivos são um reflexo do consumo, onde a participação do Brasil no ano de 2014 foi de 1,1 % em relação ao mundial, o que pode ser visualizado na Figura 2.2. Ainda, como mostrado na Figura 2.3, o Brasil importa gás natural da Bolívia, Nigéria e da República de Trinidad e Tobago. Esta condição evidencia o potencial de consumo do país que só vem aumentando desde a criação da Lei nº. 9.478/97 – Lei do Petróleo (Agência Nacional de Petróleo - ANP, 1997).

Figura 2.2 - Participação de países selecionados no consumo mundial de gás natural no ano de 2013.



Fonte: Adaptado do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás natural e Biocombustível (2014).

Figura 2.3 - Relação de importação e exportação de petróleo e gás no cenário mundial de acordo com os dados de janeiro a junho de 2014 do Ministério de Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior.

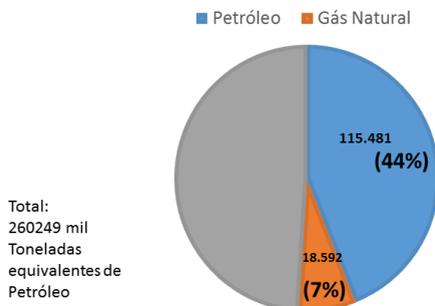


Fonte: Bosco (2014).

Apesar de produzir gás natural, o Brasil ainda precisa importar para suprir a sua demanda. Na Figura 2.4 é apresentada a contribuição do

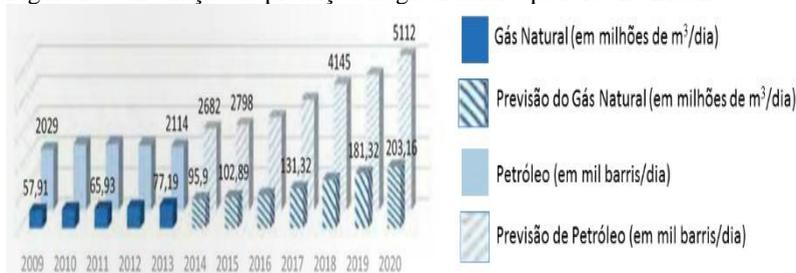
gás natural na matriz energética brasileira no ano de 2014 que corresponde a 7%. Dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), apresentam a projeção da produção de gás natural e petróleo até 2020, o que pode ser visualizado na Figura 2.5.

Figura 2.4 - Produção de petróleo e gás natural no Brasil em toneladas.



Fonte: Adaptado de Bosco (2014).

Figura 2.5 - Evolução da produção de gás natural e petróleo no Brasil.



Fonte: Adaptado de Bosco (2014).

O contexto apresentado mostra que, como consequência, a exploração de gás natural vem ganhando bastante atenção. Porém, é importante considerar que neste processo de obtenção do gás, assim como no transporte do mesmo, a presença de água livre em baixas temperaturas e altas pressões tende a formar hidratos que obstruem totalmente ou parcialmente as tubulações. Para evitar esta formação é utilizado um inibidor, sendo o monoetilenoglicol o mais utilizado por ser menos solúvel em hidrocarbonetos e por ter menor toxicidade quando comparado com os demais (NETUSIL e DITL, 2011).

Posteriormente, este glicol deve ser regenerado, comumente por destilação, para ser reutilizado. Deste modo, inicialmente são apresentados métodos para desidratação do gás natural.

## 2.2 DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL

A composição típica de um gás natural oriundo do processo da separação do petróleo, mistura de água, óleo, gás e impurezas é resumida na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição típica do gás natural.

<b>Composto</b>	<b>Valor</b>
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: Adaptado de Mokhatab, Poe e Speigh (2006).

Na presença de água, compostos como CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S da composição do gás natural provocam corrosão (ØI e SELSTØ, 2002). Além disto, teores elevados de vapor d'água contribuem para a formação de hidratos. Por este motivo, além do condicionamento do gás para a remoção de impurezas, é necessário realizar a desidratação do gás natural. Existem diferentes métodos para tal e a seguir é abordado brevemente a formação de hidratos e em seguida sobre tais processos de desidratação.

### 2.2.1 Formações de hidratos na exploração do gás natural

Os hidratos são gerados devido a presença de hidrocarbonetos leves que formam cristais com a água, semelhantes ao gelo, sendo indesejáveis por se formar dentro de tubulações, válvulas e bombas. Ocorrem quando a temperatura dos dutos ou tanque de armazenamento se encontra abaixo do ponto de orvalho da água ou a temperaturas baixas e altas pressões na presença de água livre (ERSTAD, 2009; CARVALHO, 2010; GUPTA *et al.*, 2012).

Para evitar a formação de hidratos pode-se injetar calor garantindo que a temperatura seja maior que a da formação ou usar inibidor químico para baixar a temperatura de formação ou ainda desidratar o gás, e dessa maneira garantir que o vapor d'água não condense (NETUSIL e DITL, 2011; ARNOLD e STEWART, 1999; ANDRADE, 2009). Outra alternativa, seria um inibidor termodinâmico, que altera o potencial químico da fase hidrato, de modo que o ponto de formação é deslocado para uma temperatura inferior, e ou uma pressão mais elevada. São usados como inibidores termodinâmicos alcoóis ou glicóis como, por exemplo: metanol, MonoEtilenoGlicol (MEG) e DiEtilenoGlicol (DEG), que são injetados, recuperados e reinjetados (ARNOLD e STEWART, 1999; TEIXEIRA, 2014). No caso do uso de álcoois, a inibição de hidratos é tão maior quanto menor é a cadeia parafínica do álcool. Comparando o metanol com o etanol, a inibição pelo metanol é mais intensa do que a por etanol, que por sua vez, é superior à por isopropanol, por exemplo (TEXEIRA, 2014). Inibidores cinéticos e antiaglomerantes também podem ser adicionados, mas não alteram a temperatura da formação do hidrato e sim atrasam o crescimento dos cristais. Como exemplo de inibidores, podem ser citados poli(vinil pirrolidona) e sacarídeos. Já os antiaglomerantes mais comuns são alquil sulfonato e sal quaternário de amônia ou surfactante de alquil glicosado (ARNOLD e STEWART, 1999; ANDRADE, 2009). Inibidores são comumente empregados com colunas de absorção.

### **2.2.2 Desidratação por absorção**

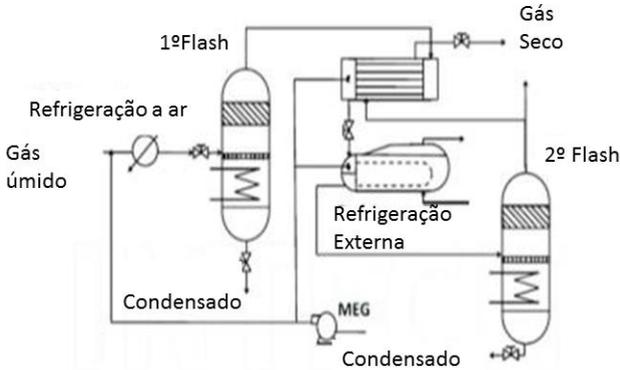
A absorção é o método mais empregado para a desidratação do gás natural na indústria. Neste processo, o vapor d'água é removido fazendo-se borbulhar o gás natural em contra corrente com certos líquidos desidratantes tais como cloreto de cálcio, cloreto de lítio e glicóis (GANDHIDASAN *et al.*, 2001).

Um exemplo do fluxograma do processo é apresentado na Figura 2.6, onde observa-se que o gás natural úmido passa em contracorrente com o glicol em uma coluna de absorção. O glicol é enriquecido com água, saindo na parte inferior da coluna, passando por um trocador de calor acoplado a coluna e indo para um tambor de *flash* onde os gases são separados. Na saída do *flash*, o glicol passa por outro trocador, onde é aquecido, e filtrado para ser pulverizado dentro da coluna de destilação. Essa troca térmica ocorre com a corrente do glicol, que é recirculado para realimentar a coluna de absorção, fechando então o ciclo (NETUSIL e DITL, 2011).





Figura 2.8 - Exemplo da aplicação industrial do método de desidratação do gás natural utilizando o efeito Joule e monoetilenoglicol para inibir o hidrato.



Fonte: Netusil e Dittl (2011).

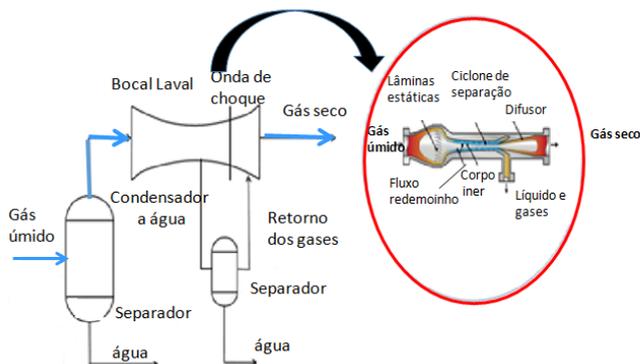
Devido ao o efeito Joule-Thompson (JT) a temperatura mais baixa na corrente de gás nos tanques intermitentes conduz à condensação parcial de vapores de água. Por este motivo, inibidores como monoetilenoglicol (MEG) ainda são utilizados. Caso a diferença de pressão seja alta, o efeito JT dentro dos *flashes* é tão forte que o aquecimento interno é necessário para descongelar qualquer hidrato de metano ou gelo que possa ter sido formado. Nos casos em que o efeito Joule-Thompson é insuficiente (a diferença da pressão entre a entrada e a saída do gás é insuficiente), o ar mais frio e pré-cooler externo são ligados. Este método é aplicado quando as condições são adequadas para o emprego do efeito de JT (CAMPBELL, 2004; FINN e TOMLINSON, 2007; NETUSIL e DITL, 2011).

### 2.2.5 Desidratação por separação supersônica

Este método tem como princípio a transferência de energia potencial em cinética devido ao uso de um bocal Laval. A velocidade do gás atinge valores supersônicos baixando a temperatura, queda suficiente para atingir o ponto de orvalho. Na entrada do bocal existem lâminas estáticas que induzem um fluxo turbilhonar. Assim as gotas formadas são separadas pela força centrífuga e na parede a fina película se move para o canal de separação aquecido, a água condensada é removida. Após a separação da água, é formada uma onda de choque quando o gás entra no difusor pelo rápido alargamento do diâmetro, recuperando a pressão do

gás. Ondas de choque se formam quando a velocidade do gás aumenta e atinge uma velocidade maior que a do som (CAMPBELL, 2004; MOKHATAB e MEYER, 2009; NETUSIL e DITL, 2011; MACHADO, 2012). Uma exemplificação do processo é mostrada na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Ilustração de um bocal supersônico para desidratação de gás natural.



Fonte: Adaptado de Karimi e Abdi (2009).

## 2.2.6 Comparação entre os métodos de desidratação do gás natural

A melhor definição de um método de desidratação é determinada por fatores técnicos e econômicos. Um resumo considerando uma análise das vantagens e desvantagens de cada método é abordado na Tabela 2.2.

## 2.3 MONOETILENOGLICOL (MEG)

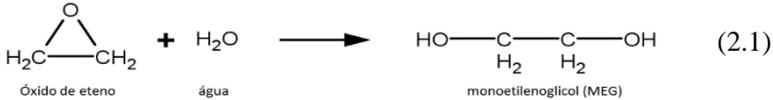
O MEG é da série dos álcoois (diol), um álcool com duas hidroxilas (OH). Outras nomenclaturas utilizadas para o monoetilenoglicol são etilenoglicol e 1,2-etanodiol. Os glicóis são líquidos lípidos, incolores, inodoros e miscíveis com água em qualquer proporção (ALLINGER, 1978).

Tabela 2.1 - Comparação entre os métodos de desidratação.

<b>Métodos</b>	<b>Utilização</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Absorção</b>	Processo mais empregado para atender as especificações dos transportes em gasodutos e de condicionamento (CAMPBELL, 2004).	Requer menor consumo de energia para toda faixa de pressão (NETUSIL e DITL, 2011).	Alto custo de fabricação, operação, manutenção, além de demandar um grande volume em plataformas. (GABELMAN e HWANG, 1999; AMARAL,2009).
<b>Adsorção</b>	Empregado para obter teores de água muito baixos - menores que 1 ppm (CAMPBELL, 2004).	Dispositivo compacto, modular, necessitando de menor espaço físico, área de contato conhecida e de maior devido aos poros da membrana (FALKPEDERSEN e DANNSTRÖM (1997).	A aplicação de membranas para desidratação de gás natural ainda é pouco difundida (NETUSIL E DITL, 2011). Degeneração do adsorvente, a alta temperatura do gás de regeneração, maior custo de investimento e operacional quando comparado à desidratação com TEG (GUO e GHAMLAMBOR, 2005).
<b>Condensação</b>	Empregado para promover a condensação das moléculas de água combinado com injeção de inibidores de hidrato (CAMPBELL, 2004).	Por haver controle do ponto de orvalho, é utilizado para recuperar os hidrocarbonetos pesados do gás natural com o objetivo de permitir a transferência em escoamento monofásico, eliminando o risco de condensação no interior dos gasodutos. (FINN e TOMLINSON, 2007)	O método se torna muito caro por necessitar de refrigeradores externos de alto desempenho e sob baixas pressões exige mais energia (NETUSIL e DITL, 2011).
<b>Separação supersônica</b>	Processo recomendado em situações com escassez de espaço, como é o caso de plataformas de exploração <i>offshore</i> (MACHADO, 2012).	Baixo custo operacional, não emprega produtos químicos, capacidade de desempenho superior em relação às configurações de separação convencionais (FEYGIN <i>et al</i> , 2006). O equipamento supersônico requer um <i>layout</i> mais compacto diminuindo o espaço e o peso para implantação em plataformas <i>offshore</i> (MACHADO, 2012).	Eficiência de separação à temperatura mínima é limitada pelo curto tempo de retenção e pela aglomeração de gotículas. vazão mínima limitada por tubo (vários tubos em paralelo são necessários), elevada perda de carga devido à expansão no bocal. (CAMPBELL, 2004; MOKHATAB e MEYER,2009)

Fonte: Autor (2016).

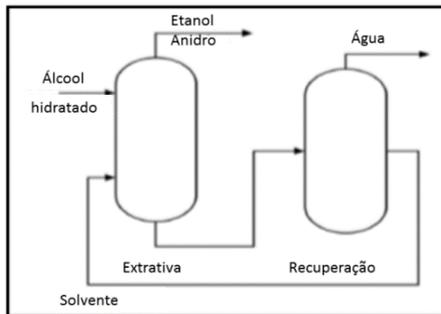
O monoetilenoglicol é produzido comercialmente pela hidrólise do óxido de etileno com excesso de água para aumentar o rendimento, conforme ilustrado na equação 2.1 (ONG e TAN,2015).



Além de sua função como dessecante, pode ser utilizado como agente umectante e plastificante nas indústrias de colas, adesivos, tintas de impressão, couro, celofane, papel, produtos farmacêuticos, cosméticos e têxteis. Nesta última ainda tem seu uso como fibra de politereftalato de monoetilenoglicol. Também é empregado na produção de filmes fotográficos, fitas magnéticas e embalagens devido a sua elevada resistência mecânica e excelentes propriedades dielétricas, além da baixa higroscopicidade. É muito utilizado como anticongelante e em países frios como aditivo para motores (ALLINGER,1978).

Outro uso importante é na produção de etanol anidro na indústria alcooleira. Para tanto, uma destilação extrativa é conduzida onde o monoetilenoglicol (comumente 55% em massa) com Álcool Etilíco Hidratado Combustível (AEHC) arrasta a água em solução do etanol, desidratando o álcool até a condição de anidro. Posteriormente, MEG e água são separados em uma nova coluna de destilação (etapa de regeneração do MEG) conforme ilustrado na Figura 2.10 (NUNCIRA, 2013; ITO, 2002).

Figura 2.10 - Diagrama esquemático simplificado de destilação extrativa.



Fonte: Dias, 2008 *apud* Nuncira (2013).

## 2.4 REGENERAÇÃO DO MEG

O MEG pode ser regenerado de diversas formas, dentre a mais comum consiste na separação por destilação, conforme já citado anteriormente. No entanto, quando utilizado como dessecante na exploração de gás natural, é comum o glicol ser contaminado com sais e outros compostos. Por este motivo, alguns processos combinados vem sendo propostos para regeneração do MEG como abordado a seguir.

### 2.4.1 Processos de regeneração do MEG

Teixeira (2014) realizou um estudo comparando a utilização de três processos para a recuperação do MEG: o processo convencional ou Tradicional, o processo *Full-Stream* e o *Slip-Stream*.

Na regeneração convencional remove-se somente a água, acumulando no sistema os sais e os compostos não voláteis no circuito fechado do MEG. Quando não há água de formação presente este processo funciona bem. Porém com a água de formação há uma mudança na quantidade de sais não voláteis (cloreto de sódio, carbonatos e sulfatos) que precipitam e podem obstruir trocadores de calor e filtros além da corrosão (TEIXEIRA, 2014; NAZZER e KEOGH, 2006).

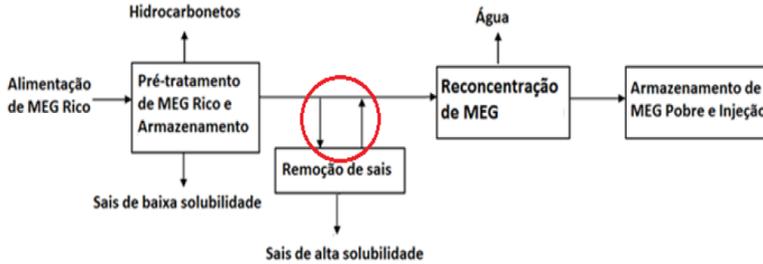
Pelo processo *Slip-Stream* realiza-se a regeneração convencional com remoção parcial de sais por evaporação a vácuo ou troca iônica, onde a fração de sais removida é determinada pela concentração permitida na corrente final MEG Pobre (com baixa quantidade de água). A remoção de sais evita que se acumulem e formem incrustações em equipamentos e nas tubulações. Este método é recomendado quando houverem taxas de água de formação baixas a intermediárias (Figura 2.11).

Já na recuperação total do MEG ou processo *Full-Stream*, todo o MEG rico (com elevada quantidade de água) é evaporado a baixa pressão (0,1-0,25 bar), seguido de destilação para obtenção do MEG pobre nas especificações requeridas no processo. Os sais e os compostos não voláteis permanecem no evaporador e podem ser removidos por centrifugação e/ou sedimentação. É recomendado quanto existir altas taxas de água de formação (TEIXEIRA, 2014). Um diagrama esquemático do processo é ilustrado na Figura 2.12.

O processo convencional tem como única vantagem seu consumo de energia menor, porém em alta taxa salina deixa a desejar. O processo *Full-Stream* tem maior consumo energético por MEG processado, mas é o processo mais recomendado para cenários de severidade salina. E o processo *Slip-Stream* ocupa a posição intermediária

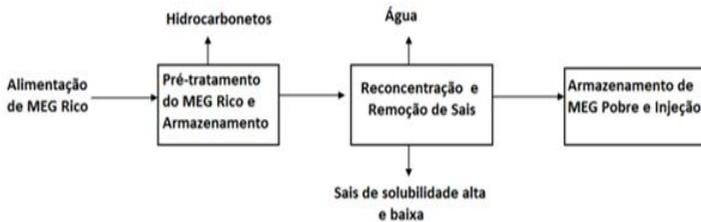
de energia e podendo atender na maioria dos casos de recuperação de MEG, sendo o mais recomendado.

Figura 2.11 - Diagrama de blocos ilustrativo do processo *Slip-Stream*.



Fonte: Teixeira (2014).

Figura 2.12 - Diagrama de blocos ilustrativo do processo *Full-Stream*.



Fonte: Teixeira (2014).

Na comparação realizada pelo autor entre os três processos, foram realizadas simulações em HYSYS com valores típicos de vazões da literatura ou de plantas reais. As principais considerações são apresentadas na Tabela 2.3. E os dados relacionados a eficiência energética destes três processos, resultantes da pesquisa, são apresentados na Tabela 2.4 (TEIXEIRA, 2014).

#### 2.4.2 Regeneração por destilação

Na tecnologia de Cameron-Petresco Process Systems, utilizada industrialmente para recuperação do MEG em plataformas de exploração de petróleo, o monoetilenoglicol utilizado em contracorrente com o gás natural atua absorvendo sal e impurezas. Para a recuperação completa do dessecante são necessárias quatro etapas: o pré-tratamento do MEG rico (pré-aquecimento e posterior resfriamento do MEG), vaporização,

destilação a vácuo, retirada de sal e outras impurezas. O MEG contaminado com sais e impurezas escoo para um vaso separador *flash*, operando a vácuo, que possibilita vaporização instantânea ao ser misturado com a solução mãe (licor), o qual é reciclado e aquecido. Por ter maior ponto de ebulição que a água, o MEG sai da vaporização com um volume menor da mesma e livre dos resíduos sólidos que estavam em suspensão. É posteriormente reciclado e recuperado em uma coluna de destilação tornando-se limpo e livre de sal.

Tabela 2.2 - Premissas adotadas na simulações em HYSYS para comparação entre processos de regeneração do MEG.

<b>Corrente de entrada</b>		<b>Processo</b>
I.	Simulação engloba apenas a corrente composta por água, MEG e sal;	I. Pressão de operação do evaporador <i>flash</i> e da coluna que operam a vácuo de 0,2 bar;
II.	Componentes salinos não são representados na simulação;	II. Fração “Slip” do processo <i>Slip-Stream</i> : 50 %;
III.	Composição do MEG rico a ser tratado (em peso): 55% água +45%MEG	III. Resfriadores são concebidos como trocadores de calor com água do mar como água de resfriamento;
IV.	Temperatura de alimentação 25 °C;	IV. Energia de utilidades quentes oriunda de eletricidade;
V.	Corrente de MEG Pobre exportada a 10 bar e 80 °C;	V. Pacote termodinâmico utilizado: pacote de glicóis disponibilizado no próprio <i>software</i> HYSYS, recomendado para soluções de glicóis e água;
VI.	Especificação da corrente de água tratada: mínimo de 99,99% em mol de água;	VI. <i>Approach</i> mínimo de temperatura nos trocadores de calor: 10 °C;

Fonte: Teixeira (2014).

Tabela 2.3 - Comparações resultantes das simulações no HYSYS do processamento em unidades de recuperação do MEG.

<b>Processo</b>	<b>Conc. de MEG pobre(% em peso)</b>	<b>Consumo Energético (kW)</b>
Tradicional	85,81%	1633,72
<i>Full-Stream</i>	90,95%	2319,42
<i>Slip-Stream</i>	85,91%	1884,74

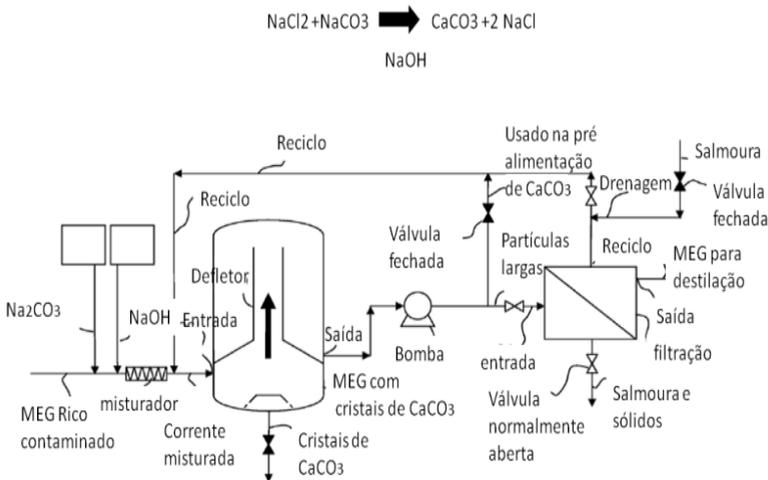
Fonte: Teixeira (2014).

Outro caso onde a destilação é bastante utilizada para a regeneração do monoetilenoglicol é na fabricação de etanol anidro onde o MEG é utilizado como o solvente da destilação extrativa, conforme citado em seu uso anteriormente, necessitando de ser regenerado por destilação (NUNCIRA, 2013 e ITO, 2002).

### 2.4.3 Remoção dos sais e sólidos

Para a remoção de sólidos em monoetileno na recuperação de glicol, adiciona carbonato de sódio e hidróxido de sódio de modo a precipitar carbonato de cálcio que sairá do processo, com isso eliminando a dureza da água e evitando incrustações (CHEN, 2012). Este processo foi patenteado (NºUS8.329.963 B2) e é apresentado na Figura 2.13.

Figura 2.13 - Fluxograma da remoção de sólidos do MEG.



Fonte: Adaptado de Chen (2012).

Muitos processos de recuperação do MEG removem ou reduzem os metais alcalinos terrosos onde estes sais são convertidos em carbonato para precipitarem e serem removidos utilizando centrífugas ou filtração com terra diatomácea com tempos de retenção longos da ordem de 10 horas (NAZZER,2006).

#### 2.4.4 Regeneração por pervaporação

Outro processo para desidratação de MEG é por pervaporação. Apesar do MEG ser totalmente miscível com água, não formar azeótropo e ser facilmente separado por destilação fracionada, este método consome muita energia. Como alternativa, Ong e Tan (2015), propuseram a desidratação do MEG por pervaporação, sendo um processo conhecido nas últimas décadas por ser eficiente energeticamente e pela excelente capacidade de separar misturas líquido-líquido. Em seu estudo utilizaram uma membrana líquida (1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato) imobilizada a vácuo empregando-se um líquido iônico hidrofílico, formando uma membrana de líquido iônico suportado-*buckypaper* (BP-silm) e misturada ao poli(acetato de vinila) (PVA) para aumentar a estabilidade. Analisando-se os resultados os autores concluíram que a membrana BP-SILM 70, entre as diversas confeccionadas e testadas, demonstrou um alto desempenho de pervaporação em uma operação de 120 h.

Observa-se nestes processos citados anteriormente, a necessidade da retirada de sais caso estejam presentes e por fim uma preferência pela destilação como operação final para recuperação. Sendo objeto deste estudo, discorre-se a seguir sobre alguns conceitos de destilação.

#### 2.5 DESTILAÇÃO

A destilação dentre as operações unitárias é a que mais ocorre na indústria química tendo como uma das vantagens a alta flexibilidade nas variáveis de operação como, pressão, temperatura, volume bem como ter uma aplicação bem ampla. Tem como objetivo obter produtos mais valiosos economicamente, com alta qualidade, porém mantendo a rentabilidade do processo. Como principal desvantagem, cita-se o elevado consumo energético.

A separação por destilação de componentes de uma mistura de líquidos miscíveis está baseada na diferença das temperaturas de ebulição de seus componentes individuais, ou seja, na volatilidade relativa. Quando a fase vapor entra em contato com a fase líquida ocorre a transferência de massa entre o líquido e o vapor, pois estes possuem os mesmos componentes em quantidades diferentes (FRANCHI *et al.*, 2007). Colunas de pratos são o equipamento mais comum para realizar destilação e consistem em uma sequência vertical de estágios. O estágio de equilíbrio ocorre quando o vapor e o líquido entram em contato.

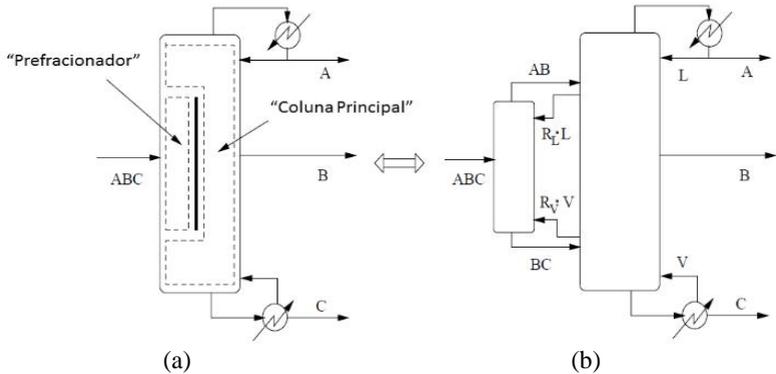
Segundo Teleken (2013), no mercado competitivo e globalizado, é importante agregar rentabilidade às unidades de negócios através do desenvolvimento de soluções tecnológicas diferenciadas que visem à redução do custo de fracionamento e o desenvolvimento de novas concepções de equipamentos. Uma vez que colunas de destilação convencional não são eficientes energeticamente, para alcançar a qualidade do produto final a um menor custo, são estudadas várias técnicas de destilação não convencional, que geralmente se baseiam em um sistema de integração energética. Como resultado, muitas vezes observa-se a miniaturização da unidade ou melhor eficiência energética (ou ainda ambos). Neste sentido, estas novas abordagens para o processo podem permitir aplicações em áreas de atuação como ambientes *offshore*.

