

EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DO SISTEMA BUTANOL - LIQUIDO IÔNICO (PRÓTICO) - ÁGUA PARA APLICAÇÕES EM MEMBRANAS ELETROLÍTICAS DE CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

J. P. S. SANTOS, M. S. FERREIRA e A. S. ZIMMERMANN

Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
E-mail para contato: joaopaulosantos01@hotmail.com

RESUMO – O solvente utilizado no processo de separação dos aromáticos dos não aromáticos possui considerável importância em vista a necessidade de elevados graus de pureza dos produtos desejados. Como exemplo temos o sulfolano ($C_4H_8SO_2$), que apesar de ser bastante utilizado em plantas petroquímicas, ainda são escassas as informações relevantes sobre sua recuperação, principalmente em meio a não aromáticos. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da hidrodinâmica de uma extratora de pratos perfurados, com 50cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, utilizando-se o sistema líquido n-hexano-sulfolano-água, em que o sulfolano é recuperado através do contato com a água em contracorrente. São avaliadas as influências de variações das vazões de entrada, do número de pratos e da composição da alimentação, identificando os limites operacionais relativos à inundação, a relação da eficiência com o holdup e condições em que são obtidos os maiores valores de eficiência.

1 INTRODUÇÃO

O processamento do petróleo possui elevada importância, especialmente devido aos inúmeros compostos que servem como matéria-prima para materiais essenciais que se utiliza diariamente. A exemplo temos os compostos aromáticos, que além de compor os combustíveis automotivos, são utilizados na fabricação de detergentes, espumas, explosivos, solventes, corantes, perfumes, resinas, lubrificantes, borrachas, entre muitos outros. No entanto, para obtenção desses compostos, o petróleo por passa por diversas etapas nas quais gradativamente são separadas substância de interesse conforme suas propriedades. Esse processamento normalmente resulta em operações de elevada complexidade, principalmente devido ao extenso número de moléculas que são geradas. As colunas de destilação normalmente são previamente consideradas, em virtude dos baixos custos, grande disponibilidade de dados na literatura e facilidade de operação. No entanto, alguns fatores limitam sua utilização, a exemplo de substâncias que possuem pontos de ebulição muito próximos. Assim, uma imediata solução seria o uso de uma coluna de extração com um solvente adequado, que realize a separação da mistura em questão, na faixa de componentes desejada. Dentre os vários processos desenvolvidos até

então relativos à essa separação, destaca-se o processo de extração utilizando-se o solvente sulfolano para a separação dos compostos aromáticos de não aromáticos a partir de uma corrente de gasolina de pirólise. Esse processo tem como objetivo principal a obtenção dos compostos benzeno, tolueno e xilenos em elevado grau de pureza.

O sulfolano (1,1 dióxido de tetrahidrotiofeno), tem se destacado como uma excelente escolha na separação de aromáticos, pois é um solvente dipolar aprótico comumente usado na produção de gás natural e no refino do petróleo. É estável em altas temperaturas, não corrosivo com água (a 200°C), é altamente polar e é facilmente recuperável devido a seu alto ponto de ebulição e estabilidade no processo de extração (NOVA SOL, 2013). Para otimização e viabilidade de todo processo, o solvente sulfolano deve ser recuperado em ambas correntes, por meio de processos secundários, com mistura com água, seguida por destilação (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005)

Como exemplo de aplicação atual desse processo, tem-se, o utilizado pela Braskem S.A. (antiga Copene), na unidade de Insumos Básicos, em que a gasolina de pirólise depentanizada, proveniente de uma fração da nafta, é inserida em uma extratora de pratos perfurados para extração dos aromáticos (processo principal), com o solvente sulfolano. Na base dessa coluna é retirado o extrato, rico em compostos aromáticos e solvente. Essa corrente, primeiramente é tratada em uma *stripper* com vapor, em que os componentes mais leves (não aromáticos) são removidos no topo da coluna e retornados à coluna extratora. Na base da *stripper* uma corrente rica em aromáticos é destinada à coluna de destilação extrativa, em que são adicionados água (no topo) e vapor (na base) que promoverão a retirada do solvente obtendo-se assim os aromáticos com elevada pureza.

Agora no topo da coluna extratora retira-se o refinado rico em componentes não aromáticos, com pequena quantidade de solvente. A corrente de refinado é então dirigida à outra coluna de extração (semelhante a esta), chamada Lavadora de Água, onde se utiliza água (como solvente de extração) em fluxo contracorrente. Na base dessa coluna é obtido o extrato rico em solvente e água, que serão reintroduzidos na coluna principal. Já no topo da coluna era obtido o refinado rico em componentes não aromáticos que serão aproveitados em outras unidades (APENBURG, 2001).

Na literatura disponível foram encontrados vários trabalhos acerca da separação de compostos aromáticos de não aromáticos utilizando o solvente sulfolano, entretanto, na grande maioria se tratavam de trabalhos sobre dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido. Já trabalhos sobre os equipamentos de separação, principalmente na recuperação do sulfolano da corrente de refinado, ainda são bastante escassos. Dessa forma o objetivo desse trabalho é o estudo da recuperação do solvente sulfolano da corrente de refinado em uma coluna de extração de pratos perfurados, avaliando à influência das configurações da coluna (número de pratos), composição da alimentação e vazões de entrada na eficiência de separação do sulfolano com a utilização de água como solvente.

2 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento dos ensaios experimentais foi utilizada uma coluna de extração de pratos perfurados (em escala piloto), sem distribuidor de fluxo. A coluna era controlada pela vazão de saída na base da coluna e pelas vazões de entrada do solvente e da alimentação. Uma imagem ilustrativa do equipamento utilizado é mostrada na Figura 1.



Figura 1 - Esquema ilustrativo da coluna (escala piloto) de extração utilizada para recuperação do sulfolano. A coluna foi situada entre os dois rotômetros, o reservatório de solvente e da alimentação em uma posição elevada, acima da coluna.

Como não foi possível se trabalhar (em laboratório) com todos os componentes presentes em uma corrente típica do refinado, então selecionou-se um componente modelo, representativo dessa mistura, o n-hexano. Para operação da extratora, primeiramente se preencheu a coluna com a mistura da alimentação e posteriormente abriu-se a válvula do solvente, até a formação do selo interfacial na base da coluna. A corrente de extrato, retirada na base da coluna, correspondia a fase rica em água com sulfolano e alguma fração de n-hexano. Já a corrente de refinado, correspondia a fase rica em hexano com quantidades remanescentes de sulfolano e pequena fração de água.

A composição do extrato foi avaliada por meio de espectrometria de absorção, em que se quantificou a fração de sulfolano presente na amostra. E por balanço de massa, se calculou a fração de sulfolano presente no refinado.

Como não se dispunha de dados de equilíbrio da mistura, para se calcular a eficiência de separação segundo modelo de MURPHREE (1925), optou-se por utilizar o modelo desenvolvido

por