### **2.5.1 Novas tecnologias de destilação**

Para melhorar à baixa eficiência energética das colunas de destilação, pesquisadores estudam alterações na mesma visando aumentar seu desempenho. Wright (1949) inseriu uma parede vertical no interior de uma coluna convencional, conhecido como *Dividing Wall Column* (DWC), para separar a seção de alimentação da retirada dos produtos afim de minimizar o consumo de energia.

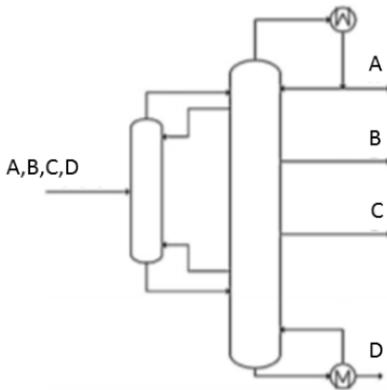
Esta proposta foi complementada por Petlyuk *et al.* (1965) e posteriormente por Gomez Castro *et al.* (2008) para uma mistura de três componentes utilizando um pré-fracionador com refluxo e *boilup* oriundos da coluna com um único condensador e refeedor permitindo uma economia de 30% de energia quando comparada com uma sequência de unidades da coluna convencional. Além do ganho energético, os autores ressaltaram a economia em condensadores e refeedores instalados, pois a unidade proposta só utiliza um refeedor e um condensador. Mais tarde, em 1987, a DWC foi estudada por Kaibel com uma mistura de quatro componentes, apresentando também melhora na eficiência energética, apesar de precisar de um número maior de estágios para a separação (Figuras 2.14 e 2.15).

Figura 2.14 - Representação da coluna estudada por Petlyuk com um pré fracionador e coluna principal (a) e, implementação prática que integra o pré fracionador e uma coluna principal (b).



Fonte: Petlyuk *et al.* (1965).

Figura 2.15 - Diagrama esquemático da coluna de destilação proposta por Kaibel.



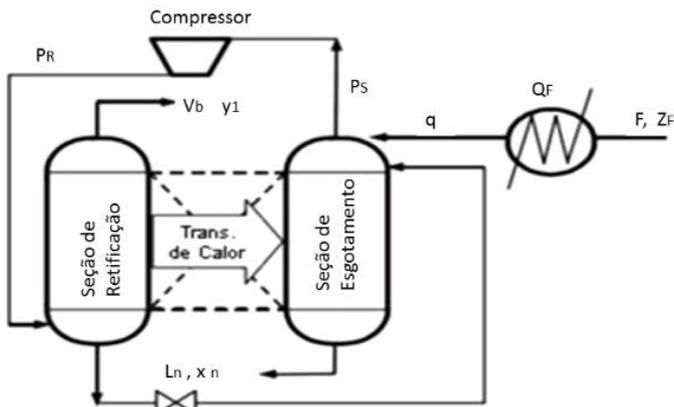
Fonte: Kaibel (1987).

Visando melhor eficiência energética, outra proposta que vem sendo bastante estudada consiste em duas colunas convencionais acopladas em uma única, onde a seção de retificação está conectada a seção de esgotamento. Esta proposta é denominada Coluna de Destilação Ideal com Integração Energética ou Heat-Integrated Distillation Column (HIDIC). Neste caso, a alimentação ocorre no topo da seção de

esgotamento. A pressão da seção de retificação tem que ser suficientemente alta, de forma que o vapor que vem da seção de esgotamento seja comprimido, aumentando a temperatura.

O primeiro sistema HIDIC foi proposto para separação de gás, sendo testado depois para outros sistemas. Em 1999, uma mistura de benzeno e tolueno foi separada com economia de energia em uma planta piloto operando continuamente por 100 h. HIDIC também foi operado sem refluxo externo, ou seja sem condensador obtendo uma enorme redução de energia (IWAKABE *et al.* 2006). Segundo Huang *et al.* (2007), a etapa mais complexa da concepção de um projeto de uma coluna do tipo HIDIC é determinar a localização dos cortes que são necessários nas seções da coluna, pois em muitos casos as seções possuem diâmetros diferentes ao longo da coluna visando maximizar a área de troca térmica (Figura 2.16).

Figura 2.16 - Representação simplificada de uma coluna de destilação HIDIC ideal.

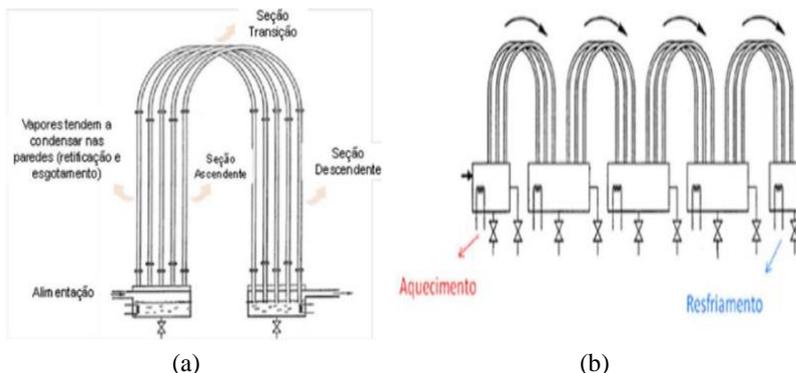


Fonte: Huang *et al.* (1996).

Ainda dentro do contexto de novas tecnologias do processo de separação citado, uma unidade de destilação horizontal foi proposta com o objetivo principal de diminuir altura das colunas de destilação. Nesta abordagem uma série de tanques são interconectados por tubos de condensação (ARRISON, 2000). Nesses tubos ocorre o princípio da destilação com transferência de calor controlada em cada estágio e trata-se de uma destilação por película. Existe uma porção do tubo ascendente e outra descendente, o líquido condensado desce pela ação da gravidade e é armazenado em um tanque na base do tubo. Em cada tanque em série

pode conter aquecimento para vaporizar ou para enriquecer o produto final ou resfriamento. Para condensar o vapor remanescente da série existe um condensador no último tanque. O autor indica que não há controle de a temperatura no interior dos tubos nas diversas seções e não cita a utilização de vácuo. Na Figura 2.17 é apresentado um detalhe dos tubos e a disposição dos tanques em série consistindo a unidade.

Figura 2.17 - Representação da destilação horizontal: (a) detalhe dos tubos (b) tanques em séries interconectados.



Fonte: Arrison (2000).

Segundo o autor, a eficiência de separação depende do diâmetro e comprimento da tubulação (menor o diâmetro, maior a área de contato e por consequência maior o enriquecimento), além dos números de tubos de condensação que aumenta conforme o tamanho do tanque e a necessidade de separação.

## 2.5.2 Colunas por filme

A destilação de filme descendente surgiu com a mesma finalidade das anteriores, ou seja, melhorar a eficiência energética da coluna convencional. Destaca-se pela redução nas dimensões e menor consumo de energia. Tem como vantagem ser de construção simples, ter boa capacidade de separação, além de baixa resistência ao fluxo.

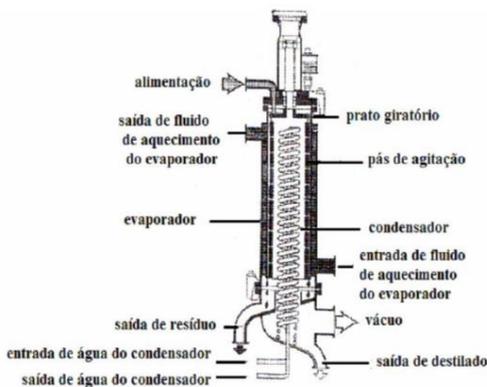
Algumas tecnologias de destilação por filme descendente serão descritas a seguir, dentre elas, destilação molecular, tecnologia Linas e destilação coluna de filme descendente.

### 2.5.2.1 Destilação molecular

A destilação molecular ou destilação de passo curto é uma separação não convencional indicada para separar misturas líquidas homogêneas principalmente que contenham substâncias termossensíveis de alta massa molar (superior a 180 g/mol) e baixa volatilidade. Opera em alto vácuo, temperaturas reduzidas e curto tempo de exposição do material, da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Além de um caso especial de evaporação é considerado uma operação de não equilíbrio por não ter retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (HERNÁNDEZ, 2009). Trata-se de um processo da década de 30, onde os primeiros trabalhos foram desenvolvidos por Hickman e Embree nos EUA, e por Burch, Burrows e Waterman na Europa (HOLLÓ *et al.* 1971; HERNÁNDEZ, 2009).

Batistella (1999) afirma que existem diversos tipos de equipamentos com a tecnologia de destilação molecular. São estes: o destilador de filme descendente (ilustrado na Figura 2.18), o destilador com raspadores deslizantes, o destilador multicompartimentado e o destilador centrífugo, sendo este último o mais utilizado pela sua construção simples e a alta taxa de destilação. Em seu trabalho, Batistella (1996), comparou as principais características entre destilação molecular, evaporação e destilação convencional, cujas conclusões podem ser observadas na Tabela 2.5, esclarecendo a diferença de cada tecnologia.

Figura 2. 18 - Estrutura de um destilador molecular de filme descendente.



Fonte: Zuniga *et al.* (2007).

Tabela 2.4 - Comparação do processo de destilação molecular com dois tipos mais convencionais de separação líquido-vapor.

	<b>Destilação convencional</b>	<b>Evaporação</b>	<b>Destilação molecular</b>
<b>Definição</b>	Processo que consiste em se aquecer um líquido até que seus componentes mais voláteis passem à fase vapor e na continuação, separar esses componentes por meio da condensação.	Processo físico onde as moléculas em estado líquido passam ao estado vapor, por meio de energia suficiente para vencer a tensão superficial.	Tipo especial de vaporização a baixa pressões e baixas temperaturas.
<b>Objetivo</b>	Separar uma mistura de vários componentes fazendo uso de suas distintas volatilidades.	Gerar vapor na superfície de um líquido.	Separar e purificar materiais com moléculas de alta massa molar e materiais termicamente sensíveis.
<b>Principais características</b>	Vapor é geralmente formado no seio do líquido em forma de bolhas cuja taxa é proporcional ao calor cedido ao líquido pelo refulvador. Governada pelo equilíbrio termodinâmico. A pressão total ativa no sistema é a pressão de vapor termodinâmica da fase líquida. É um processo de separação difusional.	O vapor é gerado na superfície de um líquido cuja condição termodinâmica se encontra abaixo de seu ponto de bolha a uma taxa que é função da temperatura da superfície do líquido e da condição do vapor acima da superfície. A diferença da ebulição, a evaporação é um processo paulatino.	Não existe equilíbrio líquido- vapor. A temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecido ao líquido e não são influenciadas pela condição do vapor.

Fonte: Batistella (1996).



tornando o processo instável. Para que a película de destilação fique estável a velocidade de corrente de vapor estaria na ordem de 1,5 a 2,0 m/s (SAIFUTNOV *et al.*, 1999).

### **2.5.3 Destilação coluna de filme descendente**

Nos processos de evaporação e condensação, uma das maneiras mais eficazes para a transferência de calor e massa é uso do filme descendente. A principal vantagem consiste na grande superfície de contato da fina camada possibilitando altas taxas de transferência de calor e massa com um pequeno fluxo de líquido (PINTO *et al.*, 2003).

#### **2.5.3.1 Evaporador de filme**

Em virtude dos estudos realizados neste trabalho, cabe descrever um evaporador de filme e mostrar a diferença entre este e uma coluna de filme descendente.

No evaporador de filme descendente existem dois processos de transferência de calor diferentes. Na evaporação da fina película ocorre o mecanismo de condução controlada e na interface o de convecção, onde há mudança de fase. A magnitude do processo é diretamente proporcional com a espessura do filme e se o fluxo é laminar ou turbulento. O filme pode desenvolver ondas de superfície e tornar-se turbulento, dependendo do número de Reynolds, o que aumentaria ainda mais o coeficiente de transferência de calor. Se o fluxo de calor é maior que o necessário crescem bolhas na película, formando pontos secos, o que é muito prejudicial para a transferência de calor uma vez que esta ocorrerá apenas com a fase de vapor sobre a superfície da coluna (THOME, 2009). No evaporador de filme somente o líquido passa para a fase de vapor e na coluna de filme tanto o líquido muda de fase, como o vapor retorna a líquido.

#### **2.5.3.2 Destilação de filme**

As unidades de destilação não convencionais estão sendo estudadas não só pela eficiência energética, mas também pela redução de tamanho da coluna de destilação, pois é inviável ter uma unidade convencional em ambientes *offshore*. Na unidade de filme descendente, a transferência de calor e massa é otimizada em virtude à grande área de contato, sendo então uma maneira alternativa de troca de calor e massa entre as fases em um processo de destilação, permitindo uma redução do

consumo energético, além de uma maior eficiência de separação com menor altura de coluna. Uma preocupação neste processo é a melhor distribuição do filme líquido sobre a superfície evaporante e a quantidade de massa evaporada em um determinado comprimento do tubo (TELEKEN, 2013)

#### **2.5.4 Destilação coluna de filme descendente assistida por termossifão bifásico.**

O estudo do processo de destilação por filme líquido descendente à pressão atmosférica surge como uma opção à destilação molecular. No projeto denominado DESTUBCAL - Destilação por tubo de calor da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, realizado pela equipe de estudos em que este trabalho está inserido, uma coluna de filme descendente com um fornecimento de calor diferenciado do convencional vem sendo avaliada para destilação de várias misturas, a citar: etanol/água, acetona/água, acetona/isopropanol, TEG/água e agora neste trabalho para MEG/água.

##### **2.5.4.1 Desenvolvimento da unidade piloto**

Parisotto (2013) trabalhou com a unidade citada construída em vidro (Figura 2.20) pois na fase inicial do trabalho investigativo era necessário visualizar o interior do equipamento para melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. Operou-se a coluna de vidro com a câmara de vapor em isotérmico e perfil na mistura etanol/água, observando que para tal mistura, a fração mais rica de etanol no destilado foi obtida com a operação em perfil.

Na mesma fase de desenvolvimento da unidade piloto, a pesquisa de Teleken (2013) contribuiu com o projeto do aparato de alimentação. Em seguida, Peruzzo (2013), trabalhou com a coluna construída em aço 304 para destilação do TEG, pois necessitaria de altas pressões na câmara de destilação, as quais a de vidro não suportaria. Neste caso, a mistura utilizada foi trietilenoglicol (TEG) e água, sendo o produto de interesse (glicol) que é um produto de base. Os experimentos foram conduzidos com a câmara de vapor somente em condição de operação isotérmica. Seus resultados foram comparados com uma coluna convencional de 13 pratos perfurados de 300 L/h de alimentação e demonstraram uma economia de energia, motivando estudos mais aprofundados com glicóis.

Tavares (2010) descreveu o uso do termossifão como forma de aquecimento, explorando a modelagem matemática da operação em

isotérmico e perfil baseando-se no aparato experimental de vidro utilizando somente água como fluido no tubo de destilação. Este trabalho mostrou que o termossifão pode ser aplicado para a destilação e que o controle das temperaturas pode ser realizado a partir da potência térmica dissipada no evaporador e da quantidade de gases não-condensáveis misturada com o fluido de trabalho da câmara de vapor (água).

Figura 2.20 - Fotografia da unidade de vidro utilizada nos estudos iniciais da unidade.



Fonte: Parisotto (2013).

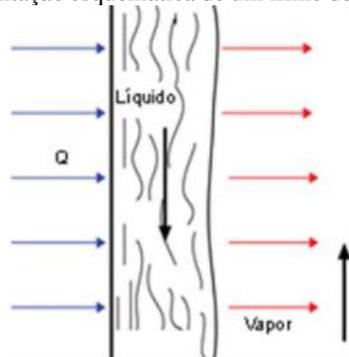
Com os experimentos na coluna de vidro, foi possível observar a formação de película e os problemas de não formação quando tem-se quebra da mesma por pontos quentes ou com pequenas vazões. Com o emprego do termossifão foi possível reduzir o consumo energético uma vez que é fornecido apenas o calor latente e não o calor sensível, além de ter-se um ajuste fino do fornecimento de energia.

#### **2.5.4.2 Características da película**

Na coluna de filme, a destilação ocorre por meio da película. Por isso o controle da formação desta é muito importante. Como na convencional, o componente mais leve enriquece a corrente do topo e o mais pesado a da base. A troca de calor e massa pelo processo difusional ocorre radialmente da direção da parede da coluna para o filme e no limiar do filme ocorre as mudanças de fases.

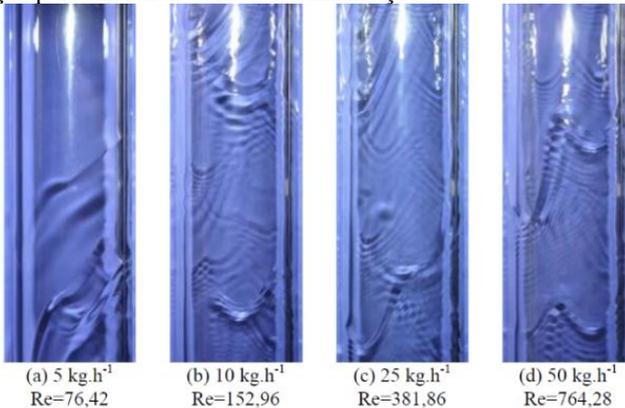
Teleken (2013) avaliou a eficiência do sistema de distribuição de alimentação e observou que a película de líquido formada pela corrente de alimentação escoava em fluxo descendente e em contra corrente o vapor é gerado, pois a temperatura da parede do tubo de destilação é mantida aquecida e radialmente constante através do calor da câmara de vapor (Figura 2.21). Também foram analisados o tipo de escoamento com variação das vazões (Figura 2.22).

Figura 2.21 - Representação esquemática de um filme de líquido descendente.



Fonte: Teleken (2013).

Figura 2.22 - Características do filme líquido na superfície do tubo de destilação para diferentes vazões de alimentação.



Fonte: Teleken (2013).

Conforme ilustrado na Figura 2.21, aumentando a vazão de alimentação o escoamento passa de um regime laminar,  $Re = 76,42$ , para

transição  $Re = 152,96$  e  $Re = 381,86$  e posterior turbulento  $Re = 764,28$ . O autor calculou o número de Reynolds utilizando a equação (2.2) e a vazão mássica por unidade de perímetro do tubo ( $\Gamma$ ) pela equação (2.3).

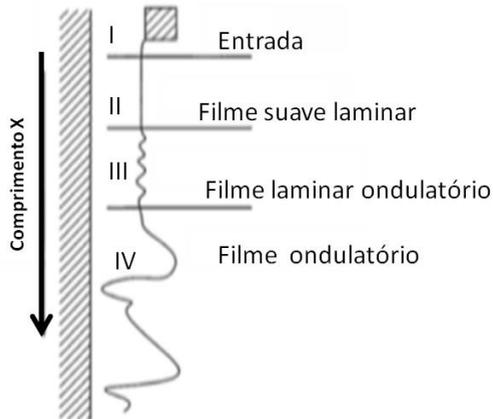
$$Re_s = 2\Gamma/\mu l \quad (2.2)$$

$$\Gamma = \dot{m}/\pi D \quad (2.3)$$

Onde  $\Gamma$  é a vazão mássica por unidade de perímetro do tubo calculada,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido,  $\dot{m}$  é a vazão mássica (kg/h) e  $D$ , o diâmetro do tubo (em metros).

Na Figura 2.23 ilustra-se o perfil do filme em vários regimes (número de Reynolds diferentes). Pode-se ver a possibilidade de quebra da película com a variação da vazão, formando pontos quentes.

Figura 2.23 - Evolução de um fluido descendente em uma superfície vertical.



Fonte: Ponce (2011) adaptado de Weise (2007).

### 2.5.4.3 Tubo de calor e termossifão bifásico

Sendo o fornecimento de calor da unidade objeto de estudo deste trabalho uma câmara de vapor do tipo termossifão, alguns conceitos a respeito são apresentados. Tubo de calor e termossifão bifásico são tubos cilíndricos selados e evacuados com uma quantidade de fluido de trabalho que se encontra saturado. São transmissores de calor com altíssima condutância térmica, em uma extremidade encontra-se o evaporador e em outra um condensador.(DUNN e REAY, 2004 *apud* TAVARES, 2010). No termossifão,o condensado desce pela ação da gravidade pelo tubo e retorna ao evaporador. Por isso o evaporador deve se encontrar abaixo do condensador. No evaporador não necessita da gravidade para retornar.

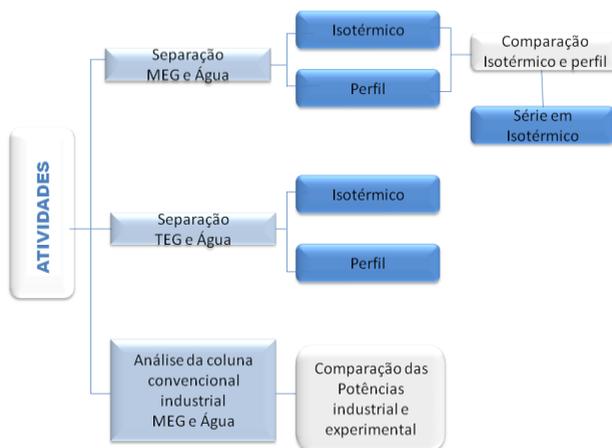
O termossifão bifásico é uma variante dos termossifões convencionais. No utilizado na coluna de filme descendente, o fluido térmico ganha calor por duas resistências e vaporiza chegando até a câmara onde perde calor com o tubo de destilação condensando e retornando ao evaporador por gravidade.

Os termossifões e tubos de calor tradicionais devem ser cuidadosamente evacuados antes do carregamento com o fluido de trabalho para evitar a presença de gases não-condensáveis (ar) que se concentra na região superior do condensador, promovendo um bloqueio para o vapor e prejudicando a performance térmica do dispositivo. Quando o fluido térmico é aquecido e atinge a temperatura de saturação do líquido, há um aumento de pressão empurrando a parcela de gás não-condensável. Proporciona dessa forma uma barreira difusiva para o vapor, diminuindo a área de troca térmica, pois esta parcela não participa da transferência de calor. Porém, esta presença de gases não-condensáveis pode ser prejudicial ou não, dependendo do objetivo da troca térmica do termossifão. São dispositivos que apresentam condutância variável, VCHP - *Variable Conductance Heat Pipe* (TAVARES, 2010).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos materiais e métodos experimentais deste trabalho. É apresentada unidade de destilação de filme descendente assistida com termossifão e as condições de operação da coluna. Também, aborda-se a metodologia utilizada para análise da fração mássica de MEG das amostras retiradas da base da coluna. E por fim, descrevem-se os testes realizados. Na Figura 3.1 é apresentado a sequência de atividades realizadas ao longo da pesquisa.

Figura 3.1 - Diagrama esquemático das atividades realizadas.



Fonte:Autor (2016).

Primeiramente, avaliou-se o comportamento da unidade para a mistura MEG e água separadamente em cada modo de fornecimento de energia pela câmara de vapor (isotérmico ou perfil). Em seguida, para corroborar os resultados obtidos, foram realizados testes com a mistura trietilenoglicol (TEG) e água, pois este também é utilizado como dessecante do gás natural, além de ser uma mistura já estudada porém apenas com câmara operando em isotérmico e com condições de fração mássica do glicol superior ao que foi praticado neste trabalho (PERUZZO, 2013).

Adicionalmente, testou-se a melhor condição experimental em série para a mistura MEG e água, alimentando-se com a recuperação obtida na da base, com a intenção de se obter a fração próxima da

recuperada atualmente na indústria. Por fim, a comparação da energia necessária experimentalmente com uma coluna convencional industrial foi realizada.

### 3.1 UNIDADE DE DESTILAÇÃO DE FILME DESCENDENTE

A unidade piloto de destilação de filme descendente utilizada nesta pesquisa se encontra instalada no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização – LCP, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi projetada em parceria com o Laboratório de Tubos de Calor – LABTUCAL do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, resultado de um projeto executado com financiamento do CENPES/PETROBRAS.

Além da operação não convencional de destilação (em película), o fornecimento de calor nesta unidade é realizado por meio de uma câmara de vapor do tipo termossifão empregando-se um evaporador o qual utiliza vapor d'água como fluido térmico. Construída em aço 304, a unidade piloto é constituída pela coluna de destilação, tanque pulmão, tanque de mistura, tanque acumulador, condensador e evaporador (termossifão), conforme pode ser visualizado na Figura 3.2.

A coluna de destilação é composta por dois cilindros concêntricos, onde o externo compreende a câmara da unidade, que pode ser mantido ora a temperatura constante ao longo de toda a altura da unidade (denominado isotérmico) ora impondo uma diferença de temperatura axialmente (denominado perfil). Para a condição isotérmica foi realizado vácuo na câmara de vapor e para a condição de perfil foi imposto o valor de 0,34 bar de pressão, obtendo-se assim uma diferença de temperatura na câmara devido a presença de gás não condensável. Este valor de 0,34 bar foi definido pelo grupo de pesquisa em avaliações anteriores para destilação da mistura etanol e água, permitindo assim a formação de um perfil de temperatura com um gradiente de aproximadamente de 10 °C ao longo da câmara de vapor.

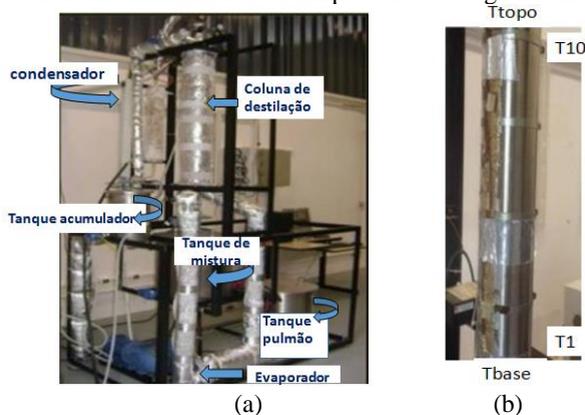
O cilindro interno que abrange o tubo de destilação é onde a mistura a ser separada é alimentada. O tubo interno de destilação possui 26,4 mm de diâmetro com 3 mm de espessura e 1 m de altura. Os tanques pulmão, mistura e acumulador possuem respectivamente 60 L, 60 L e 10 L de capacidade. O tanque acumulador recebe o produto do topo da coluna que é misturado com o produto da base no tanque de mistura indo realimentar o tanque pulmão. Dessa forma, flutuações devido a separação dos componentes e sua mistura são amenizadas para promover a

alimentação da unidade de modo contínuo. Assim, a unidade permite operar em regime contínuo e para tanto existe um tanque pulmão, onde é produzida a alimentação do processo (resultado do tanque de mistura entre as correntes de base e de topo).

Essa corrente de alimentação é aquecida por um trocador de calor a placas e alimentada ao topo do tubo de destilação por meio de um aparato no formato de um cone, projetado para que se forme um filme na área interna da coluna. A temperatura da alimentação é controlada fazendo-se uso de um banho termostático. A câmara é aquecida pelo termossifão que opera com duas resistências aquecendo o fluido térmico, no caso a água. Estas resistências estão dispostas fisicamente em um aparato denominado evaporador, e ressalta-se que nada tem em relação a um refeedor de uma coluna de destilação convencional. Este evaporador tem a finalidade de aquecer o fluido presente dentro da câmara, que por sua vez, irá fornecer calor para o tubo de destilação. Dez termopares foram fixados a cada 10 cm ao longo da câmara (denominados  $T_1$  até  $T_{10}$  da parte inferior para a superior). O isolamento da unidade consiste de lã de rocha.

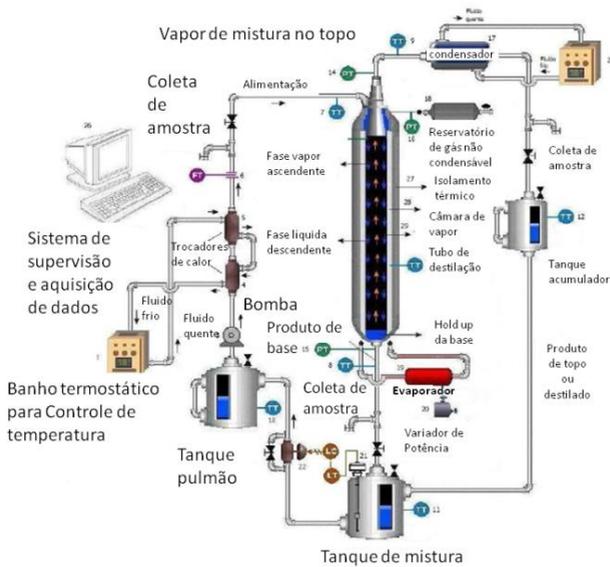
Na Figura 3.2 é apresentada uma fotografia da unidade da coluna de destilação com detalhe da posição dos termopares. Na Figura 3.3 é possível visualizar um diagrama esquemático com os componentes citados e, na Figura 3.4, um corte transversal da unidade mostrando o tubo de destilação, a câmara de vapor e a camada de isolamento.

Figura 3.2 - Fotografia da unidade de filme descendente (a) e detalhe do posicionamento dos sensores de temperatura ao longo da unidade (b).



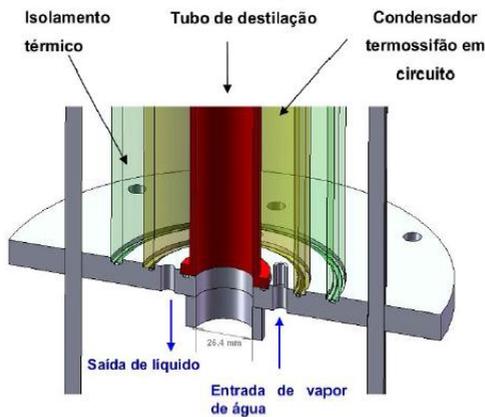
Fonte: Autor (2016).

Figura 3.3 - Diagrama esquemático da unidade de destilação por película, destacando os principais componentes.



Fonte: Peruzzo (2013).

Figura 3.4 - Corte transversal da unidade de destilação, apresentando a relação entre o tubo de destilação e a câmara de vapor (termossifão).



Fonte: Peruzzo (2013).

### 3.2 INSTRUMENTAÇÃO, CONTROLE E AQUISIÇÃO DE DADOS

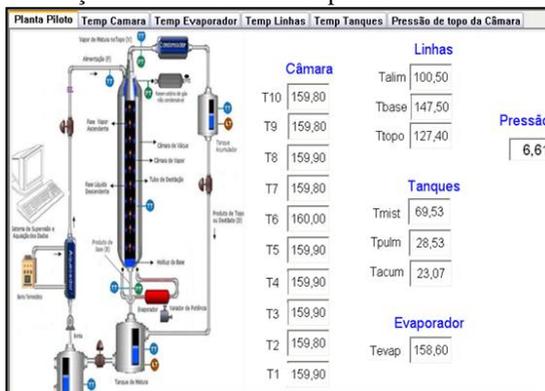
O programa utilizado para aquisição, determinação do *set-point* e monitoramento e controle e automação da coluna de destilação foi desenvolvido no *software* MATLAB®. Os dados de temperatura e pressão do processo de destilação da unidade são captados pelo sistema de aquisição de dados da Campbell Scientific® (modelo CR1000, combinado com multiplexador AM25T). Os sinais são enviados para um microcomputador, que adquire os valores gravados e estes são visualizados durante todo o período de experimento utilizando um programa do *software* LoggerNet da Campbell Scientific®. Após o experimentos, os dados gerados são coletados e tratados em forma de tabela no Excel que serão mostrados no capítulo de resultados.

A unidade está instrumentada com termopares de liga níquel-cromo, 10 distribuídos ao longo do comprimento da coluna, além do topo, base e alimentação da mesma. Ainda, há dois no evaporador e um em cada tanque (pulmão, mistura e acumulador), conforme mostrado por meio da tela do supervisor que é apresentada na Figura 3.5.

Sensores de pressão piezoresistivo, também foram instalados no topo e na base do tubo de destilação A pressão da câmara é monitorada por um transdutor de pressão, que por medida de segurança da unidade não pode ultrapassar a 10 bar (restrição da unidade).

Duas resistências de 4800 W ligadas em paralelo aquecem a água, fluido térmico do termostato. O controle desta temperatura é realizado por um relé de estado sólido com acionamento de sinal de controle de 4–20 mA.

Figura 3.5 - Ilustração da tela do sistema supervisor em teste isotérmico.



Fonte: Autor (2016).

Ressalta-se que o local de medição das temperaturas “ $T_1$  a  $T_{10}$ ” é na superfície externa do tubo de destilação e não no interior deste, ou seja, correspondem a valores da câmara de vapor (termossifão).

### 3.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Partindo-se de dados industriais típicos de uma coluna de regeneração de MEG empregada na extração de gás natural, simulações foram realizadas utilizando o software Hysys para definição das condições operacionais da mesma separação em condição atmosférica. É importante ressaltar que a unidade de regeneração industrial utilizada como referência opera a vácuo, e que a unidade de destilação de película empregada neste trabalho, à pressão atmosférica. Portanto, para definição das condições experimentais estudadas, considerou-se alguns valores empregados industrialmente (razão de refluxo e fração mássica de MEG na base), adaptando-se algumas variáveis (especialmente vazão de alimentação) ao que pode ser praticado na unidade de película. Com os resultados das simulações, pode-se então definir as variáveis de fornecimento de calor (temperatura da base da coluna de destilação e de alimentação). Desta forma, a composição da corrente de alimentação utilizada foi de 66 % em massa de MEG, sendo o restante composto por água. Optou-se por neste estudo não considerar a presença de sais e outros elementos que estão presentes na mistura resultante da empregada na exploração de gás natural, limitando-se a uma mistura binária. Esta definição foi realizada com base em métodos de recuperação que empregam filtros anteriormente à coluna de regeneração do glicol.

Para o estudo de regeneração do MEG foram definidas três condições de operação: temperatura de alimentação, temperatura do evaporador e vazão de alimentação. Cada parâmetro foi variado em dois valores diferentes, afim de avaliar a influência na fração de MEG recuperado. Conforme já citado, os valores das condições operacionais empregadas foram determinadas a partir de simulações de uma unidade industrial em pressão atmosférica e de condições possíveis de serem empregadas na unidade por película.

Dessa forma, os valores de vazão de alimentação estudados foram de 11 L/h e 21 L/h, sendo que o valor inferior corresponde ao que vem sendo empregado na unidade de acordo com considerações acerca da velocidade da partícula em uma coluna de filme descendente. Estas condições foram testadas experimentalmente em isotérmico. Para os testes em perfil testou-se o valor de 21 L/h e ainda 40L/h pois a condição de

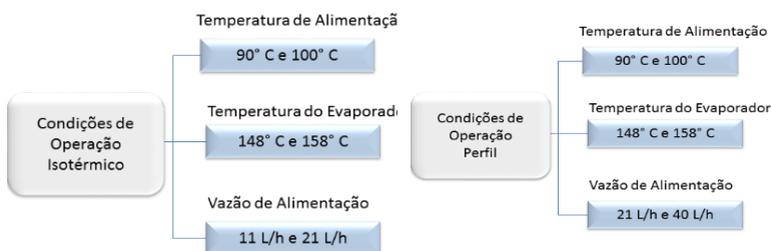
perfil facilita o rompimento do filme, sendo necessário utilizar vazões mais elevadas.

Já os resultados das simulações indicou o valor de temperatura do refeedor de uma coluna convencional como sendo de 150 °C. Assim, definiram-se os valores da temperatura do evaporador como sendo 148 °C, condição próxima a definida pela simulação correspondente à separação de MEG no âmbito industrial considerando-se a destilação em pressão atmosférica, e 158 °C, uma condição mais aquecida.

Por fim, para a temperatura de alimentação, utilizaram-se os valores de 90 °C e 100 °C, sendo que este último valor foi definido limitando-se à temperatura do componente mais volátil (no caso a água). Como o ponto de bolha da mistura MEG/água (66% mássico de MEG) em pressão atmosférica é de 112,8 °C e para operar com tal temperatura na alimentação poderia-se ter um gradiente pequeno de temperaturas entre base e topo do tubo de destilação (alimentação é realizada na parte superior, e o evaporador da câmara de vapor promove a temperatura mais alta na parte inferior quando opera com perfil), optou-se por realizar a alimentação na forma de líquido subresfriado.

Um resumo das condições experimentais empregadas é apresentado na forma de um diagrama esquemático na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Resumo das condições de operação avaliadas para os testes com a câmara operando em isotérmico e perfil.



Fonte: Autor (2016).

As demais condições de operação foram utilizadas iguais para testes com a câmara em isotérmica ou em perfil. Como descrito no item (2.5.4.3) sobre a forma de operação da câmara de vapor (termossifão), o ar não-condensável na câmara dificulta a troca térmica impondo, para o caso da pressão de 0,34 bar uma diferença de aproximadamente 10 °C de temperatura entre as extremidades da câmara ( $T_1$  e  $T_{10}$ ), caracterizando

assim o experimento em perfil. Para os testes em isotérmico este ar não-condensável é eliminado fazendo-se purga no reservatório de gás não-condensável.

Para facilitar a apresentação dos resultados no formato de gráficos, e posteriormente realizar uma análise estatística conforme descrito no item 3.5, os experimentos foram codificados de acordo com as condições estudadas, e portanto, a relação entre estas e o número dos experimentos é apresentada na Tabela 3.1 para a operação em isotérmico e na Tabela 3.2 para perfil.

Tabela 3.1 - Condições estabelecidas no planejamento fatorial para os testes em isotérmico

<b>Experimentos</b>	<b>Q<sub>ali</sub> (L/h)</b>	<b>T<sub>evap</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>ali</sub> (°C)</b>
1	11 (-1)	158 (1)	100 (1)
2	11 (-1)	148 (-1)	100 (1)
3	21 (1)	158 (1)	100 (1)
4	21 (1)	148 (-1)	100 (1)
5	11 (-1)	158 (1)	90 (-1)
6	11 (-1)	148 (-1)	90. (-1)
7	21 (1)	158 (1)	90 (-1)
8	21 (1)	148 (-1)	90 (-1)

Q<sub>ali</sub> = vazão de alimentação, T<sub>evap</sub> = temperatura do evaporador, T<sub>ali</sub> = temperatura da alimentação

Tabela 3.2 - Condições estabelecidas no planejamento fatorial para os testes em perfil

<b>Experimentos</b>	<b>Q<sub>ali</sub> (L/h)</b>	<b>T<sub>evap</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>ali</sub> (°C)</b>
3	21 (-1)	158 (1)	100 (1)
4	21 (-1)	148 (-1)	100 (1)
7	21 (-1)	158 (1)	90 (-1)
8	21 (-1)	148 (-1)	90 (-1)
9	40 (1)	148 (-1)	90 (-1)
10	40 (1)	158 (1)	90 (-1)
11	40 (1)	148 (-1)	100 (1)
12	40 (1)	158 (1)	100 (1)

Q<sub>ali</sub> = vazão de alimentação, T<sub>evap</sub> = temperatura do evaporador, T<sub>ali</sub> = temperatura da alimentação

### 3.3.1- Procedimento de partida da unidade

Para os testes com a câmara de vapor operando na forma isotérmica, anteriormente ao ajuste da temperatura do evaporador, com a câmara ainda fria, retira-se todo o gás contido na mesma fazendo-se vácuo. Já para operações em perfil de temperatura na câmara manteve-se o praticado em experimentos anteriores do grupo, ou seja, o valor de 0,34 bar de pressão na câmara, que é responsável por um perfil de temperatura (por existir uma quantidade de ar não condensável dentro da câmara).

O procedimento de partida da unidade foi iniciado com o nível e composição do tanque pulmão ajustado, realizando-se o aumento gradual da temperatura de alimentação (fazendo-se uso do controle da temperatura do fluido de aquecimento do banho termostático) e, com uma vazão próxima da vazão de operação (a qual foi depois ajustada para as condições de operação) até que a temperatura de alimentação permanecesse estável no valor previamente determinado.

A vazão de alimentação foi então ajustada para o valor desejado fixando-se a frequência de rotação da bomba de alimentação. É importante ressaltar que observa-se que quando ocorrem pontos secos, que caracterizam a quebra de película, o fluxo da corrente de base fica intermitente e as temperaturas dos termopares localizados na câmara de vapor atingem valores elevados e muito distantes do esperados.

O aquecimento da câmara de vapor foi realizado com o aumento progressivo da potência fornecida (controlando-se a temperatura do evaporador por meio do ajuste da potência fornecida pelas resistências elétricas), sempre observando a pressão de operação na câmara de vapor pois o valor limite de segurança é de 10 bar.

O estado estacionário foi observado experimentalmente quando vazão de alimentação, a temperatura de alimentação e a temperatura da câmara permanecem constantes. Ao serem modificadas as condições de operação (perturbação da coluna), esperou-se o sistema entrar em estado estacionário novamente para as coletas das amostras.

### 3.4 ANÁLISE DE FRAÇÃO MÁSSICA DE MEG NA AMOSTRA

Amostras em triplicata foram retiradas da base da unidade, onde a fração mássica de água foi determinada pela análise quantitativa de umidade empregando-se o método de Karl-Fischer e por diferença a fração de monoetilenoglicol (SKOOG e WEST, 1992; PERUZZO, 2013). Ressalta-se que diferente do que convencionalmente se busca em uma

coluna de destilação, neste caso o produto de interesse está na base e não no destilado, uma vez que o MEG é menos volátil que a água.

A titulação é indicada voltametricamente ou amperometricamente pela polarização de um eletrodo de platina duplo e seu ponto de virada (final) é reconhecido quando ocorre uma queda da resistência da solução, causada por um pequeno excesso de moléculas de iodo.

O método de Titulação Karl-Fischer tem sido utilizado com sucesso para a medição de concentração de água em uma amplitude que vai desde algumas partes por milhão até teores relativamente altos (PAL, 1999, PAIVA *et. al.*, 2013). Ocorre uma reação redox em que dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) é oxidado por iodo (I<sub>2</sub>) na presença de água, consumindo-a completamente (Reação descrita na Equação 3.1).



O equipamento possui tubos de secagem com sílica utilizada para absorver os vapores de água que porventura existam no interior do vaso de titulação, evitando que se condense na câmara anódica, aumentando o teor de água da amostra injetada e causando um erro de leitura. Outro procedimento durante a realização das análises consiste em secar o metanol e calcular o fator de correção (F) com água pura. Para o cálculo do fator de correção (F) a amostra deve ser de água pura e este é calculado fazendo uso da Equação 3.2, onde P é o peso da água a ser titulada e V o volume gasto na bureta.

$$F = \frac{1000P}{V} \quad (3.2)$$

No cálculo do quantidade de água da amostra (%H<sub>2</sub>O), utiliza-se a Equação 3.3, onde P é a massa da amostra a ser titulada, V o volume gasto na bureta e F o fator de correção anteriormente calculado.

$$\% H_2O = \frac{FV}{10P} \quad (3.3)$$

Em todas as titulações (fator e amostra) o método indica fazer em triplicata e adotar o valor médio. Foram realizadas no mínimo três

titulações por amostra e alguns valores foram descartados após análise do desvio padrão ficando com no mínimo três valores para a média final do percentual de água. Por diferença, foi calculado o valor do percentual de MEG. Para a determinação da fração média de cada amostra ( $\bar{x}$ ), fez-se uma média aritmética simples dada pela expressão conhecida e apresentada na Equação 3.4.

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j \quad (3.4)$$

Onde  $x_j$  é um dos dados medidos e N é o número total de dados obtidos. A incerteza experimental associada ( $\delta$ ) é calculada através do desvio padrão, dada pela expressão que pode ser visualizada na Equação 3.5.

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2} \quad (3.5)$$

O monoetilenoglicol (MEG) é um dessecante e por este motivo as amostras MEG/água ao serem coletadas na destilação foram imediatamente fechadas e armazenadas em um recipiente fechado com tampa hermética e envolvidas com filme plástico para serem analisadas.

### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E TESTE DE TUKEY

Realizou-se o tratamento estatístico tanto para a forma de operação da câmara em isotérmico quanto perfil fazendo-se uso do Teste de Tukey de forma a identificar a melhor condição de operação. Para tanto, cada experimento foi considerado um tratamento separado e o teste foi aplicado com intervalo de confiança de 95%. A mesma análise foi realizada comparando-se a forma de operação da câmara em isotérmico com perfil.

Em seguida, aplicou-se um planejamento experimental visando identificar efeitos significativos e interação entres estes. A aplicação de planejamento experimental, além de minimizar custos operacionais, permite com que informações possam ser extraídas do resultado utilizando métodos de análise adequado (NETO *et al.*, 1995).

Neste trabalho, os experimentos obedeceram um planejamento fatorial  $2^3$ , sendo as variáveis dependentes a temperatura de alimentação,

temperatura do evaporador e vazão de alimentação e em dois níveis. Assim, um planejamento fatorial completo gerou 8 condições de operação conforme mostrado anteriormente, nas Tabelas 3.1 e 3.2. As variáveis respondidas analisadas foram a fração mássica de MEG na corrente de base para a câmara operando em modo isotérmico, e posteriormente em perfil.

Os dados experimentais foram avaliados com auxílio de um *software* estatístico e em cada resposta estudada foi considerado o nível de confiança de 95%. Para visualização dos efeitos de cada resposta, diagramas de Pareto foram construídos e analisados. Ainda, uma análise da superfície de resposta foi efetuada.

Ressalta-se que o objetivo desta etapa do trabalho (planejamento experimental) foi verificar a existência de efeito combinado e não de determinar condições ótimas de experimentos.

### 3.6 TRATAMENTOS MATEMÁTICOS

Visando realizar uma comparação energética entre a coluna de destilação de película com uma convencional, definiu-se o parâmetro de potência mássica para avaliação. Desta forma, para a unidade de película foi necessário realizar a conversão de vazões volumétricas para mássicas. Este procedimento foi executado com auxílio de uma curva de massa específica construída em diferentes frações mássicas de MEG na mistura (Figura A.1 do Apêndice A) e de acordo com as Equações 3.6 e 3.7.

$$Q_{ali\ mássico} = Q_{ali} * \rho_{ali} \quad (3.6)$$

$$Q_{b\ mássico} = Q_b * \rho_b \quad (3.7)$$

Onde na Equação 3.6,  $Q_{ali\ mássico}$  é vazão mássica da corrente da alimentação em kg/h,  $Q_{ali}$  é a vazão volumétrica da corrente da alimentação em L/h e  $\rho_{ali}$  é a massa específica da composição alimentada em kg/L. Na Equação 3.7,  $Q_{b\ mássico}$  é a vazão mássica da corrente da base em kg/h,  $Q_b$  é a vazão volumétrica da corrente da base em L/h e  $\rho_b$  é a massa específica da composição da corrente da base em kg/L.

Devido a diferença de valores de vazão de alimentação na operação das unidades deste estudo e a industrial, o parâmetro potência mássica foi utilizado para comparação e foi calculado conforme apresentado na Equação 3.8. Considerando-se a base de cálculo de 1 hora,

a vazão mássica de alimentação ( $Q_{ali\ mássico}$ ) foi convertida na massa desta corrente ( $m_{ali\ mássico}$ ).

$$P_{mássica} = \frac{P}{m_{ali\ mássico}} \quad (3.8)$$

Onde  $P_{mássica}$  é a potência mássica em W/kg,  $P$  é a potência em W e  $m_{ali\ mássico}$  é a massa da alimentação em kg durante 1 h de operação.

Ainda, para avaliação das duas formas de fornecimento de calor na coluna (isotérmico e perfil), a recuperação de MEG (% MEG Recuperado) foi calculada conforme a Equação 3.11, também considerando a base de cálculo de 1 hora. Para tanto, as Equações 3.9 e 3.10 foram utilizadas para calcular a quantidade de MEG nas correntes de alimentação e base, respectivamente.

$$m_{MEG\ ali} = m_{ali\ mássico} * (\%MEG_{ali} / 100) \quad (3.9)$$

$$m_{MEG\ base} = m_{b\ mássico} * (\%MEG_b / 100) \quad (3.10)$$

$$\%MEG\ Recuperado = \frac{m_{MEG\ base}}{m_{MEG\ ali}} * 100 \quad (3.11)$$

Onde, na Equação 3.9,  $m_{MEG\ ali}$  é a massa de MEG na corrente de alimentação em kg durante 1 h de operação,  $m_{ali\ mássico}$  é a massa da corrente da alimentação em kg também durante 1 h de operação,  $\%MEG_{ali}$  é a fração mássica da composição alimentada em %. Da mesma forma, na Equação 3.10 para a corrente da base,  $m_{MEG\ base}$  é a massa de MEG na corrente de base em kg para 1 h de operação,  $m_{b\ mássico}$  é a massa da corrente da base em kg também para 1 h de operação e  $\%MEG_b$  é a fração mássica da composição da base em percentual (%).

Outro parâmetro utilizado para analisar a destilação foi o fator de separação (S), obtido pela Equação 3.12

$$S = \frac{\left(\frac{xL}{xH}\right)^T}{\left(\frac{xL}{xH}\right)^B} \quad (3.12)$$

Onde  $xL$  é a fração molar do componente leve (água) e  $xH$  a fração molar do componente pesado (MEG). E o índice T referente a corrente de topo e B a corrente da base.

### 3.7 ANÁLISE DE INCERTEZA EXPERIMENTAL

Para qualquer experimento é fundamental que seja realizada uma análise de incerteza dos parâmetros experimentais uma vez que os mesmos são obtidos como medidas diretas e indiretas. Medidas diretas são as obtidas pelos instrumentos de medição utilizados no experimento e indiretas são as calculadas por meio das medidas diretas (ALBERTAZZIE SOUZA, 2008).

Neste trabalho, foram realizados os cálculos das incertezas da medida da vazão, da temperatura e do teste Karl-Fischer. Este desenvolvimento é apresentado no Apêndice B, Tabela B.1 e Tabela B.2.



## 4 RESULTADOS

Inicialmente é apresentado neste capítulo a caracterização da matéria prima e em seguida são discutidos os resultados experimentais da unidade piloto para os ensaios realizados com a câmara de vapor operando em condição isotérmica e com perfil de temperatura. Posteriormente, são apresentados os resultados da mistura TEG e água que, conforme já citado, foi avaliada para confirmar tendências de misturas envolvendo glicóis, corroborando assim os resultados obtidos com os experimentos de MEG/água. Na continuidade, a comparação entre a operação da câmara em isotérmico e em perfil é apresentada, considerando-se apenas a mistura MEG/água. E por fim a avaliação da destilação de MEG/água em série (considerando colunas consecutivas) foi realizada, alimentando-se a unidade subsequente com a melhor fração mássica de MEG obtida na base da coluna anterior. Neste caso, realizou-se uma avaliação dos requerimentos energéticos da unidade de película, comparando-se com uma industrial.

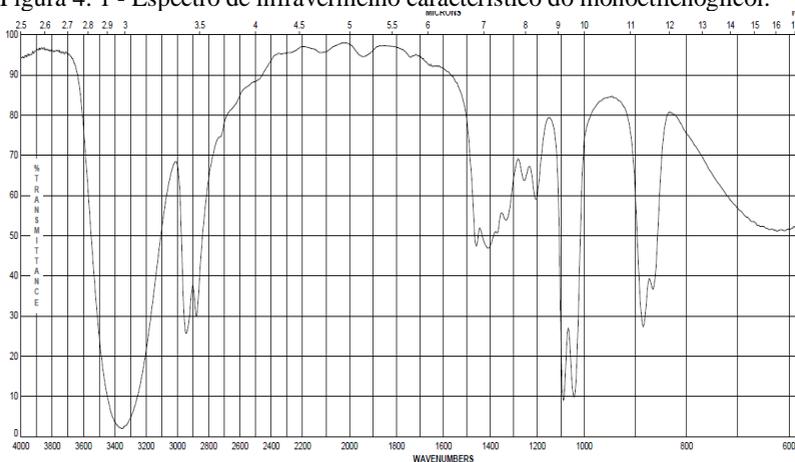
Conforme já citado, foi utilizada a mistura binária MEG/água, com composição de alimentação de 66% em massa de MEG (valor este também empregado para o caso de TEG). As condições de vazão e temperatura de alimentação bem como temperatura do evaporador foram variadas e são apresentadas em conjunto com os resultados visando facilitar a análise dos mesmos. Em todos os casos, foi observado a influência de cada uma dessas variáveis em relação à fração mássica de glicol recuperada.

### 4.1-CARACTERIZAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL

Conforme citado no item 3.3, para a alimentação foi utilizado uma mistura sintética de monoetilenoglicol e água (66% MEG mássico). Portanto fez-se necessário uma caracterização do monoetilenoglicol. Esta caracterização foi realizada por espectrofotometria de infravermelho, *Fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR). Sabe-se que o monoetilenoglicol (MEG) apresenta picos característicos do grupamento hidroxila (O-H) na região de transmitância em  $3300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , a ligação (C-C) na região de transmitância de  $700 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  e o grupamento alcano (C-H) na região de transmitância de  $2950 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  (ALLINGER, 1978).

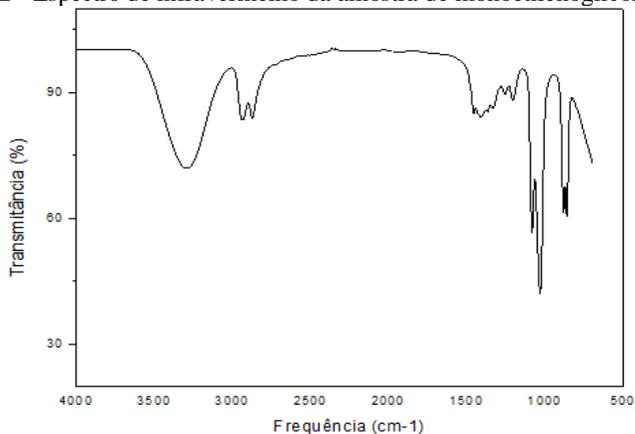
Dessa forma, na Figura 4.1 apresenta-se o espectro padrão do monoetilenoglicol e na Figura 4.2 o resultado do espectro infravermelho do monoetilenoglicol utilizado na alimentação .

Figura 4. 1 - Espectro de infravermelho característico do monoetilenoglicol.



Fonte: Sigma – Aldrich (2016).

Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da amostra de monoetilenoglicol.



Fonte : Autor (2016).

Comparando-se o resultado da amostra com o padrão foi possível observar que o monoetilenoglicol utilizado nos experimentos apresenta os mesmos picos que relatados na literatura comprovando que o MEG utilizado na composição da alimentação encontrava-se puro.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as propriedades das substâncias puras e da mistura alimentada.

Tabela 4.1 - Propriedades do monoetilenoglicol, água e da mistura.

Reagente/mistura	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )*	Ponto de ebulição (° C)**
Monoetilenoglicol (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1,113	197,1
Água (H <sub>2</sub> O)	0,998	100
TEG	1,124	285
MEG/água (66% MEG mássico)	1,0692	112,8

\*Massa específica para temperatura de 20 °C;

\*\* Temperatura de ebulição à pressão atmosférica (1 atm).

## 4.2 CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

Os resultados obtidos para o estudo da recuperação de MEG com a unidade operando isotermicamente são apresentados resumidamente na Tabela 4.2. No Apêndice C, Tabela C.1, são apresentados os resultados completos dos experimentos. Observa-se que o maior valor obtido de fração mássica de MEG na base foi de 88,6%, para o denominado Exp 6, nas condições mais brandas estudadas, ou seja, vazão de alimentação igual a 11,13 L/h, temperatura da alimentação a 90 °C e temperatura do evaporador de 148,35 °C (valor circulado na Tabela 4.2).

Em relação ao fornecimento de energia na condição de operação isotérmica, observa-se que mesmo com a temperatura constante em toda a parede entre a câmara de vapor e o tubo de destilação, existe uma diferença de temperatura entre a base e o topo da destilação. Mesmo havendo interação no topo com a temperatura da alimentação, atribui-se esta diferença de temperatura entre a base e o topo à condensação e evaporação dos componentes presentes na película, criando uma seção enriquecida no componente mais volátil (e de ponto de ebulição menor) na parte superior da unidade, atribuindo assim a temperatura menor neste ponto. Desta forma, mesmo com o fornecimento constante de energia ao longo do comprimento da unidade, característica de um evaporador, por exemplo, a unidade funciona como uma destilação.

Tabela 4.2 - Resumo dos resultados obtidos para os testes com condições isotérmicas.

Variável	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp5	Exp6	Exp7	Exp8
Condições de entrada (Fração mássica de MEG na alimentação = 66%)								
T <sub>ali</sub> (° C)	100,15	100,00	100,24	99,00	90,65	90,00	90,40	90,00
T <sub>evap</sub> (° C)	158,03	147,67	158,44	148,10	158,42	148,35	158,06	149,55
Q <sub>ali</sub> (L/h)	11,33	11,15	21,28	21,41	11,54	11,13	21,63	21,23
Resultados								
Q <sub>b</sub> (L/h)	6,77	7,90	16,80	16,38	8,11	7,72	17,38	16,64
T <sub>b</sub> (° C)	145,61	135,33	144,72	134,00	144,89	134,08	145,34	132,50
T <sub>t</sub> (° C)	122,97	122,00	127,51	119,00	129,87	122,75	123,61	119,64
T <sub>1</sub> (° C)	159,09	149,50	158,87	150,00	159,71	149,00	158,35	150,33
p (bar)	6,46	5,00	6,45	5,11	6,57	5,00	6,36	5,14
P (W)	3085,31	2423,74	3233,50	3786,22	2550,8	2496,47	3574,77	3935,99
P mássica (W/kg)	254,66	203,32	142,14	165,39	206,75	209,82	154,58	173,40
X <sub>b</sub> (%)	<b>84,40</b>	<b>86,52</b>	<b>82,44</b>	<b>81,83</b>	<b>82,58</b>	<b>88,61</b>	<b>81,93</b>	<b>82,45</b>
Desvio padrão	0,219	0,431	0,64	0,585	1,103	0,136	0,553	0,458

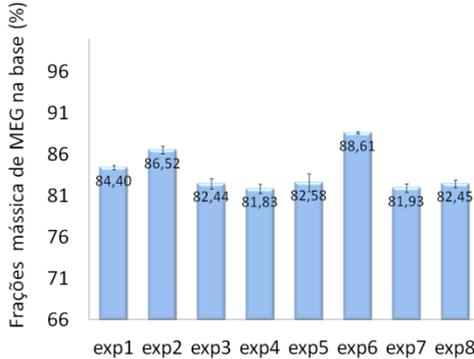
T<sub>ali</sub> = temperatura da alimentação, T<sub>b</sub> = temperatura da base da destilação, T<sub>t</sub> = temperatura do topo da destilação, T<sub>1</sub> = temperatura inferior da câmara de vapor, p = pressão máxima da câmara de vapor, P = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor, Q<sub>b</sub> = vazão da base da destilação, Q<sub>ali</sub> = vazão de alimentação, X<sub>b</sub> = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação.

A diferença entre o maior valor obtido para fração mássica de MEG na corrente de base (Exp 6) e o pior (Exp 4) foi de 6,77%, o que não pode ser considerado muito elevado. Este resultado permite a avaliação de que poderiam não haver diferenças relevantes nas condições de operação para a recuperação de MEG com a câmara de vapor fornecendo calor na forma isotérmica. Porém, é importante ressaltar que, no Exp 4, foi requerido maior potência no termossifão para alcançar maior temperatura do evaporador assim como houve maior consumo energético pelo banho da alimentação uma vez que a temperatura de alimentação neste experimento foi em torno de 100 °C.

Ao observar o segundo maior resultado (Exp 2), percebe-se a tendência de que vazões menores de alimentação favorecem a recuperação de MEG. Na Figura 4.3, apresentam-se os resultados para a variação obtida na fração mássica de MEG com a câmara em isotérmico e seus respectivos desvios padrão. Ressalta-se que na referida figura, o eixo y tem início no valor da fração mássica da alimentação (66%) de forma que as barras representam o incremento na fração mássica da base acima do alimentado. Convém citar que Texeira (2014), em seu trabalho

de simulação do processo tradicional, (Tabela 2.4) obteve um resultado similar de 85,81% para a fração mássica de MEG, o que vem corroborar o resultado apresentado no teste denominado Exp 6.

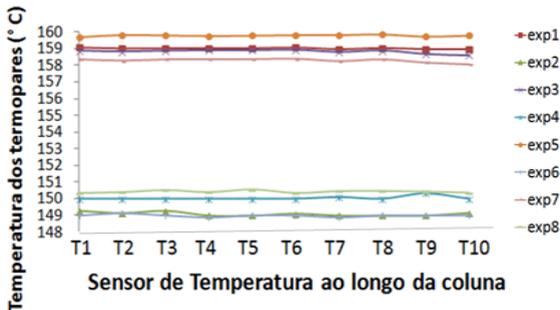
Figura 4.3 - Frações mássicas de MEG na corrente de base obtidas nos testes com a câmara operando na forma isotérmica.



Fonte: Autor (2016).

Na Figura 4.4, onde é apresentada a variação de temperatura na câmara e com base nos resultados apresentados na Tabela C.1 no Apêndice C, nota-se que a variação da temperatura está dentro do erro da medição (1 °C), considerando-se que toda a câmara de vapor operou à mesma temperatura, ou seja, de forma isotérmica.

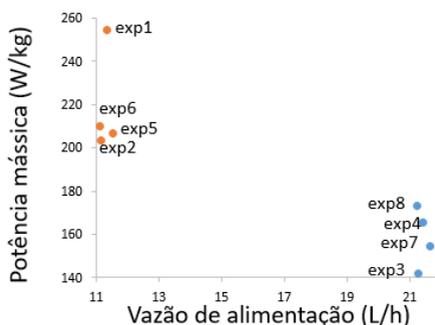
Figura 4.4 - Perfil das temperaturas ao longo da câmara de vapor (termossifão) quando os testes foram conduzidos em modo isotérmico.



Fonte: Autor (2016).

Como um processo de destilação convencional apresenta elevado consumo energético e a proposta aqui estudada de destilação de película descendente com aquecimento fornecido pela câmara de vapor visa intensificação energética, realizou-se uma avaliação da potência fornecida em relação as condições experimentais aplicadas. Da Figura 4.5 a Figura 4.7 ilustram-se, respectivamente, a relação da potência mássica com a variação da vazão de alimentação ( $Q_{ali}$ ), com a temperatura de alimentação ( $T_{ali}$ ) e com a temperatura do evaporador ( $T_{evap}$ ).

Figura 4. 5 - Relação entre a potência mássica necessária com a variação da vazão da alimentação para os testes em isotérmico.



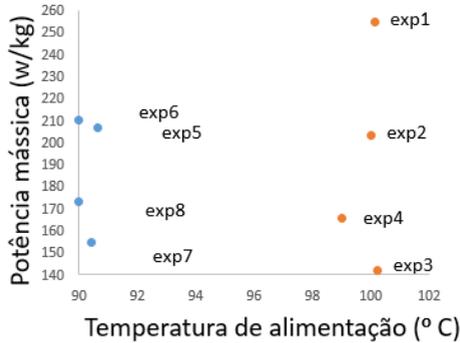
Fonte: Autor (2016).

Conforme pode ser observado, os experimentos com menor vazão de alimentação exigiram maior potência mássica. Acredita-se que nesta condição de menor vazão na coluna de destilação ocorra maior taxa de troca de calor e massa entre a câmara de vapor e o tubo de destilação devido a formação de uma película de menor espessura resultante requerendo assim mais potência. Em relação à temperatura de alimentação e a do evaporador, não foi observada nenhuma tendência relacionando-se estas variáveis com a potência mássica exigida (Figuras 4.6 e 4.7).

A condição que demandou maior potência mássica foi a aplicada no experimento 1, o qual tem menor vazão, maior temperatura de evaporador e maior temperatura de alimentação, ou seja, foi a condição mais aquecida da coluna de destilação. O segundo maior valor requerido para potência mássica foi encontrado na execução do experimento 6, onde impôs-se os menores valores de vazão e temperatura de alimentação assim como da temperatura de evaporador, sendo esta a condição menos

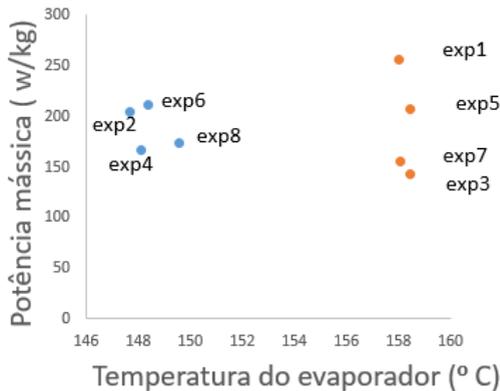
aquecida da unidade. Dessa forma, é possível afirmar que potência requerida nos experimentos realizados é função da vazão de alimentação.

Figura 4.6 - Relação entre a potência mássica necessária com a variação da temperatura da alimentação para os testes em isotérmico.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.7 - Relação entre a potência mássica com a variação da temperatura do evaporador para os testes em isotérmico.



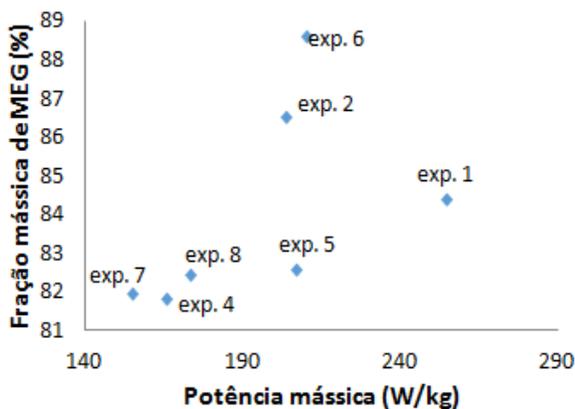
Fonte: Autor (2016).

Na Figura 4.8, que relaciona a fração mássica de MEG na base em função da potência mássica requerida, observa-se que quando valores elevados de potência foram exigidos, foram obtidos os maiores valores de

frações mássicas de MEG na base. Conforme já discutido, esse comportamento pode ser explicado devido à aplicação de menor valor de vazão de alimentação. Observa-se que no experimento 6 a fração mássica de MEG obtida na base foi de 88,61%, requerendo menor potência mássica que o experimento 1 onde obteve-se o valor de 84,40%. No primeiro caso, as temperaturas de alimentação e do evaporador utilizadas foram as mais baixas e no segundo as mais altas.

Este resultado indica que as condições experimentais mais brandas podem ser as mais indicadas para o processo de separação. Porém, como o experimento 1 (condição mais aquecida) ainda permitiu a obtenção de um valor elevado de fração mássica de MEG na base em relação aos outros, é possível haver influência nos resultados obtidos por um relação entre a vazão da alimentação e temperaturas do evaporador e alimentação.

Figura 4.8 - Relação entre a fração mássica de MEG na base e a potência mássica para os testes em isotérmico.



Fonte: Autor (2016).

Assim, visando estudar o comportamento da unidade, observou-se separadamente a influência de cada parâmetro sobre o percentual de MEG recuperado (itens 4.2.1 a 4.2.3). Assim, fixando-se dois dos três parâmetros pode-se observar nas Tabelas 4.3 a 4.5 a influência direta ou inversa das variáveis avaliadas sobre a recuperação do glicol. Em todos os resultados apresentados a seguir,  $X_b$  refere-se à fração mássica de MEG na corrente de base,  $Q_{ali}$  refere-se à vazão de alimentação,  $T_{ali}$  à temperatura desta corrente e  $T_{evap}$  à temperatura do evaporador.

#### 4.2.1 Influência da vazão de alimentação

Independente da temperatura de alimentação e da temperatura do evaporador, quando aumentou-se a vazão, a fração mássica de MEG retirada na corrente de base diminuiu (Tabela 4.3). Este comportamento é atribuído ao fato de que com o incremento da vazão, tem-se um aumento na espessura e na velocidade do filme (apesar da contribuição da velocidade no sentido radial ser maior que a longitudinal) diminuindo o tempo de retenção do líquido no tubo de destilação e por conseguinte o tempo de contato, reduzindo assim a evaporação do filme e por consequência prejudicando a recuperação de MEG.

Tabela 4.3 - Relação entre a vazão de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em isotérmico.

$T_{\text{ali}}$ (° C)	$T_{\text{evap}}$ (° C)	$Q_{\text{ali}}= 11 \text{ L/h}$		$Q_{\text{ali}}= 21 \text{ L/h}$	
		$X_b$ (%)	$X_b$ (%)	$Q_{\text{ali}}/X_b$ (%)	Influência
90	148	88,61	82,45	Aumento/diminui	Inversa
100	148	86,52	82,41	Aumento/diminui	Inversa
90	158	82,58	81,93	Aumento/diminui	Inversa
100	158	84,40	82,44	Aumento/diminui	Inversa

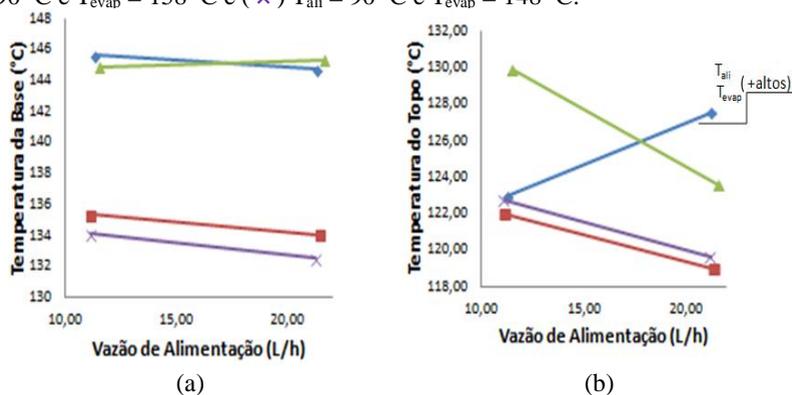
Nas Figuras 4.9 a 4.11, são apresentados respectivamente os perfis das temperaturas de base e topo, da diferença entre estas variáveis, da vazão de produto de base e fração mássica de MEG nesta corrente quando variou-se a vazão de alimentação na condição isotérmica da temperatura da câmara de vapor.

Observando a Figura 4.9 (a) e (b) visualiza-se que o aumento de vazão induz ao decréscimo tanto da temperatura de base quanto do topo em três dos casos estudados. Para o caso em que a temperatura do evaporador foi de 148 °C e a da alimentação 90 °C, a temperatura da base ficou praticamente constante, sendo considerado assim um resultado similar aos outros uma vez as diferenças apresentadas são muito pequenas. Esta variação pode até ser considerada desprezível pois está dentro do erro da medida de temperatura (1 °C) conforme apresentado na Tabela B.1 no apêndice B.

Em uma coluna convencional de destilação, ao aumentar a vazão de alimentação tem-se a redução do perfil de temperatura ao longo da coluna (mantendo-se a mesma quantidade de fornecimento de energia), uma vez que a mesma está enriquecida com líquido. Este comportamento também foi observado na unidade de destilação de película, mesmo que pouco pronunciado para a temperatura da base.

Esta variação pequena e decrescente também é observada para a temperatura de topo, com exceção da condição onde  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que apresenta um aumento de  $4,54\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Atribui-se este comportamento ao fato de que a temperatura do evaporador é mais alta, assim como a de alimentação, gerando assim a condição mais aquecida da coluna. Neste caso, o efeito destas variáveis pode estar minimizando o da vazão. Também vale ressaltar que para as condições onde  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obteve-se a maior redução na temperatura do topo (igual a  $6,26\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), evidenciando o efeito de resfriamento provocado pelo aumento de vazão.

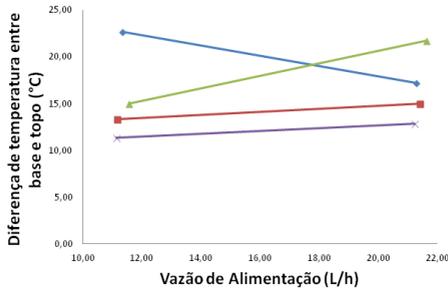
Figura 4.9 - Perfil de temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a vazão de alimentação variou de 11 L/h para 21 L/h, para a mistura MEG e água e com câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Autor (2016).

Este fato pode ser corroborado pela análise da diferença de temperatura entre a base e o topo da coluna, apresentada na Figura 4.10. Como a câmara opera com a mesma temperatura ao longo de sua extensão (isotérmico), as maiores temperaturas de base e topo da coluna de destilação são alcançadas com o evaporador a  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Neste caso, percebe-se que ao aumentar o valor da vazão de alimentação, aumenta a diferença de temperatura no tubo de destilação, sendo mais uma vez melhor evidenciado para a condição de  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e minimizado o efeito da vazão para a condição  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Figura 4.10 - Diferença de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação quando a vazão de alimentação variou de 11 L/h para 21 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

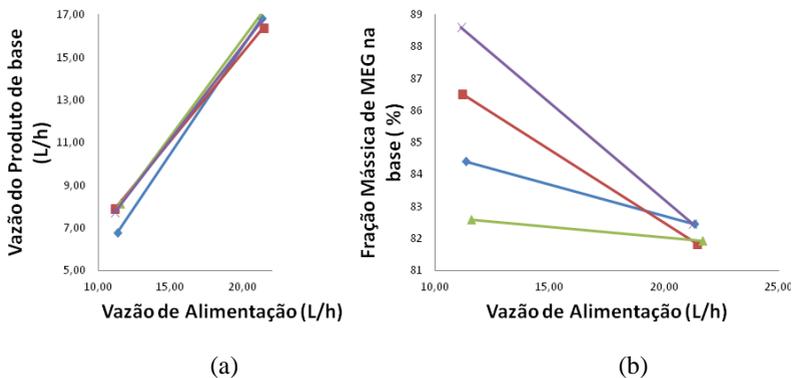


Fonte: Autor (2016).

O efeito isolado do aumento da vazão de alimentação nas variáveis da vazão da base e a fração de MEG nesta corrente podem ser visualizados na Figura 4.11. De acordo com a Figura 4.11 (a), com o aumento da vazão de alimentação há um aumento da vazão do produto de base, porém com menor recuperação deste - Figura 4.11 (b). Este comportamento era esperado em destilação, pois com o aumento da vazão resfria-se a coluna, somado a diminuição do tempo de contato dentro do tubo de destilação, a troca térmica fica menor. Na destilação de filme não se tem equilíbrios termodinâmicos, ao contrário da destilação convencional, a troca térmica ocorre somente na fase da interface. Fora do filme a taxa de transferência de massa desaparece completamente (KASIRI ET DORJ, 2012).

Ainda, é possível observar que a influência da vazão na redução da fração mássica de MEG no produto de base é maior quando a temperatura do evaporador foi mais baixa, sendo esta diferença de 4,69 % quando  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (  $\blacksquare$  no gráfico) e 6,16 % quando  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (  $\times$  no gráfico). Este efeito é explicado pelas análises anteriormente descritas das temperaturas no interior do tubo de destilação uma vez que nestas duas condições obteve-se as menores diferenças de temperatura entre base e topo da coluna, quando aumentou-se a vazão. Ou seja, nestes casos, o efeito da mudança de valor desta variável é mais pronunciado, resultando no maior decréscimo da fração mássica de MEG na corrente da base.

Figura 4.11 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a vazão de alimentação variou de 11 L/h para 21 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (◆)  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (■)  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (×)  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Autor (2016).

## 4.2.2 Influência da temperatura do evaporador

Da mesma forma que anteriormente, foi observado a relação entre o incremento da temperatura do evaporador com a fração mássica de MEG na base, e estes resultados são resumidos na Tabela 4.4. Assim como para a influência da vazão de alimentação, tem-se uma relação inversa para a temperatura do evaporador. Salienta-se que no caso de  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 21\text{ L/h}$  (destacado na Tabela 4.4), o aumento da temperatura do evaporador resultou em um aparente aumento da fração mássica de MEG. Porém, a diferença é aceitável pois se encontra na faixa de erro experimental (Tabela B.2 do Apêndice B), e portanto, considerou-se o efeito como constante, sendo possível atribuir a hipóteses de que existe também uma relação inversa neste caso e consequentemente para todos. Nestas condições, o aumento da temperatura do evaporador permitiu maiores temperaturas dentro da coluna de destilação, induzindo ao favorecimento da evaporação do MEG o qual foi arrastado para o topo, diminuindo assim seu percentual na base (Tabela 4.4).

Conforme demonstrado por Parisotto (2013) para testes com a câmara operando em isotérmico na separação da mistura etanol/água, o aumento da temperatura na base da coluna de destilação (por

consequência da maior temperatura do evaporador), resulta no aumentoda vazão de destilado e menor fração do produto mais leve no topo (neste caso o etanol). Este comportamento é o esperado para uma coluna de destilação convencional quando eleva-se a temperatura do refeedor. E também foi observado para a mistura MEG/água, onde mais leve é a água, logo a composição da corrente de topo apresenta uma menor fração mássica de água e maior de MEG, demonstrando o arraste deste componente para esta corrente da coluna e empobrecendo a de base, que é o objeto de interesse neste estudo.

Tabela 4.4 - Relação entre a temperatura do evaporador e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em isotérmico.

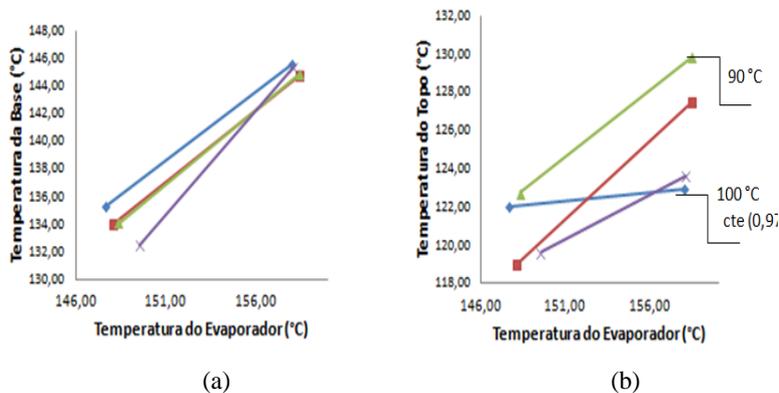
$T_{ali}$ (°C)	$Q_{ali}$ (°C)	$T_{evap} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{evap} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$		<b>Influência</b> $T_{evap}/X_b$ (%)	<b>Função</b>
		$X_b$ (%)		$X_b$ (%)			
90	11	88,61		82,58		Aumento/diminui	Inversa
100	11	86,52		84,40		Aumento/diminui	Inversa
90	21	82,45		81,93		Aumento/diminui	Inversa
<b>100</b>	<b>21</b>	<b>81,83</b>		<b>82,44</b>		<b>Aumento/constante</b>	<b>Inversa*</b>

\*Considerar uma função inversa foi uma hipótese pois as frações mássicas são consideradas constantes pela variação da análise do Karl Fischer, Tabela B2 do Apêndice B.

Nas Figuras 4.12 a 4.14, são apresentados respectivamente os perfis das temperaturas de base e topo, da diferença entre estas variáveis, da vazão de produto de base e fração mássica de MEG nesta corrente quando variou-se a temperatura do evaporador na condição isotérmica da temperatura da câmara de vapor.

A análise da Figura 4.12 demonstra que o aumento da temperatura do evaporador induz ao aumento da temperatura da base e do topo no tubo de destilação em todas as condições, confirmando o que já foi citado anteriormente. Em todos os casos, o aumento da temperatura da base - Figura 4.12 (a) - seguiu a ordem de aumento da temperatura do evaporador (em torno de 10 °C), onde é possível afirmar que os efeitos das outras variáveis estudadas são minimizados. Já para a temperatura de topo - Figura 4.12 (b) - observa-se que os maiores incrementos foram para os extremos (menores e maiores conjuntos de vazão e temperatura de alimentação combinados) A exceção foi para a condição  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali}=11\text{ L/h}$ , onde observou-se que este incremento foi mínimo para temperatura de topo (0,97°C), sendo inclusive podendo ser atribuído ao erro de medição do sensor de temperatura.

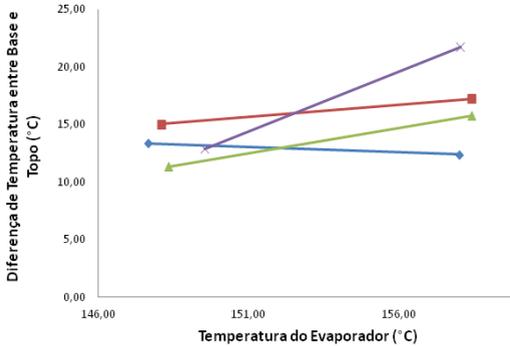
Figura 4.12 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (◆)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$ , (■)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (▲)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e (×)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ .



Fonte: Autor (2016).

O comportamento descrito é corroborado pela análise da diferença de temperatura obtida no interior da coluna (base e topo) que é apresentada na Figura 4.13. As maiores diferenças nas temperaturas da coluna foram observadas na combinação das condições extremas das outras variáveis em questão deste estudo, ou seja, com  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e com  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$ . Uma vez que a temperatura da base teve seu aumento em igual magnitude em todos os casos, e a temperatura topo apresentou maior valor quando vazão e temperatura da alimentação foram ou mais altas ou mais baixas simultaneamente, toda a coluna se deslocou para uma condição mais aquecida neste caso. Desta forma, o efeito da variação na temperatura do evaporador não é pronunciado no perfil de temperatura da coluna.

Figura 4.13 - Diferença de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação quando a temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: ( ◆ )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 11\text{ L/h}$ , ( ■ )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 21\text{ L/h}$ , ( ▲ )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 11\text{ L/h}$  e ( × )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 21\text{ L/h}$ .

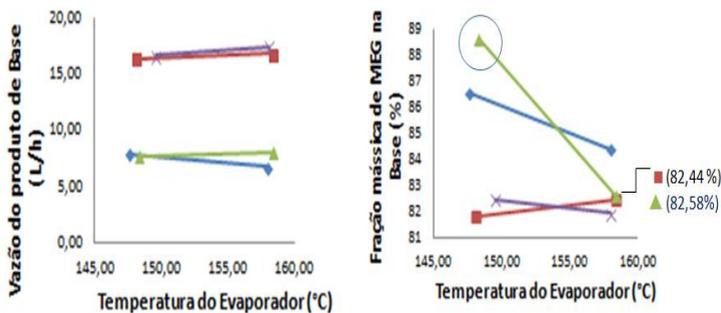


Fonte: Autor (2016).

A influência da temperatura do evaporador na vazão de produto de base não é relevante, conforme pode ser visualizado na Figura 4.14 (a). Conforme já apresentado na Tabela 4.4, o aumento da temperatura do evaporador resulta em menores fração mássicas de MEG na base - Figura 4.14 (b). Ressalta-se que as menores diferenças foram observadas nas vazões mais altas, tendo-se inclusive uma tendência de aumento (já abordada como constante na análise da Tabela 4.4) quando a temperatura da alimentação foi a mais alta ( ■ no gráfico).

O maior efeito do incremento da temperatura do evaporador pode ser percebido para a condição  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 11\text{ L/h}$ , que em conjunto com a condição  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 21\text{ L/h}$  apresentou o menor gradiente de temperatura ao longo da coluna (Figura 4.7) devido às temperaturas mais altas de topo geradas. Dessa forma, poderia-se concluir que maior efeito na fração mássica de MEG é observado pela variação da temperatura do evaporador quando toda a unidade está mais aquecida. No entanto, a condição  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{\text{ali}} = 21\text{ L/h}$  ( ■ no gráfico) apresenta pouca alteração (considerada constante, como já citado) demonstrando que neste caso, a combinação do efeito com a vazão de alimentação.

Figura 4.14 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a temperatura do Evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEGe água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (♦)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  (■),  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (▲)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e (×)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ .



(a)

(b)

Fonte: Autor (2016).

### 4.2.3 Influência da temperatura de alimentação

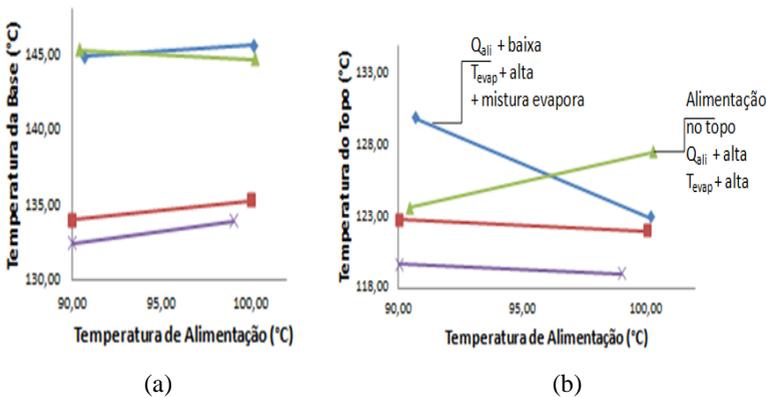
Quando se avaliou separadamente a influência da temperatura de alimentação, observou-se que para a temperaturas mais altas do evaporador obtem-se o aumento do percentual de MEG na base (relação direta) e para temperaturas mais baixas esta recuperação é dificultada (relação inversa), conforme pode ser visualizado na Tabela 4.5. No primeiro caso, a variação da temperatura de alimentação não é prejudicial pela unidade estar mais aquecida. Já quando o evaporador está no valor de 148 °C, este aumento da temperatura na corrente de alimentação favorece a evaporação do MEG ao longo do tubo de destilação arrastando-o para o topo, conseqüentemente ficando menos enriquecido na base.

Tabela 4.5 - Relação entre a temperatura de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em isotérmico.

$Q_{ali}$ (L/h)	$T_{evap}$ (°C)	$T_{ali} = 90\text{ °C}$ $X_b$ (%)	$T_{ali} = 100\text{ °C}$ $X_b$ (%)	Influência	
				$T_{ali}/X_b$ (%)	Função
11	158	82,58	84,40	Aumento/aumenta	Direta
21	158	81,93	82,44	Aumento/aumenta	Direta
11	148	88,61	86,52	Aumento/diminui	Inversa
21	148	82,45	81,83	Aumento/diminui	Inversa

Nas Figuras 4.15 a 4.17, são apresentados respectivamente os perfis das temperaturas de base e topo, da diferença entre estas variáveis, e da vazão de produto de base e fração mássica de MEG nesta corrente quando variou-se a temperatura da alimentação na condição isotérmica da temperatura da câmara de vapor.

Figura 4.15 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali}= 11 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 158 \text{ }^\circ\text{C}$  e (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali}= 11 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 148 \text{ }^\circ\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali}= 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 158 \text{ }^\circ\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali}= 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 148 \text{ }^\circ\text{C}$ .



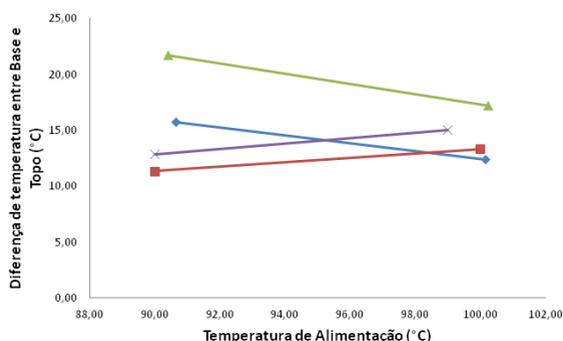
Fonte: Autor (2016).

Observa-se na Figura 4.15 (a) que a variação na temperatura de alimentação não determina alterações relevantes na temperatura da base, pois as pequenas inclinações visualizadas na figura indicam diferenças que estão dentro da variação de 1 °C considerado erro de medida do sensor de temperatura. Para a temperatura do topo - Figura 4.15 (b) - quando o evaporador está no valor mais baixo (148 °C) esta tendência permanece, porém, a 158 °C tem-se diferenças que devem ser consideradas ao variar a temperatura de alimentação. É importante lembrar que alimentação é realizada na parte superior da unidade, sendo que esta região tende a ser justamente mais influenciada por sua modificação. Com  $T_{evap}= 158 \text{ }^\circ\text{C}$  e vazão de 21 L/h (  $\blacktriangle$  no gráfico) o comportamento foi dentro do esperado verificando-se um aumento de 3,9 °C na temperatura de topo quando a de alimentação foi incrementada. Porém, para vazão de 11 L/h houve um decaimento nesta temperatura, da

ordem de 6,9°C. Com a unidade operando com um perfil de temperatura na destilação mais elevado devido à temperatura do evaporador mais alta, e com vazão mais baixa (película mais fina), o aumento da temperatura de alimentação é propagado por toda a unidade e não somente na parte superior. Com isso, quantidades de MEG não são arrastadas para o topo por evaporação pois toda a unidade está em temperaturas mais altas, combinando com a elevação da temperatura de alimentação. Assim, a evaporação de água continua sendo favorecida, e por isso a temperatura de topo apresenta um valor mais baixo.

Este comportamento também pode ser visualizado do ponto de vista do perfil gerado dentro do tubo de destilação pela diferença de temperatura entre base e topo, apresentado na Figura 4.16. A condição citada anteriormente  $Q_{\text{ali}} = 11 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ °C}$  (♦ no gráfico) tem a maior inclinação de reta quando a temperatura de alimentação é alterada. Também observa-se uma inclinação elevada para a condição  $Q_{\text{ali}} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ °C}$ . As duas maiores diferenças de temperaturas no tubo de destilação geradas pelo aumento da temperatura da alimentação são encontradas quando a temperatura do evaporador é mais alta. Isto se traduz no aumento da fração mássica de MEG na base, conforme demonstrado na Tabela 4.5.

Figura 4.16 - Diferença de temperatura entre a base e o topo do tubo de destilação quando a temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições:(♦)  $Q_{\text{ali}} = 11 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ °C}$ , (■)  $Q_{\text{ali}} = 11 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 148 \text{ °C}$ ,(▲)  $Q_{\text{ali}} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ °C}$  e (×)  $Q_{\text{ali}} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 148 \text{ °C}$ .

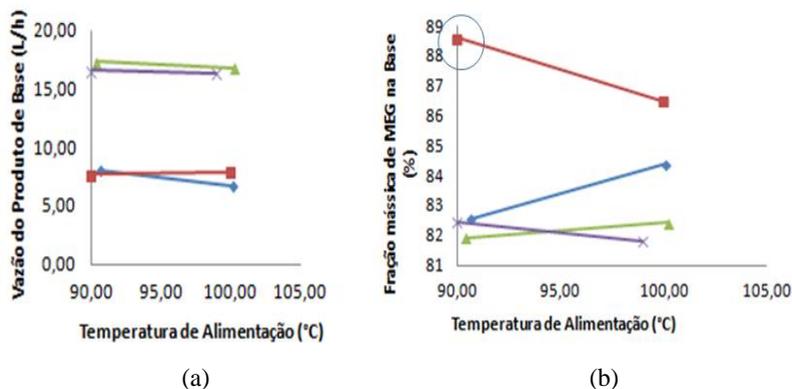


Fonte: Autor (2016).

Porém, conforme já discutido, a diferença gerada pela variação da temperatura de alimentação é positiva em uma condição e negativa em outra. Para o caso  $Q_{ali} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$  (  $\blacktriangle$  ), onde existe uma queda na diferença, o aumento da fração mássica de MEG na base é muito pequeno, conforme pode ser visto na Figura 4.17. Isto devido ao valor elevado da vazão de alimentação. Quando  $Q_{ali} = 11 \text{ L/h}$ , o incremento de MEG é maior, condizente com a análise da Figura 4.15 (a) e 4.16.

Na Figura 4.17 (a) é mostrado que a vazão do produto de base praticamente não se alterou com o aumento de temperatura de alimentação. As diferentes relações (direta e inversa) existentes para o aumento da temperatura da alimentação nas diferentes condições de temperatura do evaporador demonstradas na Tabela 4.5 podem ser melhor visualizadas na Figura 4.17 (b).

Figura 4.17 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a Temperatura da alimentação variou de  $90^\circ\text{C}$  para  $100^\circ\text{C}$ , para a mistura MEG e água e com a câmara operando em isotérmico, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{ali} = 11 \text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $Q_{ali} = 11 \text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148 \text{ }^\circ\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{ali} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$  e (  $\times$  )  $Q_{ali} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap} = 148 \text{ }^\circ\text{C}$ .



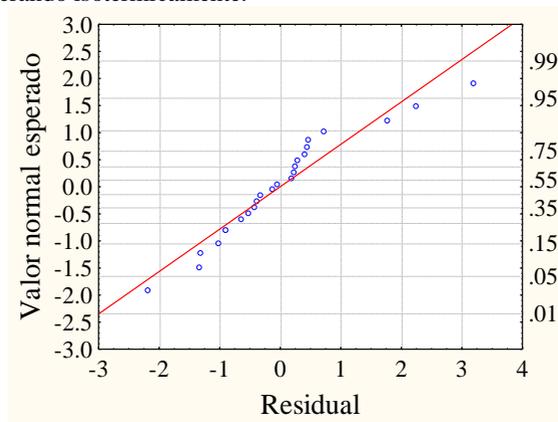
Fonte: Autor (2016).

#### 4.2.4 Teste de Tukey e análise da interação entre variáveis

Inicialmente, para avaliar qual condição aplicada (experimento) produziu melhor resultado, procedeu-se um Teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%. Para tanto, todos os resultados das análises de Karl-Fischer aplicadas nas amostras retiradas da base foram utilizados.

Na Figura 4.18 é apresentado a relação entre os valores normais esperados e o resíduo. Observa-se que os valores obedecem uma curva de distribuição normal uma vez que todos aproximam-se da reta.

Figura 4.18 - Relação entre os valores normais esperados e o resíduo para todos os resultados obtidos de fração mássica de MEG na base nos testes com a câmara operando isotermicamente.

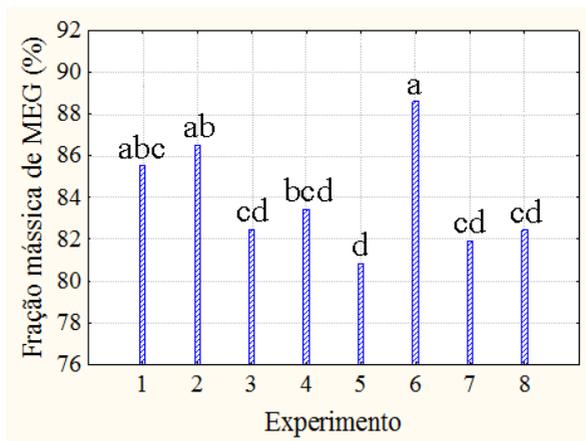


Fonte: Autor (2016).

Cada experimento realizado foi considerado um tratamento e a partir do resultado da análise de variância (ANOVA) observou-se que existe diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ). Assim, o resultado do Teste de Tukey é apresentado na Figura 4.19. Observa-se que os experimentos 1, 2 e 6 são, na média, estatisticamente iguais e superiores aos outros (indicados com a). Porém, os experimentos 1 e 2 não apresentam diferenças em relação ao 4, que por sua vez, também não apresenta diferenças em relação ao 3, 7 e 8.

Nos experimentos 1, 2 e 6 (estatisticamente superiores) a vazão de alimentação imposta foi sempre em torno de 11 L/h, e no experimento 5 (estatisticamente inferior) foi 21 L/h. Nenhuma tendência foi observada entre as temperaturas de alimentação e evaporador, ou seja, nestes experimentos, os valores destas variáveis variaram. Assim, é possível considerar a hipótese de haver interação entre as variáveis estudadas.

Figura 4.19 - Resultado do Teste de Tukey para os experimentos realizados com a câmara operando isotermicamente (a corresponde ao tratamento estatisticamente superior e d, o inferior).

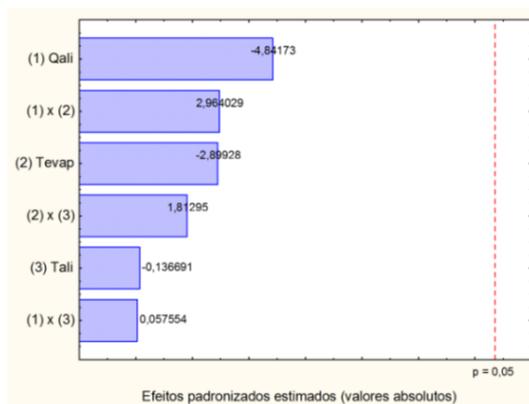


Fonte: Autor (2016).

Por esta razão, o planejamento fatorial foi realizado com o objetivo de verificar os principais efeitos das variáveis independentes nas respostas e principalmente observar a existência de interação entre estas variáveis uma vez que a análise dos resultados anteriormente apresentados poderia indicar tal interação. Na Figura 4.20 é apresentado o diagrama de Pareto que mostra a relação entre a fração mássica de MEG na corrente de base e as variáveis estudadas, quando a condição da câmara foi no modo isotérmico e considerando um nível de confiança de 95%.

Observa-se nos resultados que para os níveis estudados nenhuma variável é estatisticamente significativa, incluindo a interação entre estas. Ainda que nenhuma variável tenha demonstrado influência significativa na resposta, é possível observar que, dentre as estudadas, que a vazão de alimentação e a temperatura de evaporador (incluindo a interação entre estas) são capazes de produzir o maior efeito na resposta analisada. O efeito combinado da temperatura do evaporador com a temperatura de alimentação ( $2 \times 3$ ) é maior do que o efeito da temperatura de alimentação sozinho, o que explica os efeitos da Tabela 4.5 que ora é direto, ora inverso.

Figura 4.20 - Diagrama de Pareto para valores de fração mássica de MEG obtidos nos testes com a câmara de vapor operando isotermicamente.

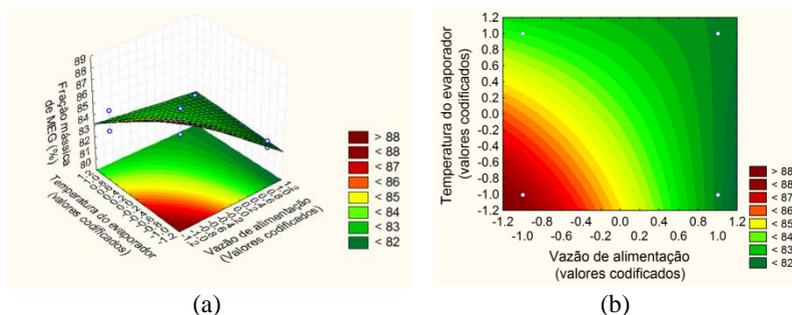


Fonte: Autor (2016).

A temperatura de alimentação e sua interação com a vazão desta corrente consistem nas variáveis de menor efeito. Ainda, visualiza-se que efeito da vazão de alimentação é negativo, conforme já demonstrado na Tabela 4.3, onde se observou a influência inversa do aumento desta variável na fração mássica de MEG. Neste sentido, também a relação existente entre a resposta e a variável temperatura do evaporador é inversa, pois se observa no diagrama de Pareto o valor negativo do efeito. Este resultado corrobora o apresentado na Tabela 4.4, onde se considerou que a influência da temperatura do evaporador na fração de MEG é inversa, e admitiu-se a hipótese de que não havia variação para as condições de  $T_{ali}$  igual a 100 °C e  $Q_{ali}$  igual a 21 L/h. Por fim, verifica-se que a interação entre a temperatura do evaporador e a de alimentação se sobrepõe ao efeito da temperatura de alimentação individualmente. Esta análise também confirma os resultados apresentados na Tabela 4.5.

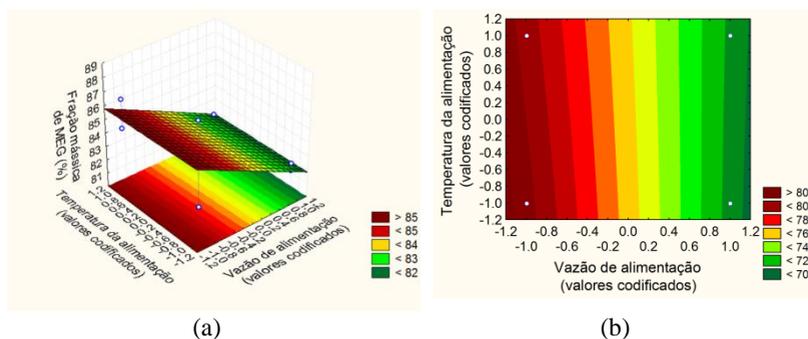
Nas Figuras 4.21 a 4.23 podem ser visualizadas as superfícies de respostas (a) e os contornos (b) mostrando a influência das variáveis estudadas na fração mássica de MEG obtida na corrente de base quando a condição da câmara de vapor foi isotérmica.

Figura 4.21 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação (-1 para 11 L/h e 1 para 21 L/h) e temperatura do evaporador (-1 para 148 °C e 1 para 158 °C) na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou isotermicamente.



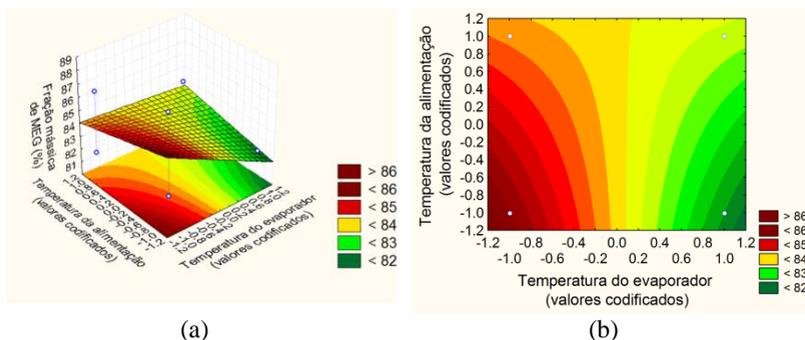
Fonte: Autor (2016).

Figura 4.22 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação e temperatura de alimentação na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou isotermicamente. Onde para vazão de alimentação o valor de (-1) corresponde a 11 L/h e (1) 21 L/h e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 °C e (1) 100 °C.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.23 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da temperatura do evaporador e a de alimentação na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou isotermicamente. Onde para temperatura do evaporador o valor de (-1) corresponde a 148 °C e (1) 158 °C e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 °C e (1) 100 °C.



(a)

(b)

Fonte: Autor (2016).

Os maiores valores para a condição de operação da câmara de vapor na forma isotérmica foram observados com baixas vazões de alimentação e temperatura do evaporador. A relação entre a temperatura de alimentação e a vazão desta corrente indica que em valores menores de vazão a temperatura nesta corrente não exerceu influência considerada relevante. No entanto, quando avaliada em conjunto com a temperatura do evaporador, observa-se que valores inferiores da temperatura de alimentação são mais adequados para, em conjunto com temperaturas baixas do evaporador, produzir resultados mais elevados de fração mássica de MEG na corrente de base.

É importante ressaltar que o Teste de Tukey indicou diferença estatística entre os tratamentos (experimentos realizados), porém quando analisado o planejamento experimental nenhum efeito apresentou significância estatística. Este resultado indica que algum fator não avaliado neste estudo interferiu nas respostas obtidas. Por exemplo, o transiente durante a partida do processo e a condição em que o estado estacionário do processo é atingido, que difere de um experimento para outro. Neste caso é importante considerar que o tanque pulmão não é isolado e, sujeito a influências da temperatura ambiente, e por consequência influenciando no controle da temperatura de alimentação. Também, a definição da condição de operação para a vazão da

alimentação poderia ser um fator de erro, visto que o escoamento da mistura é produzido por uma bomba de engrenagens.

Ainda, a análise das superfícies de respostas teve a finalidade de observar qual a tendência dos resultados e não a determinação das condições ótimas de operação (proposta desta metodologia). Com isso, tem-se a indicação de que estudos mais aprofundados deveriam ser realizados com valores inferiores das variáveis independentes em questão, ou com maior ampliação entre os limites impostos. Porém, lembra-se que há a limitação do valor da vazão de alimentação em relação à formação da película, e com o valor de 11 L/h observou-se já estar operando no limite para tal condição. Também, indica-se a realização de mais repetições dos experimentos de forma a permitir melhor variância entre os resultados. Por fim, pode-se considerar avaliar a influência de outras variáveis não contempladas neste estudo.

#### 4.3 CONDIÇÕES EM PERFIL

Para a condição da câmara de vapor com perfil de temperatura, em todas os testes impôs-se uma pressão tal na câmara que permitisse o mesmo valor de gradiente entre  $T_1$  e  $T_{10}$  (termossifão). Porém, para efeito de comparação, manteve-se os valores das temperaturas  $T_1$  registradas nos experimentos isotérmicos.

O efeito da vazão foi estudado com experimentos a 21 L/h e 40 L/h, pois a unidade operando em perfil apresentou quebra de película a 11 L/h. A avaliação dos resultados da Tabela 4.6 foi realizada da mesma forma que anteriormente, observando-se os resultados de potência mássica e a influência de cada parâmetro variado sobre o percentual de MEG recuperado. Fixando-se dois dos três parâmetros pode-se ver nas Tabelas 4.7 a Tabela 4.9 a influência direta ou inversa destes sobre a recuperação. No Apêndice C, Tabela C.2, são apresentados os resultados completos dos experimentos realizados com a câmara em perfil.

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 4.6, observa-se que a condição mais satisfatória possibilitou a recuperação de 83,44% (base mássica) valor circulado na tabela para o denominado Exp 3, nas condições de temperatura da alimentação igual a 100,17 °C, temperatura do evaporador de 158,50 °C e vazão de alimentação igual a 21,02 L/h.

Tabela 4.6 - Resumo dos resultados obtidos para os testes nas condições de perfil.

Variável	Exp 3	Exp 4	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11	Exp 12
Condições de entrada (Fração mássica de MEG na alimentação = 66%)								
$T_{ai}$ (° C)	100,17	99,83	90,16	90,54	90,52	90,48	100,74	100,69
$T_{evap}$ (° C)	158,50	151,29	157,73	150,39	148,57	157,78	148,62	157,23
$Q_{ai}$ (L/h)	21,02	21,28	21,12	21,41	39,75	40,22	40,02	40,33
Resultados								
$Q_b$ (L/h)	16,34	18,95	17,13	19,04	35,89	35,40	36,00	35,31
$T_b$ (° C)	135,13	128,14	130,23	129,00	115,18	124,33	115,52	125,83
$T_t$ (° C)	119,03	122,02	118,37	120,34	114,08	119,14	114,47	118,69
$T_1$ (° C)	<b>158,37</b>	<b>150,85</b>	<b>157,23</b>	<b>150,15</b>	<b>148,66</b>	<b>158,32</b>	<b>148,71</b>	<b>158,42</b>
$p$ (bar)	6,42	5,31	6,27	5,18	4,95	6,33	4,94	6,34
$P$ (W)	3218,46	1702,30	3077,91	2111,82	2780,58	3588,75	2781,96	3483,84
$P$ mássica (W/kg)	143,23	74,80	136,30	92,26	65,43	83,46	65,01	80,79
$X_b$ (%)	<b>83,44</b>	<b>75,74</b>	<b>81,34</b>	<b>79,49</b>	<b>68,62</b>	<b>72,62</b>	<b>67,35</b>	<b>74,22</b>
<b>Desvio padrão</b>	1,22	0,092	0,256	0,722	0,5352	0,0306	0,0636	0,4455

$T_{ai}$  = temperatura da alimentação,  $T_b$  = temperatura da base da destilação,  $T_t$  = temperatura do topo da destilação,  $T_1$  = temperatura inferior da câmara de vapor,  $p$  = pressão máxima da câmara de vapor,  $P$  = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor,  $Q_b$  = vazão da base da destilação,  $Q_{ai}$  = vazão de alimentação,  $X_b$  = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação. Os valores de  $T_1$  foram os repetidos dos experimentos isotérmicos.

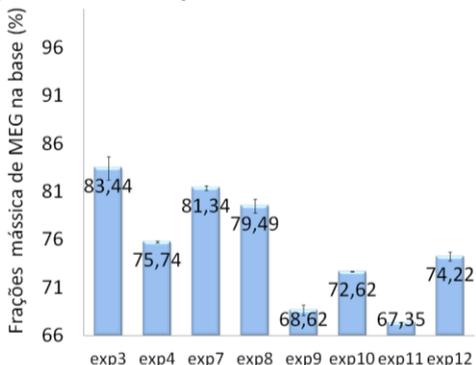
Em relação ao fornecimento de energia na forma de perfil axial, observa-se que apesar de todas as condições estudadas apresentarem diferença de temperatura entre  $T_1$  e  $T_{10}$ , característica das condições em perfil (Figura 4.23), o resultado mais alto foi obtido onde ocorreu a maior diferença entre as temperaturas da base e do topo da coluna ( $T_b - T_t$ ), experimento denominado Exp 3, com delta de 16,10 °C. Assim como para o modo isotérmico, nesta forma de fornecimento de energia, atribuiu-se esta diferença de temperatura entre a base e o topo à condensação e evaporação dos componentes presentes na película, criando uma seção enriquecida no componente mais volátil (e de ponto de ebulição menor) na parte superior do tubo de destilação da unidade.

No experimento denominado Exp 11, nota-se que praticamente não houve recuperação, ressaltando-se que a mistura foi alimentada a 66% de MEG e seu acréscimo de recuperação foi de apenas 1,35%.

Na Figura 4.24 têm-se a variação obtida na fração mássica dos experimentos com a câmara em perfil e seus respectivos desvios padrão.

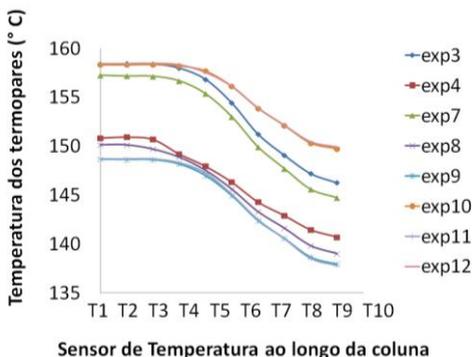
Observa-se que o eixo y do gráfico de barras, tem início no valor da fração mássica da alimentação, assim tem-se registrado o percentual acima do alimentado. Nos experimentos 9 e 11 pode se considerar que não ocorreu recuperação, pois os valores 68,62 % e 67,35 %, considerando os erros experimentais de análise por Karl-Fischer, podem ser considerados iguais ao de alimentação (66%). Na Figura 4.25 apresenta-se a variação de temperatura na câmara.

Figura 4.24 - Frações mássicas de MEG na corrente de base obtidas nos testes com a câmara operando na forma perfil.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.25 - Perfil das temperaturas ao longo da câmara de vapor (termossifão) quando os testes foram conduzidos em modo perfil.

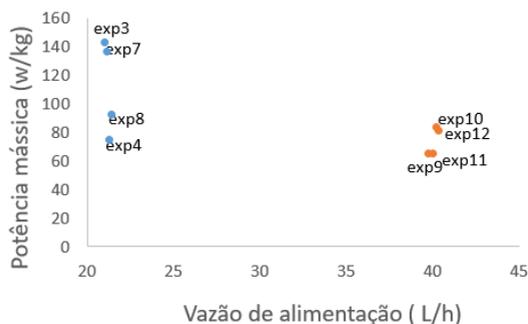


Fonte: Autor (2016).

Com base nos resultados apresentados na Figura 4.25 e com o auxílio da Tabela C.2 no Apêndice C, nota-se a variação da temperatura na câmara característica de uma condição em perfil. Os termopares foram numerados da base para o topo e estão localizados a cada 10 cm ao longo do comprimento da câmara de vapor.

Também para o fornecimento de calor em perfil, visando analisar o consumo energético requerido da destilação, avaliou-se a relação entre a potência mássica com respectivamente, a variação da vazão de alimentação ( $Q_{ali}$ ), a temperatura de alimentação ( $T_{ali}$ ) e a temperatura do evaporador ( $T_{evap}$ ) ilustrados da Figura 4.26 a Figura 4.28, assim como a fração mássica de MEG na base em função da potência mássica requerida (Figura 4.29).

Figura 4.26 - Relação entre a potência mássica necessária com a variação da vazão da alimentação para os testes em perfil.



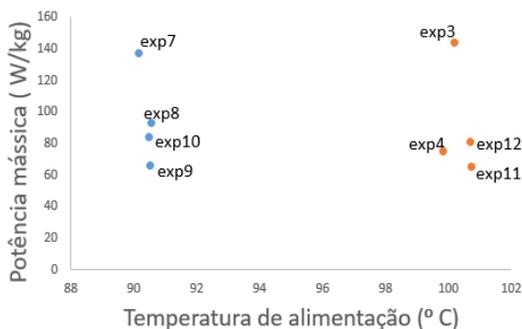
Fonte: Autor (2016).

Assim como observado para os testes com câmara operando de forma isotérmica, nos experimentos de perfil em que foi aplicado valores mais baixos de vazão de alimentação, observou-se uma tendência à exigência de maiores valores de potência mássica. Especialmente nos experimentos 3 e 7, onde obteve-se as maiores frações mássicas, 83,44 % e 81,34% respectivamente. Os experimentos 4 e 8 apresentaram valores próximos dos restantes, e observou-se que foram testes em que a temperatura do evaporador utilizada foi a mais baixa.

Em relação à temperatura de alimentação e a do evaporador, não foi observada nenhuma tendência que relacione estas variáveis com a potência mássica exigida (Figuras 4.27 e 4.28). Na verdade, os resultados obtidos indicam a possibilidade de haver uma interação entre as variáveis

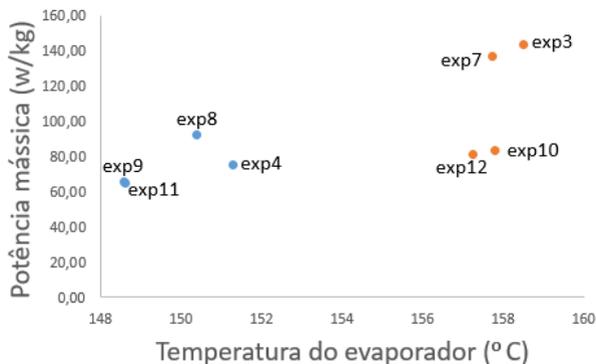
estudadas, não podendo ser afirmado que há influência direta desta duas variáveis na demanda energética.

Figura 4. 27 - Relação entre a potência mássica necessária com a variação da temperatura de alimentação para os testes em perfil.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4. 28 - Relação entre a potência mássica e a variação da temperatura do evaporador para os testes em perfil.



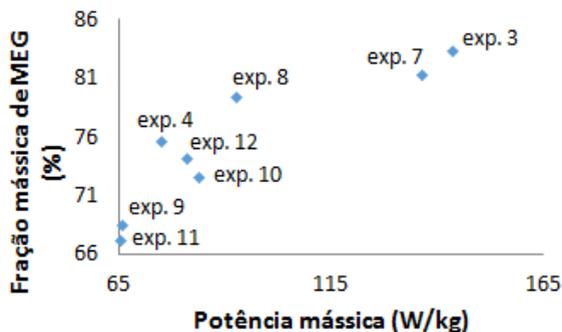
Fonte: Autor (2016).

A condição que demandou maior potência mássica foi a aplicada no experimento 3, o qual tem menor vazão, maior temperatura de evaporador e temperatura de alimentação, (condição mais aquecida da coluna de destilação). O segundo maior valor requerido para potência mássica foi encontrado na execução do experimento 7, onde impôs-se os menores valores de vazão, menor valor da temperatura de evaporador e

maior da temperatura de alimentação. Dessa forma para os testes com a câmara em perfil também é possível afirmar que potência requerida nos experimentos realizados é função da vazão de alimentação.

Na Figura 4.29, que relaciona a fração mássica de MEG na base em função da potência mássica requerida, observa-se que quando valores elevados de potência foram exigidos, obteve as maiores frações mássicas de MEG na base, o que pode ser explicado devido à aplicação de menor valor de vazão e maiores temperaturas no evaporador, independente da temperatura de alimentação (Exp 3 e Exp 7). Dentre os experimentos que apresentaram maiores valores de fração mássica de MEG na base, comparando-se os experimentos 7 e 8, que foram realizados com vazões e temperaturas de alimentação mais baixos, observa-se que maior potência mássica foi exigida no caso do teste 7. Neste foi utilizado o maior valor de temperatura de evaporador, e também obteve-se maior fração mássica de MEG. Desta forma, é possível considerar que para a forma de operação da câmara em perfil, deve-se operar com valores elevados para a temperatura do evaporador de forma a obter maior recuperação de MEG, mesmo com isso sendo exigido maior potência mássica.

Figura 4.29 - Relação entre a fração mássica de MEG na base e a potência mássica para os testes em perfil.



Fonte: Autor (2016).

Após a observação das potências mássicas, a análise de cada parâmetro isolado foi realizada com o objetivo de avaliar suas influências no comportamento da troca de calor e massa no tubo de destilação e a interação com a câmara de calor.

### 4.3.1 Influência da vazão de alimentação

Analisando a Tabela 4.7, observa-se que independente da temperatura de alimentação e da temperatura do evaporador, quando aumentou-se a vazão, a fração mássica de MEG retirada na corrente de base diminuiu. Da mesma forma que o observado para a condição em isotérmico, este comportamento é atribuído ao fato de que com o incremento da vazão, tem-se um aumento na espessura e na velocidade do filme por consequência prejudicando a recuperação de MEG.

Tabela 4.7 - Relação entre a vazão de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em perfil.

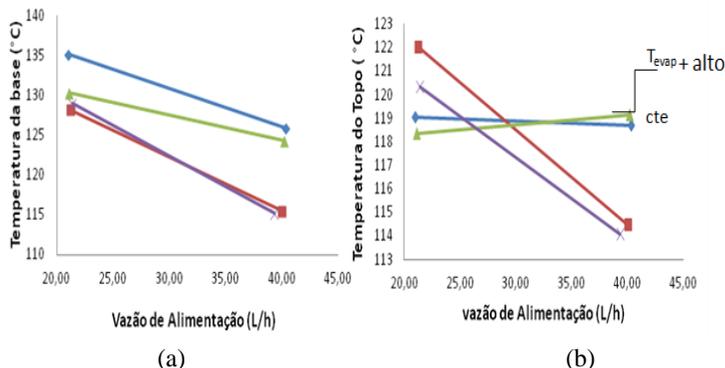
T <sub>ali</sub> (° C)	T <sub>evap</sub> (° C)	Q <sub>ali</sub> = 21 L/h	Q <sub>ali</sub> = 40L/h	Influência	
		X <sub>b</sub> (%)	X <sub>b</sub> (%)	Q <sub>ali</sub> /X <sub>b</sub> (%)	Função
90	148	79,49	68,62	Aumento/diminui	Inversa
100	148	75,74	67,35	Aumento/diminui	Inversa
90	158	81,34	72,62	Aumento/diminui	Inversa
100	158	83,44	74,22	Aumento/diminui	Inversa

Nas Figuras 4.30 a 4.32, são apresentados respectivamente os perfis das temperaturas de base e topo, da diferença entre estas variáveis, da vazão de produto de base e fração mássica de MEG nesta corrente quando variou-se a vazão na condição perfil da temperatura da câmara de vapor.

Observando a Figura 4.30 (a) e (b), visualiza-se que o aumento de vazão promove um decréscimo tanto da temperatura de base quanto do topo em todos os casos estudados. Para o caso em que a temperatura do evaporador foi de 158 °C, nas duas temperaturas de alimentação avaliadas (curvas  $\blacklozenge$  e  $\blacktriangle$  no gráfico), a temperatura do topo ficou praticamente constante, sendo considerado assim um resultado similar aos outros uma vez as diferenças apresentadas são muito pequenas. Esta variação pode até ser considerada desprezível pois está dentro do erro da medida de temperatura (1 °C) conforme apresentado na Tabela A1 no apêndice A. Vale ressaltar que para as condições onde T<sub>evap</sub>= 148 °C e T<sub>ali</sub> = 100 °C ( $\blacksquare$ ) obteve-se a maior redução na temperatura do topo (igual a 7,55 °C) evidenciando o efeito de resfriamento provocado pelo aumento de vazão.

Assim, o aumento da vazão de alimentação na destilação em perfil têm comportamento similar ao da condição isotérmica na destilação em película e assim como de uma coluna convencional.

Figura 4.30 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a vazão de alimentação variou de 21 L/h para 40 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (◆)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 158\text{ °C}$ , (■)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 148\text{ °C}$ , (▲)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 158\text{ °C}$  e (×)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 148\text{ °C}$ .

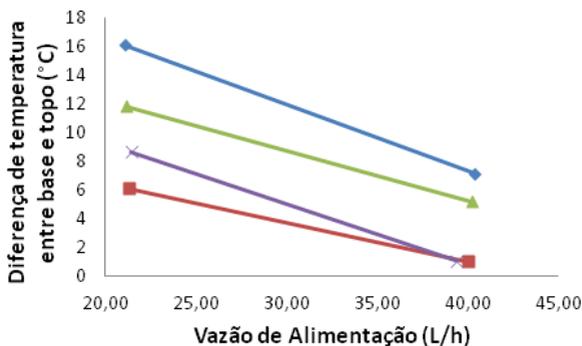


Fonte: Autor (2016).

Como a câmara de vapor opera com perfil de temperatura, já existe uma diferença imposta entre temperatura de base e de topo da coluna. Ao aumentar a vazão de alimentação reduz-se esta diferença ( $T_b - T_t$ ) de todas as condições, sendo mais pronunciado para a condição mais quente da câmara de vapor  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 158\text{ °C}$  (◆ no gráfico), verificado pela maior inclinação no gráfico na Figura 4.31.

O efeito isolado do aumento da vazão de alimentação nas variáveis vazão da base e fração de MEG nesta corrente pode ser visualizado na Figura 4.32. De acordo com a Figura 4.32 (a), com o aumento da vazão de alimentação há um aumento da vazão do produto de base, porém com menor recuperação deste (Figura 4.32 b). Este comportamento era esperado em destilação, pois com o aumento da vazão resfria-se a coluna, gerando maior vazão na corrente de base e somado a diminuição do tempo de contato dentro do tubo de destilação, a troca térmica fica menor. Este efeito foi constatado também nos testes conduzidos com a câmara operando em isotérmico.

Figura 4.31 - Diferença de temperatura entre a base e o topo quando a vazão de alimentação variou de 21 L/h para 40 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacksquare$  )  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (  $\times$  )  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

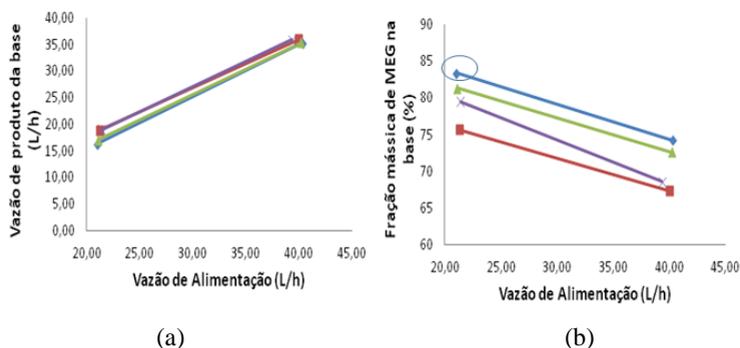


Fonte: Autor (2016).

Observando-se a influência da vazão de alimentação da fração mássica de MEG no produto de base (Figura 4.32 b), percebe-se que a redução é maior nos testes realizados com a temperatura do evaporador mais baixa ( $T_{\text{evap}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sendo esta diferença de 8,39 % quando  $T_{\text{ali}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (  $\blacksquare$  no gráfico) e 10,87 % quando  $T_{\text{ali}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (  $\times$  no gráfico). De fato, nestas duas condições obteve-se as menores diferenças de temperatura entre base e topo da coluna quando aumentou-se a vazão, indicando que para obter maiores frações mássicas de MEG na corrente de base é interessante operar com uma diferença de temperatura alta entre a base e o topo do tubo de destilação quando a câmara está operando com perfil de temperatura.

Ainda, visualiza-se na Figura 4.32 (b) que as melhores condições para recuperação do MEG em perfil foram obtidas com as menores vazões porém com temperaturas mais altas de evaporador e alimentação (  $\blacklozenge$  no gráfico), mostrando a necessidade de maior fornecimento de energia para o processo de recuperação.

Figura 4.32 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a vazão de alimentação variou de 21 L/h para 40 L/h, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (◆)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 158\text{ °C}$ , (■)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 148\text{ °C}$ , (▲)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 158\text{ °C}$  e (×)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $T_{evap} = 148\text{ °C}$ .



(a) Fonte: Autor (2016).

(b)

### 4.3.2 Influência da temperatura do evaporador

Também para a câmara operando com perfil de temperatura, foi observado a relação entre o incremento da temperatura do evaporador com a fração mássica de MEG na base, e estes resultados são resumidos na Tabela 4.8. Diferente do observado com a câmara operando em isotérmico obteve-se uma relação direta entre a fração mássica de MEG na corrente de base e a temperatura do evaporador, favorecendo a recuperação do MEG por meio do incremento desta última variável. De fato, este resultado confirma que foi discutido no item anterior sobre a necessidade de maior fornecimento de energia para o processo de destilação em película com a câmara operando em perfil.

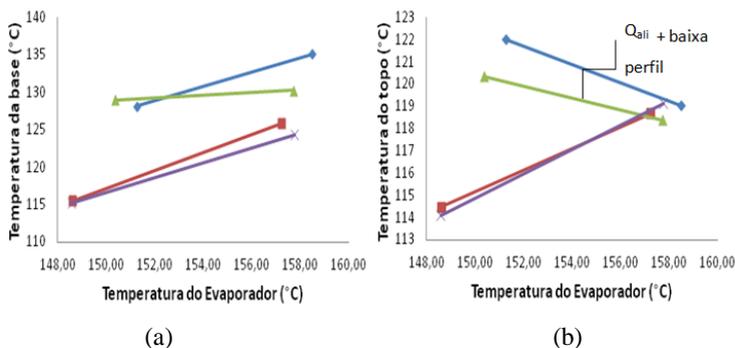
Tabela 4.8 - Relação entre a temperatura do evaporador e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em perfil.

$T_{ali}$ (°C)	$Q_{ali}$ (°C)	$T_{evap} = 148\text{ °C}$ $X_b$ (%)	$T_{evap} = 158\text{ °C}$ $X_b$ (%)	Influência $T_{evap}/X_b$ (%)	Função
90	21	79,49	81,34	Aumento/aumenta	Direta
100	21	75,74	83,44	Aumento/aumenta	Direta
90	40	68,62	72,62	Aumento/aumenta	Direta
100	40	67,35	74,22	Aumento/aumenta	Direta

Nas Figuras 4.33 a 4.35. são apresentados respectivamente os perfis das temperaturas de base e topo, da diferença entre estas variáveis,

da vazão da corrente de base e fração mássica de MEG nesta corrente quando variou-se a temperatura do evaporador na condição perfil da temperatura da câmara de vapor.

Figura 4.33 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (◆)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , (■)  $T_{ali} = 100\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ , (▲)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e (×)  $T_{ali} = 90\text{ °C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ .

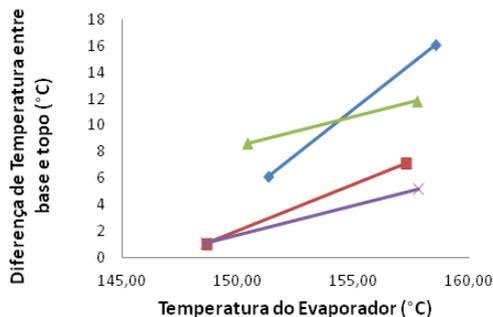


Fonte: Autor (2016).

O mesmo comportamento que observado com a câmara operando no modo isotérmico ocorre para a temperatura da base ao se aumentar a temperatura do evaporador quando impõe-se o perfil de temperatura no termosifão - Figura 4.33 (a) - demonstrando que o aumento da temperatura do evaporador induz ao aumento da temperatura da base em todas as condições. Foi possível perceber que para vazões mais altas, (■ e × no gráfico), o aumento de 10 °C na temperatura do evaporador produziu também a variação de 10 °C na temperatura de base, onde é possível afirmar que os efeitos das outras variáveis estudadas são minimizados em altas vazões.

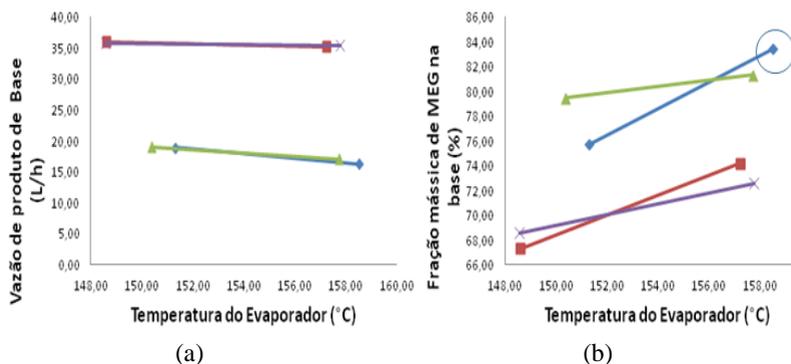
Já para a análise da temperatura do topo - Figura 4.33 (b) - diferente da condição isotérmica, a imposição de perfil de temperaturas na câmara de vapor só permitiu uma influência direta com vazões mais altas. A maior redução da temperatura de topo (em baixas vazões) resultou nos maiores gradientes no tubo de destilação da coluna ( $T_b - T_t$ ), conforme apresentado na Figura 4.35, favorecendo a fração mássica de MEG na corrente de base devido ao aumento da quantidade de água (mais volátil) no destilado e consequentemente mais MEG na corrente de base (Figura 4.35 b).

Figura 4.34 - Diferença de temperatura entre a base e o topo quando a Temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições:( $\blacklozenge$ )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , ( $\blacksquare$ )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ ,( $\blacktriangle$ )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e ( $\times$ )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ .



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.35 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a Temperatura do evaporador variou de 148°C para 158°C, para a mistura MEG e água com a câmara operando em perfil, nas condições:( $\blacklozenge$ )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$ , ( $\blacksquare$ )  $T_{ali} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ ,( $\blacktriangle$ )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e ( $\times$ )  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Q_{ali} = 40\text{ L/h}$ .



Fonte: Autor (2016).

Da mesma forma que na análise da câmara em isotérmico, a influência da temperatura do evaporador na vazão de produto de base não foi relevante, conforme pode ser visualizado na Figura 4.35 (a).

### 4.3.3 Influência da temperatura de alimentação

Quando avaliou-se a influência da temperatura de alimentação em experimentos com câmara de vapor operando em perfil observou-se como no modo isotérmico, que para temperaturas mais altas do evaporador  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ }^\circ\text{C}$  obtém-se o aumento do percentual de MEG na base (relação direta) e, para temperaturas mais baixas  $T_{\text{evap}} = 148 \text{ }^\circ\text{C}$  esta recuperação é dificultada (relação inversa), conforme pode ser visualizado na Tabela 4.9. No primeiro caso, a variação da temperatura de alimentação não é prejudicial pela unidade estar mais aquecida. Já quando o evaporador está no valor de  $148 \text{ }^\circ\text{C}$ , este aumento da temperatura na corrente de alimentação favorece a evaporação do MEG ao longo do tubo de destilação arrastando-o para o topo, consequentemente ficando menos enriquecido na base.

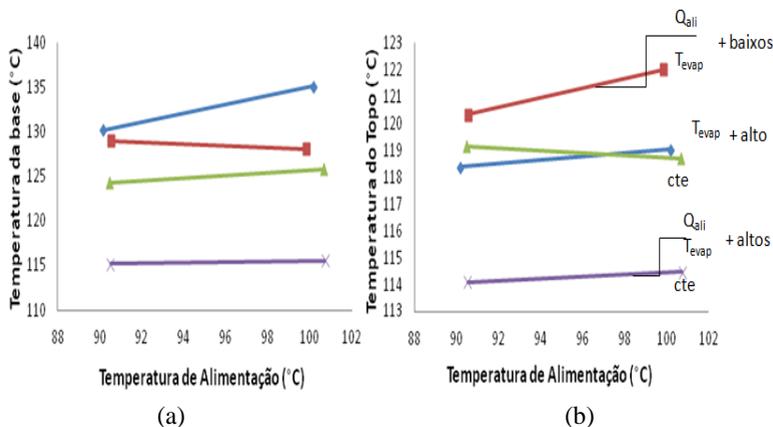
Tabela 4.9 - Relação entre a temperatura de alimentação e a fração mássica de MEG na corrente de base para os testes em perfil.

$Q_{\text{ali}}$ (L/h)	$T_{\text{evap}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{ali}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ $X_b$ (%)	$T_{\text{ali}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ $X_b$ (%)	Influência $T_{\text{ali}}/X_b$ (%)	Função
21	158	81,34	83,44	Aumento/aumenta	Direta
40	158	72,62	74,22	Aumento/aumenta	Direta
21	148	79,49	75,74	Aumento/diminui	Inversa
40	148	68,62	67,35	Aumento/diminui	Inversa

Este comportamento pode ser analisado por meio das Figuras 4.36 a 4.38, onde são apresentados respectivamente os perfis das temperaturas de base e topo, da diferença entre estas variáveis, da vazão de produto de base e fração mássica de MEG nesta corrente quando variou-se a temperatura de alimentação na condição perfil da temperatura da câmara de vapor.

Observa-se na Figura 4.36 (a) que a alteração na temperatura de alimentação não determina alterações relevantes na temperatura da base, ocorrendo o mesmo que na câmara isotérmica, pois as pequenas inclinações visualizadas na figura indicam diferenças que estão dentro da variação de  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  considerado erro de medida do sensor de temperatura. A exceção consiste nas condições onde a temperatura do evaporador está em  $158 \text{ }^\circ\text{C}$  e com a vazão de alimentação de  $21 \text{ L/h}$  (♦ no gráfico) onde observa-se um aumento que pode ser explicado pelo efeito da temperatura do evaporador com vazão de alimentação baixa.

Figura 4.36 - Perfil da temperatura da base (a) e do topo (b) do tubo de destilação quando a temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (♦)  $Q_{ali}= 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 158 \text{ °C}$ , (■)  $Q_{ali}= 21 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 148 \text{ °C}$ , (▲)  $Q_{ali}= 40 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 158 \text{ °C}$  e (×)  $Q_{ali}= 40 \text{ L/h}$  e  $T_{evap}= 148 \text{ °C}$ .

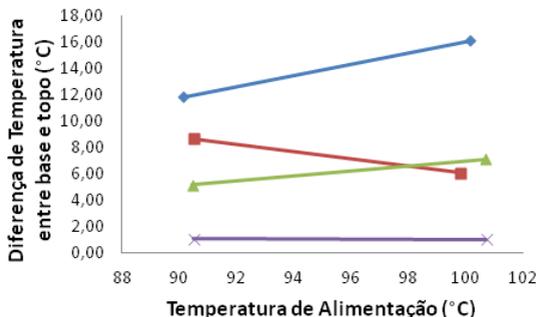


Fonte: Autor (2016).

Analisando o comportamento da temperatura do topo na Figura 4.36 (b) nota-se que, quando o evaporador está no valor mais alto (158 °C) independente da vazão de alimentação, a condição térmica do topo do tubo de destilação permanece praticamente constante pois a coluna já está bem aquecida. Para temperaturas menores de evaporador (148 °C) e com a vazão de alimentação de 21 L/h, o incremento da temperatura de alimentação provoca um aumento mais pronunciado na temperatura do topo da coluna, pois como já citado a alimentação é realizada na parte superior da unidade e esta é a área mais influenciada por sua modificação. Com a vazão de alimentação de 40 L/h (×) não se percebe este aumento pois este é compensado pelo efeito da vazão, que resfria a coluna.

As duas maiores diferenças de temperatura dentro da coluna de destilação quando a temperatura de alimentação foi alterada ocorreram na condição de temperatura de evaporador mais elevada (158 °C), visualizadas por meio da maior inclinação da reta na Figura 4.37. Esse comportamento é associado ao aumento da fração mássica de MEG na corrente de base como ilustrado na Figura 4.38 (b).

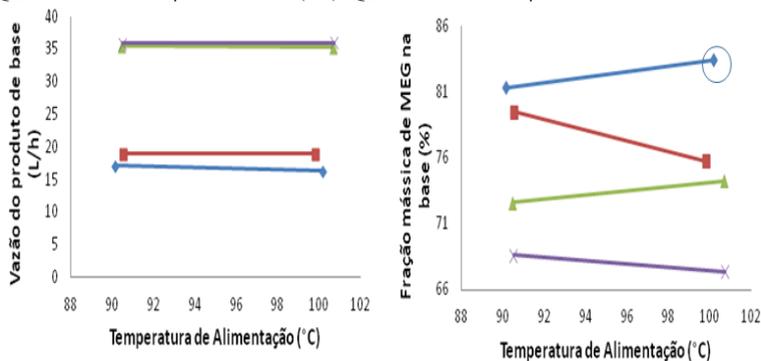
Figura 4.37 - Diferença de temperatura entre a base e o topo quando a Temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (  $\blacklozenge$  )  $Q_{\text{ali}}= 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}}= 158 \text{ °C}$  e (  $\blacksquare$  )  $Q_{\text{ali}}= 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}}= 148 \text{ °C}$ , (  $\blacktriangle$  )  $Q_{\text{ali}}= 40 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}}= 158 \text{ °C}$  e (  $\times$  )  $Q_{\text{ali}}= 40 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}}= 148 \text{ °C}$ .



Fonte: Autor (2016).

Na Figura 4.38 (a) é mostrado que a vazão do produto de base praticamente não se alterou com o aumento de temperatura de alimentação. As diferentes relações (direta e inversa) existentes para o aumento da temperatura da alimentação nas diferentes condições de temperatura do evaporador demonstradas na Tabela 4.9 podem ser melhor visualizadas na Figura 4.38(b). Neste caso, observou-se que a condição da câmara de vapor em perfil apresentou o mesmo comportamento do isotérmico.

Figura 4.38 - Vazão de produto de base (a) e fração mássica de MEG nesta corrente (b) quando a Temperatura da alimentação variou de 90°C para 100°C, para a mistura MEG e água e com a câmara operando em perfil, nas condições: (◆)  $Q_{\text{ali}} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ °C}$  e (■)  $Q_{\text{ali}} = 21 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 148 \text{ °C}$ , (▲)  $Q_{\text{ali}} = 40 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 158 \text{ °C}$  e (×)  $Q_{\text{ali}} = 40 \text{ L/h}$  e  $T_{\text{evap}} = 148 \text{ °C}$ .



(a)

(b)

Fonte: Autor (2016).

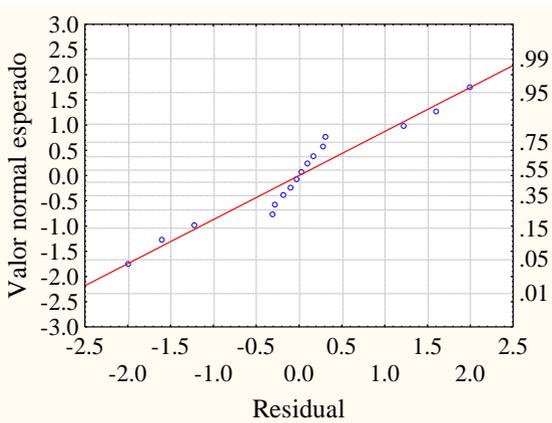
#### 4.3.4 Teste de Tukey e análise da interação entre variáveis

Assim como para a condição da câmara de vapor em isotérmico visando identificar qual condição aplicada (experimento) produziu melhor resultado, procedeu-se um Teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%. Na Figura 4.39 é ilustrada a relação entre os valores normais esperados e o resíduo. Novamente, observa-se que os valores aproximam-se da reta, obedecendo a uma curva de distribuição normal.

Também para o caso da condição de operação da câmara com perfil de temperatura, cada experimento realizado foi considerado um tratamento e a partir do resultado da ANOVA indicou a diferença significativa entre os tratamentos ( $p < 0,05$ ).

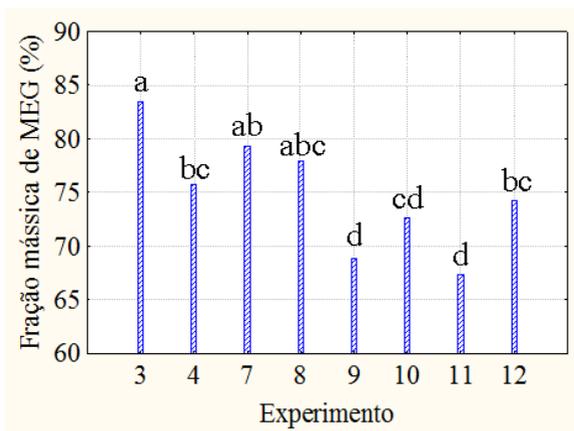
Na Figura 4.40 é ilustrado o resultado do Teste de Tukey, onde os resultados obtidos indicam que os experimentos 3, 7 e 8 são, na média, estatisticamente iguais e superiores aos outros (indicados com a). Porém, o experimentos 7 e 8 além de estarem presentes no grupo a, também estão no grupo b, onde não são considerados estatisticamente diferentes dos experimentos 4 e 12, que por sua vez não são diferentes do experimento 10 (grupo c), que ainda apresenta interação com o grupo d.

Figura 4.39 - Relação entre os valores normais esperados e o resíduo para todos os resultados obtidos de fração mássica de MEG na base nos testes com a câmara operando com perfil de temperatura.



Fonte: Autor (2016).

Figura 4.40 - Resultado do Teste de Tukey para os experimentos realizados com a câmara operando com perfil de temperatura (a corresponde ao tratamento estatisticamente superior e d, o inferior).



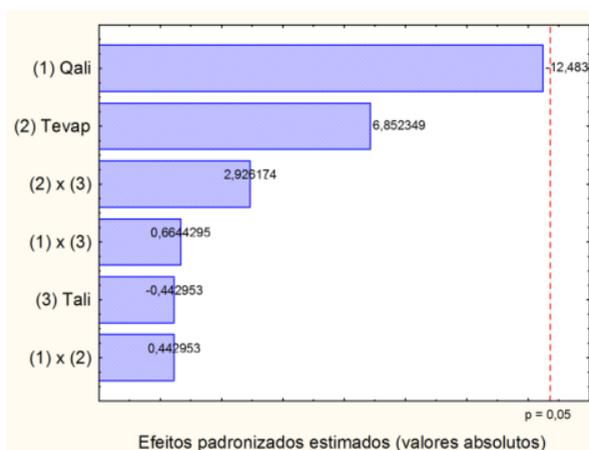
Fonte: Autor (2016).

Diferente do comportamento observado com os resultados obtidos para a câmara operando em isotérmico, nenhuma relação foi encontrada com as variáveis estudadas para os experimentos

estatisticamente superiores (3, 7 e 8). Porém, os inferiores (9, 10 e 11) foram todos realizados com vazão de alimentação de 40 L/h, indicando que valores elevados desta variáveis são desvantajosos para a recuperação do MEG. Uma vez que os experimentos estatisticamente superiores foram realizados em condições que não há tendência para nenhuma das variáveis estudadas, é possível que a interação entre algum fator possa conduzir a este resultado.

Assim, a análise da interação entre as variáveis estudadas foi realizada para quando o equipamento operou formando um perfil de temperatura ao longo de sua altura. Na Figura 4.37 é apresentado o diagrama de Pareto que mostra a relação entre a fração mássica de MEG na corrente de base e as variáveis estudadas, quando a condição da câmara foi no modo perfil e considerando um nível de significância de 95%.

Figura 4.41 - Diagrama de Pareto para valores de fração mássica de MEG obtidos nos testes com a câmara de vapor operando com perfil.



Fonte: Autor (2016).

Analisando o diagrama de Pareto, observa-se que nos níveis de confiança estudados (95%) nenhuma variável é estatisticamente significativa, incluindo a interação entre estas. Ainda que nenhuma variável tenha demonstrado influência significativa na resposta, é possível observar que, dentre as estudadas, a vazão de alimentação, a temperatura de evaporador e a interação entre temperatura do evaporador

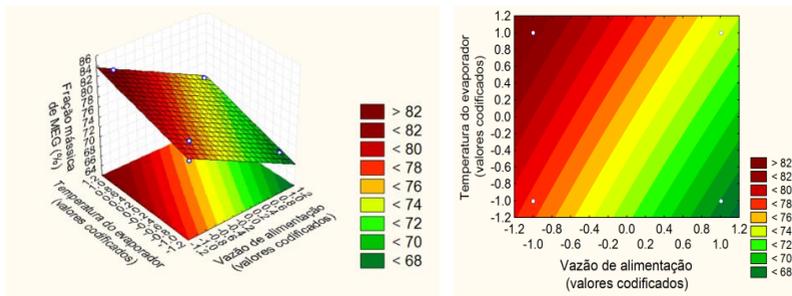
e temperatura de alimentação são capazes de produzir o maior efeito na resposta analisada. O efeito combinado (2 x 3) é maior do que o da temperatura de alimentação sozinho, o que explica os efeitos da Tabela 4.9 que ora é direto, ora inverso. Diferente dos experimentos em isotérmico, as variáveis  $Q_{ali}$  e  $T_{evap}$  apresentam maior relevância no caso da condição de em perfil. Mais ainda,  $Q_{ali}$  apresentou um efeito muito próximo de ser considerado significativo para a condição da câmara em perfil, indicando a necessidade de maior investigação da variação desta variável. A interação da temperatura do evaporador com a vazão de alimentação consistem nas variáveis de menor efeito.

Assim como nos testes em isotérmico, o efeito da vazão de alimentação é negativo, confirmando a influência inversa desta variável na fração mássica de MEG anteriormente mostrado na Tabela 4.7. Da mesma forma o valor positivo do efeito da temperatura do evaporador confirma a influência direta citada na Tabela 4.8. A variável temperatura de alimentação que apresentou pouca influência na recuperação do MEG confirma o observado nas análises anteriores. Por fim, verifica-se que a interação entre a temperatura do evaporador e a de alimentação se sobrepõe ao efeito da temperatura de alimentação individualmente. Esta análise também confirma os resultados apresentados na Tabela 4.9.

Nas Figuras 4.42 a 4.44 podem ser visualizadas as superfícies de respostas (a) e os contornos (b) mostrando a influência das variáveis estudadas na fração mássica de MEG obtida na corrente de base na condição perfil da câmara de vapor.

Para as condições da câmara em perfil, analisando-se as superfícies de resposta e curvas de nível, tem-se que os maiores valores foram observados para baixas vazões, altas temperaturas de evaporador e temperaturas de alimentação. Sendo que esta última variável não demonstrou influência com baixa vazão de alimentação.

Figura 4.42 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação e temperatura do evaporador na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou com perfil. Onde para vazão de alimentação o valor de (-1) corresponde a 21 L/h e (1) 40 L/h e para temperatura do evaporador o valor de (-1) corresponde a 148 °C e (1) 158 °C.

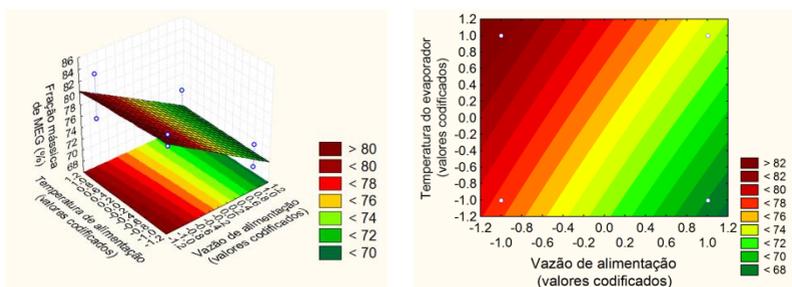


(a)

(b)

Fonte: Autor (2016).

Figura 4.43 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da vazão de alimentação e temperatura de alimentação na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou com perfil. Onde para vazão de alimentação o valor de (-1) corresponde a 21 L/h e (1) 40 L/h e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 °C e (1) 100 °C.

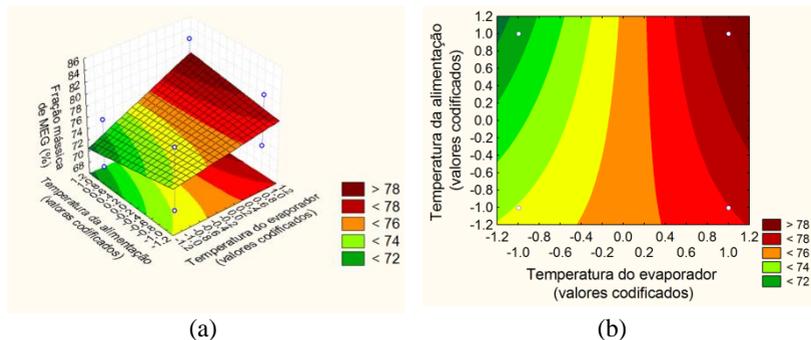


(a)

(b)

Fonte: Autor (2016).

Figura 4.44 - Superfície de resposta (a) e curva de nível (b) referente à influência da temperatura do evaporador e a de alimentação na fração mássica de MEG na corrente de base quando a câmara de vapor operou com perfil. Onde para temperatura do evaporador o valor de (-1) corresponde a 148 °C e (1) 158 °C e para temperatura de alimentação o valor de (-1) corresponde a 90 °C e (1) 100 °C.



Fonte: Autor (2016).

Para os experimentos com a câmara operando em perfil também obteve-se o resultado do Teste de Tukey demonstrando diferença estatística entre os tratamentos e a análise do planejamento experimental. Todas as hipóteses consideradas para o caso anterior são válidas para a operação com a câmara em perfil, acrescentando-se agora a pressão de operação da câmara. Apesar de que nenhum efeito apresentou significância estatística e que as análises estatísticas realizadas tiveram a finalidade apenas de observar as tendências e não de determinar as condições ótimas de operação, tem-se indicação de estudos mais aprofundados em baixas vazões e altas temperaturas de evaporador. Lembrando-se que no presente estudo, a condição de operação com vazão de alimentação igual a 11 L/h apresentou pontos secos na película formada impedindo a formação de um filme uniforme ao longo do tubo de destilação.

#### 4.4 COMPARAÇÃO ENTRE DESTILAÇÃO MEG E TEG

Experimentos com TEG/água foram realizados nas mesmas condições que a mistura MEG/água com o objetivo de avaliar a tendência da destilação de uma mistura cujo produto de interesse é na base, diferente do convencionalmente estudado. Ressalta-se que não se buscou obter uma boa recuperação de TEG, pois para a destilação do mesmo provavelmente

outras condições seriam as ótimas devido a valores diferentes de ponto de ebulição da mistura e volatilidade relativa com a água. Considera-se válida esta análise pois o TEG é também um glicol e é utilizado como dessecante.

#### 4.4.1 Comparação entre destilação MEG e TEG nas condições isotérmicas

Para a condição isotérmica da câmara de vapor, foram comparados os experimentos 5 e 6 cujas condições de operação foram  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{ali} = 11\text{ L/h}$  e  $T_{evap}$  variando entre 148 e 158  $^{\circ}\text{C}$ . Os resultados são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10 - Resultados referentes à separação MEG/água e TEG/água quando a temperatura do evaporador foi incrementada com a câmara operando isotermicamente.

	MEG Isotérmico		TEG Isotérmico	
	Exp 6	Exp 5	Exp 6	Exp 5
Condições de entrada (Fração mássica de MEG na alimentação = 66%)				
$T_{ali}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	90,00	90,65	90,55	90,50
$T_{evap}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	148,35	158,42	147,33	157,34
$Q_{ali}$ (L/h)	11,13	11,54	11,06	11,16
Resultados				
$Q_b$ (L/h)	7,72	8,11	8,30	8,44
$T_b$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	134,08	144,89	127,52	131,94
$T_t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	122,75	129,87	103,70	102,81
$P$ (W)	2496,47	2550,8	1936,12	2160,84
$x_b$ (%)	<b>88,61</b>	<b>82,58</b>	<b>80,08</b>	<b>77,12</b>
<b>Desvio padrão</b>	0,136	1,103	1,494	1,352

$T_{ali}$  = temperatura da alimentação,  $T_b$  = temperatura da base da destilação,  $T_t$  = temperatura do topo da destilação,  $T_{evap}$  = temperatura do evaporador da câmara de vapor,  $P$  = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor,  $Q_b$  = vazão da base da destilação,  $Q_{ali}$  = vazão de alimentação,  $X_b$  = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação.

Comparando-se as misturas avaliadas nestes experimentos com a câmara de vapor em isotérmico, com a mesma vazão de alimentação e temperatura de alimentação, é possível verificar que para ambas o aumento da temperatura do evaporador resulta em um decréscimo da fração mássica de glicol na corrente de base. Observa-se nos dois casos que o aumento da temperatura do evaporador eleva a temperatura da base

da coluna e a vazão do produto de base, prejudicando a recuperação. Assim, os resultados obtidos para os experimentos com TEG/água confirmam o comportamento já verificado nas análises da mistura MEG/água com a câmara operando isotermicamente.

#### 4.4.2 Comparação entre destilação MEG e TEG nas condições em perfil

Também foram realizados testes com a câmara na condição perfil com TEG/água nas mesmas condições que a mistura MEG/água. Novamente, as condições de operação não visam uma boa recuperação do TEG e sim corroborar com as análise de glicol na coluna de destilação em perfil. Neste caso, foram comparados os experimentos cujas condições de operação foram  $T_{ali} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Q_{ali} = 21\text{ L/h}$  e  $T_{evap}$  variando entre  $148$  e  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os resultados são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Resultados referentes à separação MEG/água e TEG/água quando a temperatura do evaporador foi incrementada com a câmara operando em perfil, fração de alimentação de 66% mássico MEG.

	Exp 4 MEG	Exp 7 MEG	Exp 8 MEG	Exp 4 TEG	Exp 7 TEG	Exp 8 TEG
Condições de entrada (Fração mássica de MEG na alimentação = 66%)						
$T_{ali}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	<b>99,83</b>	90,16	90,54	<b>100,24</b>	91,05	90,26
$T_{evap}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	151,29	<b>157,73</b>	150,39	149,99	<b>156,82</b>	149,67
$Q_{ali}$ (L/h)	21,28	21,12	21,41	21,19	21,17	21,36
Resultados						
$Q_b$ (L/h)	18,95	17,13	19,04	18,62	19,08	18,55
$T_b$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	128,14	130,23	129,00	112,75	116,31	112,92
$T_t$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	122,02	118,37	120,34	102,53	103,03	101,87
$T_1$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	<b>150,85</b>	<b>157,23</b>	<b>150,15</b>	<b>149,92</b>	<b>157,12</b>	<b>149,39</b>
P (W)	1702,30	3077,91	2111,82	176,82	1994,55	1919,53
$x_b$ (%)	<b>75,74</b>	<b>81,34</b>	<b>79,49</b>	<b>75,12</b>	<b>79,39</b>	<b>77,86</b>
Desvio padrão	0,092	0,256	0,722	0,332	0,969	1,133

$T_{ali}$  = temperatura da alimentação,  $T_b$  = temperatura da base da destilação,  $T_t$  = temperatura do topo da destilação,  $T_1$  = temperatura inferior da câmara de vapor, P = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor,  $Q_b$  = vazão da base da destilação,  $Q_{ali}$  = vazão de alimentação,  $x_b$  = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação. Os valores de  $T_1$  foram os repetidos dos experimentos isotérmicos.

Obteve-se os maiores resultados para ambas as misturas com a temperatura de evaporador mais alta, corroborando a análise anteriormente realizada para a mistura de MEG e água com a câmara operando operando em perfil.

O aumento da temperatura de alimentação praticamente não alterou a vazão do produto de base (Experimentos 8 e 4 em ambas as misturas) e para condição mais branda da temperatura do evaporador este acréscimo dificultou a recuperação do MEG. Também foi observado com a mistura TEG/água o mesmo comportamento que com MEG/água para variação da temperatura do evaporador, demonstrando que as melhores condições são para altas temperaturas de evaporador e alimentação.

Tanto para comparações em isotérmico quanto em perfil, a análise da mistura TEG/água contribuiu para o conhecimento do comportamento da coluna de filme descendente seguindo as mesmas tendências que a mistura MEG/água. Ressalta-se que Peruzzo (2013) não testou a câmara em perfil, sugerindo para trabalhos futuros da equipe.

#### 4.5 COMPARAÇÃO ENTRE CONDIÇÕES ISOTÉRMICA E PERFIL DO MEG.

A comparação entre os testes com a câmara em isotérmica e perfil é importante uma vez que trata-se da forma de fornecimento de energia à destilação. Na Tabela 4.12 são resumidos os dados das duas condições de operação para os experimentos onde temperatura de alimentação e do evaporador foram variadas, e a vazão de alimentação mantida a 21 L/h. Lembra-se que esta comparação só é possível nesta condição de vazão pois os valores de 11 L/h não permitiram a formação de película em perfil e os de 40 L/h não foram avaliados em isotérmico.

Apresenta-se em **negrito** e em **vermelho** na tabela as temperaturas  $T_1$  obtidas experimentalmente na câmara isotérmica e repetidas na câmara em perfil (valores em azul) e que foram utilizadas como parâmetro de comparação das duas formas de fornecimento de energia.

Observa-se que a condição da câmara de vapor em isotérmico permitiu a obtenção de valores mais elevados de fração mássica de MEG na base em baixas temperaturas de alimentação e de evaporador (Exp 8). Para a condição em perfil, as variáveis devem ser mais altas possíveis (Exp 3). Comparando-se os maiores resultados nas duas condições de operação da unidade, a imposição de um perfil de temperatura na câmara de vapor favoreceu a separação de MEG. No entanto, quando comparadas condições similares, observa-se que para o caso da condição de temperatura do evaporador mais baixa, o modo de fornecimento de energia isotérmico permite frações mássicas de MEG mais elevadas na corrente de base. Ainda, ressalta-se que dentre todos os experimentos realizados, o maior valor de fração mássica de MEG na corrente de base

obtido foi no modo isotérmico (88,6%), mas não apresentado na Tabela 4.12 por ter ocorrido com vazão de alimentação de 11 L/h.

Tabela 4.12 - Comparação entre os resultados obtidos para a mistura MEG/água com a câmara operando em isotérmico e em perfil, fração de alimentação de 66% mássico MEG.

	MEG Isotérmico				MEG Perfil			
	Exp 3	Exp 4	Exp 7	Exp 8	Exp 3	Exp 4	Exp 7	Exp 8
Condições de entrada (Fração mássica de MEG na alimentação = 66%)								
<b>T<sub>ali</sub> (° C)</b>	100,24	99,00	90,40	90,00	100,17	99,83	90,16	90,54
<b>T<sub>evap</sub> (° C)</b>	158,44	148,10	158,062	149,55	158,50	151,29	157,73	150,39
<b>Q<sub>ali</sub> (L/h)</b>	21,28	21,41	21,63	21,23	21,02	21,28	21,12	21,41
Resultados								
<b>Q<sub>b</sub>(L/h)</b>	16,80	16,38	17,38	16,64	16,34	18,95	17,13	19,04
<b>T<sub>b</sub> (° C)</b>	144,72	134,00	145,34	132,50	135,13	128,14	130,23	129,00
<b>T<sub>t</sub> (° C)</b>	127,51	119,00	123,61	119,64	119,03	122,02	118,37	120,34
<b>T<sub>1</sub> (° C)</b>	<b>158,87</b>	<b>150,00</b>	<b>158,35</b>	<b>150,33</b>	<b>158,37</b>	<b>150,85</b>	<b>157,23</b>	<b>150,15</b>
<b>P (W)</b>	3233,50	3786,22	3574,77	3935,99	3218,46	1702,30	3077,91	2111,82
<b>X<sub>b</sub>(%)</b>	<b>82,44</b>	<b>81,83</b>	<b>81,93</b>	<b>82,45</b>	<b>83,44</b>	<b>75,74</b>	<b>81,34</b>	<b>79,49</b>
<b>Desvio padrão</b>	0,64	0,585	0,553	0,458	1,22	0,092	0,256	0,722

T<sub>ali</sub> = temperatura da alimentação, T<sub>b</sub> = temperatura da base da destilação, T<sub>t</sub> = temperatura do topo da destilação, T<sub>1</sub> = temperatura inferior da câmara de vapor, T<sub>evap</sub> = temperatura do evaporador da câmara; P = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor, Q<sub>b</sub> = vazão da base da destilação, Q<sub>ali</sub> = vazão de alimentação, X<sub>b</sub> = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação.

A comparação energética com base na potência mássica das duas formas de fornecimento de calor também foi realizada. Para tal comparação tomou-se como referência o experimento de maior fração mássica em perfil da Tabela 4.12 e a mesma condição no isotérmico, ambos denominados Exp 3. No entanto, também apresenta-se na Tabela 4.13 os resultados desta comparação para a maior fração recuperada de MEG dentre todos os testes realizados (88,6% - Exp 6 - isotérmico).

Tabela 4.13 - Comparação energética com base na potência mássica para a câmara de vapor em isotérmico e perfil

Exp	X <sub>b</sub> (%)	Q <sub>ali</sub> (L/h)	Q <sub>ali mássico</sub> (kg/h)	P (W)	P <sub>Mássica*</sub> (W/kg)
Isotérmico - Exp 3	82,44	21,28	22,75	3234	<b>142,15</b>
Perfil – Exp 3	83,44	21,02	22,47	3219	<b>143,26</b>
Isotérmico – Exp 6	88,60	11,13	11,90	2497	<b>209,83</b>

\*Potência mássica em 1 hora, vazão mássica de alimentação

Conforme observado na Tabela 4.13, para a mesma condição de operação do experimento 3, a câmara de vapor em perfil apresentou ligeiramente maior potência mássica. Este resultado demonstra que não existem diferenças energéticas da câmara de vapor quando as condições experimentais são as mesmas. Porém, quando compara-se o mesmo modo de operação da câmara, neste caso o isotérmico, tem-se evidente o efeito da vazão de alimentação pois com valores menores desta variáveis foi necessário maior potência.

Ainda, uma análise da quantidade de MEG recuperado foi realizada para as condições de operação da câmara em isotérmico (Tabela 4.14) e em perfil (Tabela 4.15). Para tanto, definiu-se como referência dos resultados dos testes onde obteve-se os maiores e menores valores de fração mássica de MEG na base (X<sub>b</sub>).

Os experimentos 4 e 6 com a câmara operando em isotérmico, com a temperatura do evaporador de 148 °C, sendo o Exp 4 com a vazão maior e temperatura de alimentação maior ( 21,41 L/h e 99 °C) e o Exp 6 com a menor vazão e temperatura de alimentação (11,13 L/h e 90°C).

Tabela 4.14 - Recuperação de MEG obtida para os casos avaliados com a câmara operando em isotérmico.

Isotérmico	X <sub>b</sub> (%)	Q <sub>b</sub> /Q <sub>ali</sub>	m <sup>MEGalim</sup> (kg)	m <sup>MEG base</sup> (kg)	%MEG Recuperado
Exp 4	81,83	0,77	15,11	15,58	96,50
Exp 6	88,61	0,69	7,85	7,50	95,54

Mistura alimentada com fração mássica de 66% de MEG

Para os experimentos 3 e 11 com a câmara operando em perfil com a mesma temperatura de alimentação de 100°C, o Exp 3 com a maior temperatura do evaporador e menor vazão (158,50 °C e 21,02 °C) e o Exp11 com a menor temperatura do evaporador e maior vazão (148,62 °C e 40,02 L/h).

Tabela 4.15 - Recuperação de MEG obtida para os casos avaliados com a câmara operando com perfil.

Perfil	$X_b$ (%)	$Q_b/Q_{ali}$	$m_{MEG_{lim}}$ (kg)	$m_{MEG_{base}}$ (kg)	% MEG recuperado
Exp 3	83,44	0,77	15,20	14,84	97,63
Exp 11	67,35	0,89	28,24	25,96	91,94

Mistura alimentada com fração mássica de 66% de MEG

Analisando a coluna operando em isotérmico (Tabela 4.14) observou-se que o teste onde obteve-se a maior fração mássica (88,6%) resultou em um valor de MEG recuperado menor (menor rendimento de recuperação). Porém, é importante destacar que a diferença entre a quantidade de MEG recuperada nos dois casos é muito pequena. Já nos testes com a unidade operando com perfil de temperatura na câmara de vapor (Tabela 4.15), o teste em que obteve-se a maior fração mássica de MEG na corrente de base (83,44%) apresentou um percentual de recuperação maior que o de menor fração mássica (67,35%), sendo esta diferença mais evidente do que no caso do isotérmico.

Na condição de operação isotérmico da câmara, o experimento onde obteve-se a menor fração mássica de MEG na corrente de base, tem-se a maior relação entre as vazões da base e da alimentação, ou seja, produziu-se maior quantidade na corrente de base, porém com menor pureza.

Outro parâmetro utilizado para analisar a destilação foi o fator de separação (S), obtido pela equação 3.12. Na Tabela 4.16 são resumidos os valores para a condição de operação isotérmica e perfil.

Os valores de fração mássica do destilado ( $x_d$ ) foram obtidos a partir do balanço de massa. As frações mássicas foram convertidas a fração molar para o cálculo do fator de separação (S).

Tabela 4.16 - Resumo dos resultados obtidos para avaliação do fator de separação (S) calculado para os experimentos com melhores e piores valores de fração mássica de MEG na base.

	$xL T$	$xH T$	$xL B$	$xH B$	S
Exp 4 Isotérmico	0,9688	0,0312	0,4306	0,5694	40,86
Exp 6 Isotérmico	0,9688	0,0312	0,2987	0,7013	72,20
Exp 3 Perfil	0,9971	<b>0,0029</b>	0,4137	0,5863	484,28
Exp 11 Perfil	0,7459	0,2541	0,6292	0,3708	1,73

Observa-se que o melhor índice de separação foi obtido para o experimento 3, com a câmara operando em perfil, indicado pelo maior

valor de  $S$ . Quanto maior o valor deste parâmetro, melhor a eficiência de separação dos componentes na unidade.

Essas análises devem ser realizadas ao se definir a melhor condição de operação da coluna. Ressalta-se que não foi objetivo deste estudo determinar a condição ótima de operação da coluna, mas com o conhecimento adquirido do comportamento da mesma, pode-se em estudos posteriores determinar a melhor relação entre vazão do produto de interesse e a recuperação do mesmo, ou seja maior pureza.

#### 4.6 RECUPERAÇÃO DE MEG USANDO COLUNAS EM SÉRIE

Neste estudo da coluna de filme descendente, foi obtido a fração mássica de 88,6 % MEG na base da coluna como maior resultado nesta unidade compacta operando com a câmara em isotérmico. Com o intuito de se recuperar a mesma fração mássica da coluna convencional industrial (93,5%), avaliou-se a coluna de filme descendente com a alimentação de 88,6%, resultado obtido da separação na coluna anterior. Para tanto, aplicou-se as mesmas condições de operação, ou seja, com a câmara de vapor operando em operando em isotérmico com  $Q_{ali} = 11 \text{ L/h}$ ,  $T_{ali} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{evap} = 148 \text{ }^\circ\text{C}$ , considerando colunas consecutivas (em série). Os resultados obtidos no teste da coluna de destilação em série estão na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Resultados obtidos para a segunda unidade no experimento considerando colunas de filme descendente operando em série.

Variável	Valor	Valor mássico*
fração de alimentação de 88,6% mássico de MEG		
T <sub>ali</sub> (° C)	90,84	-----
T <sub>evap</sub> (° C)	148,16	-----
Q <sub>ali</sub> (L/h)	11,36	<b>12,45 (kg/h)</b>
Resultados		
Q <sub>b</sub> (L/h)	10,47	-----
T <sub>b</sub> (° C)	137,15	-----
T <sub>t</sub> (° C)	110,83	-----
T <sub>1</sub> (° C)	148,64	-----
P (W)	859,86	<b>69,07 (W/kg)</b>
x <sub>b</sub> (%)	<b>93,60</b>	
Desvio padrão	0,629	

\*Unidades convertidas pela massa específica com base na alimentação

T<sub>ali</sub> = temperatura da alimentação, T<sub>b</sub> = temperatura da base da destilação, T<sub>t</sub> = temperatura do topo da destilação, T<sub>1</sub> = temperatura inferior da câmara de vapor, T<sub>evap</sub> = temperatura do evaporador da câmara; P = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor, Q<sub>b</sub> = vazão da base da destilação, Q<sub>ali</sub> = vazão de alimentação, X<sub>b</sub> = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação.

Analisando os dados da Tabela 4.17, nota-se que com duas colunas em série já obtém-se a fração mássica de 93,6% de MEG na corrente de base, desta forma confirmando que é promissor o uso de coluna de filme descendente para a recuperação de monoetilenoglicol.

#### 4.6.1 COMPARAÇÃO DA PROPOSTA EM SÉRIE COM DESTILAÇÃO CONVENCIONAL INDUSTRIAL

O processo de recuperação de monoetilenoglicol industrial possui várias etapas de recuperação e dentre estas a regeneração do MEG em coluna de destilação. Assim, uma comparação entre este processo industrial e o presente trabalho foi realizado, considerando somente a operação unitária de destilação.

Dados fornecidos por uma empresa do ramo de Petróleo e Gás indicam que uma coluna de destilação convencional para separação de MEG e água possui 17,69 m de altura e 1,7 m de diâmetro sendo alimentada com vazão de 11,48 m<sup>3</sup> /h a 66% de MEG, operando a vácuo. O resultado é uma fração mássica de MEG na base em torno de 93,5% sendo necessários para tanto, em média 6448 kW de potência (carga no *flash* antes da coluna).

Neste estudo, a unidade de destilação de filme descendente com 1 m de altura do tubo de destilação e 26,4 mm de diâmetro foi alimentada com 11 L/h, também a 66% de MEG, operando a pressão atmosférica e

com duas colunas em série obteve-se a mesma fração mássica de MEG na corrente de base. Uma comparação entre os dados da separação por película com uma coluna convencional são apresentados na Tabela 4.18.

Os dados utilizados da coluna industrial apresentados na Tabela 4.18, foram os informados como sendo de projeto, porém, sabe-se que a carga térmica no *flash* que produz a alimentação da coluna em operação pode ser de 6448 kW em determinadas condições. Assim o valor de 363,92 W/kg (dados de projeto) passa para 532,70 W/kg (dados de operação). Não foi considerado a energia para efetuar o vácuo na coluna industrial como também para o aquecimento da alimentação de ambas as colunas. Sendo contabilizado apenas o calor na coluna de destilação.

Tabela 4.18 - Comparação entre a coluna convencional e a de filme descendente.

Dados de comparação	Coluna Convencional	Coluna de filme
Altura do tubo de destilação (m)	16,62	1*
Pressão na coluna (bar)	0,23	1,01
Temperatura de alimentação (° C)	127	90 ou 100
Vazão de alimentação (L/h)	11430	11,25
Vazão mássica de alimentação (kg/h)	12.104,37	11,91
Potência (W)	4.405 x 10 <sup>3</sup>	3356,33
Potência mássica (W/kg)	363,92	281,81
Fração mássica de MEG na base (%)	93,5	93,6

\* Mesmo sendo necessário duas colunas, as unidades são consecutivas dispostas horizontalmente.

Analisando a Tabela 4.18, para uma mesma recuperação de MEG com uma coluna compacta operando a pressão atmosférica tem-se uma economia de energia de no mínimo de 82,11 W/kg por hora de mistura alimentada considerando os dados de projeto e de 250,89 W/kg para os dados de operação, ou seja, 22,56% e 46,93% respectivamente.

## 5 CONCLUSÃO

A avaliação da influência dos três parâmetros estudados, temperatura da alimentação, temperatura do evaporador e vazão de alimentação, permitiu o conhecimento do comportamento da unidade piloto processando uma mistura de MEG/água, tanto em condições operacionais isotérmicas como quando se operou a mesma com o fornecimento de energia na condição de operação de perfil axial. O emprego do termossifão se mostrou eficiente na aplicação em destilação de filme descendente, atendendo as necessidades da mistura monoetilenoglicol e água.

Estudando-se individualmente cada variável e posteriormente realizando uma análise estatística, pôde-se verificar o grau de importância de cada efeito separadamente assim como combinados, confirmando as análises iniciais das tendências do aumento de cada parâmetro individualmente. Ainda, tanto para a condição operacional isotérmica como em perfil, observou-se que a vazão de alimentação exerce a maior influência dentre todas as variáveis estudadas. Baixas vazões foram identificadas como recomendadas, tanto para operações isotérmicas como em perfil. Porém é importante ressaltar que existe um limite onde observa-se a quebra da película e a não formação de filme. Tendências contrárias foram encontradas para a influência da temperatura do evaporador, e as análises dos resultados de outra mistura de glicol, TEG/água, nas mesmas condições do MEG/água, corroboraram os resultados obtidos, ou seja, a influência inversa para a condição de operação isotérmica e direta para a imposição de perfil de temperatura na câmara de vapor. No isotérmico deve-se operar com condições mais brandas de temperatura de evaporador e de alimentação. Já no perfil as temperaturas de evaporador e alimentação devem ser mais altas.

Apesar da maior fração mássica ter ocorrido no teste isotérmico, a condição de perfil apresentou um maior rendimento de recuperação da massa de MEG na corrente de base e quando realizada a comparação de mesmos parâmetros de operação a energia fornecida para a destilação foi praticamente a mesma. Assim, sugere-se aperfeiçoar estudos na condição de perfil, avaliando-se diferentes valores para a vazão de alimentação. Considera-se que o parâmetro temperatura de alimentação já se encontra no limite visando uma alimentação de líquido subresfriado e portanto, não recomenda-se a avaliação deste em outros valores. Já a temperatura do evaporador pode ser estudada com valores acima dos testados tendo-se especial atenção à pressão da câmara de vapor que limita a operação (pressão de segurança do equipamento em 10 bar).

As frações mássicas de MEG recuperadas na destilação da coluna de filme descendente com câmara de vapor, termossifão bifásico, foram consideradas com um bom resultado tanto para a câmara em perfil quanto em isotérmico. Obteve-se elevado percentual de recuperação mesmo para os testes em que obteve as menores frações mássicas de MEG na corrente de base.

Também observou-se a possibilidade de emprego da unidade piloto em série, apresentada como uma solução para se obter a fração mássica recuperada industrialmente. Convém ressaltar a importância de tal resultado, pois somente duas unidades em série possibilitaram um excelente desempenho.

Com a comparação entre as duas colunas, convencional e de película, concluiu-se que o emprego desta tecnologia para a recuperação do monoetilenoglicol é promissora. Tem-se vantagens energética (economia de 22,56% valor de projeto, chegando a 46,93% valor operacional e de tamanho (por ser compacta), além de operar à pressão atmosférica, podendo ser aperfeiçoada para ser utilizada em ambientes *offshore*.

No entanto, neste caso, recomenda-se que tais estudos sejam realizados em uma unidade com capacidade para operar com vazões próximas daquelas empregadas numa unidade industrial Sugere-se o projeto de unidade multitubular ou mesmo com alterações de tamanho de coluna ou diâmetro da mesma, sem perder a característica de destilação em película.

## 5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- 1) Estudos da separação de misturas com uma unidade multitubular onde a vazão de alimentação possa ser maior do que a operada atualmente pela adição de vários tubos de destilação,
- 2) Realização da destilação de película em série para avaliação do processo de separação com outras misturas;
- 3) Estudos de alteração da área de troca de calor por meio da aplicação de diferentes alturas e diâmetros da unidade.
- 4) Estudar melhor o limite da quebra de filme e suas características.
- 5) Estudar os testes de perfil com variadas massa de ar não condensável, valores diferentes ao de 0,34 bar de pressão na câmara.



## REFERÊNCIAS

AHMADI, M. A., SOLEIMANI,R.,BAHADORI A., A computational intelligence scheme for prediction equilibrium water dew point of natural gas in TEG dehydration systems. *Fuel*137 (2014) 145-154.

ALBERTAZZI, Armando; SOUSA, Andre R.de. **Fundamentos de Metrologia científica e industrial**. Barueri. SP: Manole, 2008.

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica** Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Dois, 1978.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;(1997). **Lei do Petróleo**. Disponível em: [http://http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L9478.htm](http://http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9478.htm), acessado em 05 de dezembro de 2015.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis. 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=73191>>. Acesso em: 13 agosto. 2015.

ARNOLD, K.; STEWART, M., **Surface Production Operations** –vol 2- Design of gas-handling Systems and facilities, copyright 1989,1999 Elsevier science (USA) p.7-47.

ARRISON N.L. **Horizontal Distillation Apparatus and Method**. B01D 3/00. CA, WO 00/64553. 23/04/1999, 2000.

BATISTELLA, C.B., 1996, "**Modelagem e Simulação de Destiladores Moleculares de Filme Descendente e Centrífugo**". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP- Campinas-SP.

BATISTELLA, C. B. **Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais**10.5

BOSCO, F. A aposta no pré-sal. **Revista Petro& Química**, São Paulo, Ano XXXVII, n. 358, p. 22-37,2014.

GÓMEZ-CASTRO, F. I., SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G., HERNÁNDEZ, S., GUTIÉRREZ-ANTONIO, C., BRIONESRAMÍREZ,

A. Dividing Wall Distillation Columns: Optimization and Control Properties. **Chemical Engineering Technology**, 31, 2008, 1246-1260.

GUO, B.; GHALAMBOR, A. **Natural Gas Engineering Handbook**. USA: GPC, 2005.

GUPTA, G., Reliance Industries Limited, e SINGH S.K., Reliance Industries Limited. "Hydrate Inhibition – Optimization in Deep Water Field". SPE 153504. Mumbai, India, Março de 2012.

HERNÁNDEZ, J.A.B., **Estudo e caracterização de frações pesadas de petróleo obtidas da destilação molecular e definição das propriedades físico-químicas para a modelagem deste processo** 2009. p.xx Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

HOLLÓ, J.; KURUCZ, E.; BORÓDI, A. **The Applications of Molecular Distillation**. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971

HUANG, K., SHAN, L., ZHU, Q., QUIAN, J. Design and control of an ideal heat-integrated distillation column (ideal HiDiC) system separating a close-boiling ternary mixture. **Energy**, 32, 2007, 2148 – 2156.

IWAKABE, K., NAKAIWA, M., HUANG, K., NAKANISHI, T., RØSJORDE, A., OHMORI, T., ENDO, A. and YAMAMOTO, T. Energy saving in multicomponent separation using an internally heat integrated distillation column (HiDiC). **Applied Thermal Engineering**, 26, 2006, 1362-1368.

KAIBEL, G. Distillation columns with vertical partitions. **Chemical Engineering Technology**, 1987, Weinheim, v. 10, p. 92-98.

KARIMI, A.; ABDI, M. A. Selective Dehydration of High-pressure natural gas using supersonic nozzles. **Chemical Engineering and Processing**. v.48, p.560-568, 2009.

KASIRI, N., DORJ, Y. Simulation of MEG Packed Distillation Column Using an Equilibrium Stage Model-Case Study on Operating Parameters of Farsa Petrochemical Company : Assaluyeh-Iran **Journal of Physical Science and Application** 2 (10) (2012) 434-440.

MACHADO, P. B. **Análise comparativa de tecnologia de separação supersônica para o condicionamento de gás natural**. 2012.p 65 .Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,2012.

MOKHATAB, S.; MEYER, P. Selecting best technology lineup for designing gas processing units. In: **GPA Europe Sour Gas Processing Conference**, Stiges, 2009.

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

NAZZER, C.A., Prime Services Ltd., e KEOGH, J., Petreco Intl. **“Advances in Glycol Reclamation Technology”**. OTC 18010. Offshore Technology Conference, Houston, Texas. Maio, 2006

NETO BARROS, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.

NETUSIL, M.; DITL, P. Comparison of three methods for naturalgas dehydration. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 471-476, 2011476, setembro 2011.

NUNCIRA, D. L.V. **Análise termodinâmica da produção de biobutanol em uma biorefinaria brasileira**. 2013. p. 92. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Energia).- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

Øi L.E. and Tyvand Selstø E., 2002, Process simulation of glycol regeneration. GPAEurope's meeting in Bergen <[www.esct.urjc.es/~sop/alumnos/proyectos/descargas/propuesta06.pdf](http://www.esct.urjc.es/~sop/alumnos/proyectos/descargas/propuesta06.pdf)> (acessado em 06/09/2015)

ONG, Y.T.; TAN, S. H. Synthesis of the novel symmetric buckypaper supported ionic liquid membrane for the dehydration of ethylene glycol by pervaporation.**Separation and Purification Technology** v.143, p. 135–145, 2015.

PAIVA, A. P. *et. al* Estudo da minimização de erro nas medições de concentração de emulsões por titulação karl-fischer utilizando-se projeto de experimentos. **e-locação Revista Científica da Faex**, edição 04 – ano 2, 2013.

PAL, R., **Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsion – a state of the art review**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 84, pp. 141-193, 1999.

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.

PERUZZO, T. **Avaliação da desidratação de trietilenoglicol através do Processo de destilação por filme descendente**. 2013 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

PETLYUK, F. B., PLATONOV, V. M. SLAVINSKII, D. M. Thermodynamically Optimal Method for Separating Multicomponent Mixtures. **International Chemical Engineering**, 5, 1965, 555.

PINTO, J. C. P., PADILHA, A., SCALON, V. L. Simulação teórica da transferência de calor e massa de uma película líquida descendente ao longo da parede vertical interna de um tubo cilíndrico. **Mecânica Computacional**, 23. 2003.

PONCE, G. H. S. F. **Estudo de nova configuração de colunas de Destilação aumentando eficiência energética**. 2011 p.28. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

REPSOL-S.A. Companhia de Petróleo, Lisboa, Portugal Disponível em: <[http://www.repsol.com/pt\\_pt/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/](http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/contexto-energetico/matriz-energetica-mundial/)> .Acesso em: 16 fev. 2015

SAIFUTDINOV A.F.; TLUSTY A.S; BEKETOV O.E.; LADOSHKIN V. S. **Separation method of multi components mixtures** B 01 D 3/14-3/28, Moscou, PI (11) 2132214 (13)C1, 06/01/1998, 27/06/1999.

SIGMA-ALDRICH, Brasil Disponível em:<<http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-chromatography-catalog.html>> Acesso em 07 de março 2016.

SKOOG, D. A WEST, D.M. Principles of Instrumental Analysis, 4<sup>th</sup> Ed., Saunders College Publishing, USA,1992

TAVARES, E. G. **Análise térmica de uma câmara de vapor com vistas a aplicação em unidades de destilação.**2010. p. 139.Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

TEIXEIRA, A. M.*et al.* Análise técnica, econômica e energética de processos de recuperação de monoetileno glicol (MEG) em plataformas offshore. **Revista Petro& Química**, São Paulo, Ano XXXVII, n. 358, p. 75-80,2014.

TEIXEIRA, A. M.,**Análise Exergética de Processos de Recuperação de monoetileno glicol (MEG) em plataformas offshore.**2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,2014.

TELEKEN, J. G. **Modelagem matemática e análise fluidodinâmica do processo de destilação por filme líquido descendente.**2013 pp 133 -137 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

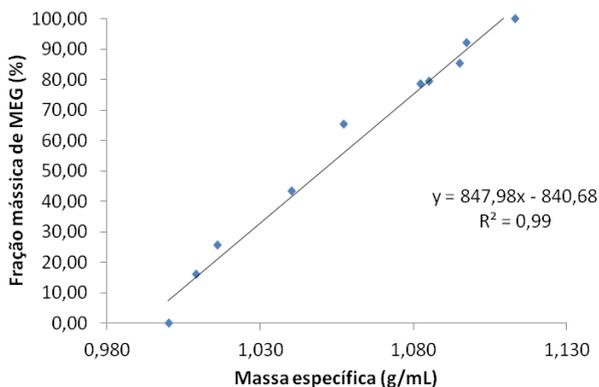
THOME, J. R. Falling Film Evaporation Chapter 14. In: WOLVERINE TUBE, I. (Ed.). **Engineering Data Book III.** 2009. ed. [s.l.] Wolverine tube, Inc, 2009. p. 1–39.

WRIGHT, R.O. "Fractionation apparatus" U S. Patent 2, 471,134, May 24, 1949

ZUÑIGA, L.; LIMA, N.M.N.; BATISTELLA, C.B.; WOLF, M.R. MACIEL, R.; MEDINA, L. C. Nova correlação para o cálculo do peso molecular de frações pesadas de petróleos: 403°C+. **4º PDPETRO**. Campinas, out. 2007.

## APÊNDICE A – Massa específica da mistura MEG/Água

Figura A.1 - Curva Massa específica x Fração mássica MEG



Fonte: Autor (2016).

Tabela A.1 - Massa específica e fração mássica de MEG.

Massa de MEG(g)	Massa de H <sub>2</sub> O (g)	Massa total (g)	Massa específica * (g/ml)	Fração mássica de MEG (%)
0,00	25,00	25,00	0,00	1,000
4,09	21,13	25,23	16,23	1,009
6,53	18,87	25,40	25,72	1,016
11,29	14,72	26,01	43,42	1,040
17,27	9,17	26,44	65,33	1,057
21,28	5,77	27,05	78,67	1,082
21,55	5,57	27,12	79,45	1,085
23,36	4,01	27,38	85,34	1,095
25,30	2,13	27,43	92,22	1,097
27,83	0,00	27,83	100,00	1,113

\*O volume utilizado foi de 25mL.

## APÊNDICE B – Cálculo de erros Experimentais

**Tabela B.1 - Valores das incertezas**

Parâmetros	Incerteza (u)	Medida	Equação da incerteza
Volume (mL)	u (v)= 1 mL	Direta	Incerteza do equipamento
Tempo (s)	u (t)= 0,1 s	Direta	Incerteza do equipamento
Vazão (L/h)	u (v/t)=1,5%	Indireta	$\left(\frac{u(v/t)}{(v/t)}\right)^2 = \left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 + \left(\frac{u(t)}{t}\right)^2$
Temperatura (°C)	u (T)=1 °C	Direta	Incerteza do equipamento

**Tabela B.2 - Erro do teste Karl Fischer**

Parâmetros	Incerteza (u)	Medida	Equação da incerteza
Massa amostra (g)	u (p) = 0,0001g	Direta	Incerteza do equipamento
Volume Bureta (mL)	u(v) = 0,2ml	Direta	Incerteza do equipamento
Fator (F)	u (F)= 10%	Indireta	$\left(\frac{u(F)}{1000}\right)^2 = \left(\frac{1}{v^2}\right) * u(p)^2 + \left(\frac{p^2}{v^4}\right) * u(v)^2$
F Médio ( $\bar{F}$ )	u ( $\bar{F}$ )= 1,5%	Indireta	$u(\bar{F})^2 = [u(F_1)^2 + u(F_2)^2 + u(F_3)^2] / 3^2$
H <sub>2</sub> O (%)	u (% H <sub>2</sub> O) =2,5%	Indireta	$\left(\frac{u(\% H_2O)}{(1/10)}\right)^2 = \left(\frac{v}{p}\right)^2 * u(\bar{F})^2 + \left(\frac{v\bar{F}}{p^2}\right)^2 * u(p)^2 + \left(\frac{\bar{F}}{p}\right)^2 * u(v)^2$

## APÊNDICE C – Resultados

Tabela C.1 - Resultados com as condições de operação em isotérmico.

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8
$T_{ali}$ (° C)	100,15	100,00	100,24	99,00	90,65	90,00	90,40	90,00
$T_b$ (° C)	145,61	135,33	144,72	134,00	144,89	134,08	145,34	132,50
$T_t$ (° C)	122,97	122,00	127,51	119,00	129,87	122,75	123,61	119,64
$T_{mistura}$ (° C)	74,26	76,18	90,58	87,00	69,85	82,00	93,61	92,94
$T_{pulmão}$ (° C)	32,64	43,54	70,33	66,49	55,77	42,50	70,31	64,88
$T_{Acumul.}$ (° C)	24,22	24,08	25,42	23,00	23,92	24,00	26,47	23,00
$T_1$ (° C)	159,09	149,50	158,87	150,00	159,71	149,00	158,35	150,33
$T_2$ (° C)	159,01	150,13	158,82	151,00	159,84	149,11	158,28	150,38
$T_3$ (° C)	159,02	149,25	158,87	150,00	159,81	148,88	158,35	150,50
$T_4$ (° C)	159,03	150,25	158,89	150,00	159,78	148,80	158,36	150,38
$T_5$ (° C)	159,03	150,00	158,89	150,00	159,80	149,00	158,36	150,54
$T_6$ (° C)	159,09	149,50	158,92	149,60	159,83	149,80	158,39	150,33
$T_7$ (° C)	158,95	150,00	158,79	150,33	159,83	148,90	158,25	150,44
$T_8$ (° C)	159,05	150,67	158,88	149,67	159,87	149,00	158,35	150,45
$T_9$ (° C)	158,95	150,00	158,67	150,33	159,74	149,00	158,16	150,41
$T_{10}$ (° C)	158,96	150,14	158,59	150,00	159,80	149,00	158,05	150,35
$T_{evap}$ (° C)	158,03	147,67	158,44	148,10	158,42	148,35	158,062	149,55
$p$ (bar)	6,46	5,00	6,45	5,11	6,57	5,00	6,36	5,14
$P$ (W)	3085	2424	3234	3786,	2551	2497	3575	3936
$P_{mássica}$ (W/kg)	254,66	203,32	142,14	165,39	206,75	209,82	154,58	173,40
$Q_b$ (L/h)	6,77	7,90	16,80	16,38	8,11	7,72	17,38	16,64
$Q_{ali}$ (L/h)	11,33	11,15	21,28	21,41	11,54	11,13	21,63	21,23
$Q_{ali}$ mássica (kg/h)	12,11	11,92	22,75	22,89	12,34	11,90	23,13	22,70
$\rho_b$	1,0909	1,0934	1,0886	1,0879	1,0888	1,0959	1,0880	1,0886
$X_b$ (%)	<b>84,40</b>	<b>86,52</b>	<b>82,44</b>	<b>81,83</b>	<b>82,58</b>	<b>88,61</b>	<b>81,93</b>	<b>82,45</b>
<b>Desvio padrão</b>	0,219	0,431	0,64	0,585	1,103	0,136	0,553	0,458

$T_{ali}$  = temperatura da alimentação,  $T_b$  = temperatura da base da destilação,  $T_t$  = temperatura do topo da destilação,  $T_1$  = temperatura inferior da câmara de vapor,  $p$  = pressão máxima da câmara de vapor,  $P$  = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor,  $P_{mássica}$  = potência pela massa da alimentação,  $Q_b$  = vazão da base da destilação,  $Q_{ali}$  = vazão de alimentação,  $\rho_b$  = massa específica da base,  $X_b$  = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação.

Tabela C.2 - Resultados com as condições de operação em Perfil.

	Exp 3	Exp 4	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11	Exp 12
$T_{ali}$ (° C)	100,17	99,83	90,16	90,54	90,52	90,48	100,74	100,69
$T_b$ (° C)	135,13	128,14	130,23	129,00	115,18	124,33	115,52	125,83
$T_t$ (° C)	119,03	122,02	118,37	120,34	114,08	119,14	114,47	118,69
$T_{mistura}$ (° C)	78,97	78,60	82,49	78,35	90,19	100,10	92,99	100,53
$T_{pulmão}$ (° C)	60,05	75,30	55,07	74,15	73,87	67,58	79,12	79,50
$T_{Acumul}$ (° C)	26,55	25,12	26,78	25,28	32,68	31,16	32,80	32,71
$T_1$ (° C)	158,37	150,85	157,23	150,15	148,66	158,32	148,71	158,42
$T_2$ (° C)	158,43	150,94	157,15	150,14	148,63	158,31	148,70	158,41
$T_3$ (° C)	158,40	150,71	157,13	149,71	148,61	158,35	148,70	158,45
$T_4$ (° C)	157,98	149,21	156,66	148,88	148,18	158,22	148,32	158,31
$T_5$ (° C)	156,83	147,95	155,35	147,54	147,00	157,68	147,28	157,53
$T_6$ (° C)	154,42	146,32	153,00	145,61	144,95	156,12	145,08	156,10
$T_7$ (° C)	151,23	144,28	149,91	143,30	142,40	153,88	142,50	153,88
$T_8$ (° C)	149,08	142,90	147,71	141,62	140,58	152,12	140,57	152,12
$T_9$ (° C)	147,21	141,45	145,60	139,83	138,67	150,32	138,56	150,43
$T_{10}$ (° C)	146,27	140,71	144,74	139,02	137,94	149,74	137,84	149,90
$T_{evap}$ (° C)	158,50	151,29	157,73	150,39	148,57	157,78	148,62	157,23
$p$ (bar)	6,42	5,31	6,27	5,18	4,95	6,33	4,94	6,34
$P$ (W)	3219	1702	3078	2112	2781	3589	2782	3484
$P_{mássica}$ (W/kg)	143,23	74,80	136,30	92,26	65,43	83,46	65,01	80,79
$Q_b$ (L/h)	16,34	18,95	17,13	19,04	35,89	35,40	36,00	35,31
$Q_{ali}$ (L/h)	21,02	21,28	21,12	21,41	39,75	40,22	40,02	40,33
$Q_{ali mássica}$ (kg/h)	22,48	22,75	22,58	22,89	42,50	43,00	42,79	43,12
$\rho_b$	1,0898	1,0807	1,0873	1,0851	1,0723	1,0770	1,0657	1,0789
$X_b$ (%)	<b>83,44</b>	<b>75,74</b>	<b>81,34</b>	<b>79,49</b>	<b>68,62</b>	<b>72,62</b>	<b>67,35</b>	<b>74,22</b>
<b>Desvio padrão</b>	1,22	0,092	0,256	0,722	0,5352	0,0306	0,0636	0,4455

$T_{ali}$  = temperatura da alimentação,  $T_b$  = temperatura da base da destilação,  $T_t$  = temperatura do topo da destilação,  $T_1$  = temperatura inferior da câmara de vapor,  $p$  = pressão máxima da câmara de vapor,  $P$  = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor,  $P_{mássica}$  = potência pela massa da alimentação,  $Q_b$  = vazão da base da destilação,  $Q_{ali}$  = vazão de alimentação,  $\rho_b$  = massa específica da base,  $X_b$  = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação.

Tabela C.3 - Resultados com as condições de operação em série-MEG isotérmico .

Exo 6 isotérmico em série	
$T_{ali}$ (° C)	90,84
$T_b$ (° C)	137,15
$T_1$ (° C)	110,83
$T_{mistura}$ (° C)	86,71
$T_{pulmão}$ (° C)	64,99
$T_{Acumul}$ (° C)	28,25
$T_1$ (° C)	148,64
$T_2$ (° C)	148,63
$T_3$ (° C)	148,68
$T_4$ (° C)	148,64
$T_5$ (° C)	148,68
$T_6$ (° C)	148,74
$T_7$ (° C)	148,58
$T_8$ (° C)	148,69
$T_9$ (° C)	148,60
$T_{10}$ (° C)	148,65
$T_{evap}$ (° C)	148,16
$p$ (bar)	4,89
$P(W)$	859,86
$P$ mássica (W/kg)	69,07
$Q_b(L/h)$	10,47
$Q_{ali}(L/h)$	11,36
$Q_{ali}$ mássica (kg/h)	12,45
$\rho_b$	1,1010
$X_b$ (%)	<b>93,60</b>
<b>Desvio padrão</b>	0,629

$T_{ali}$  = temperatura da alimentação,  $T_b$  = temperatura da base da destilação,  $T_1$  = temperatura do topo da destilação,  $T_1$  = temperatura inferior da câmara de vapor,  $p$  = pressão máxima da câmara de vapor,  $P$  = potência fornecida pelas resistências do evaporador da câmara de vapor,  $P_{mássica}$  = potência pela massa da alimentação,  $Q_b$  = vazão da base da destilação,  $Q_{ali}$  = vazão de alimentação,  $\rho_b$  = massa específica da base,  $X_b$  = fração mássica de MEG na corrente de base da destilação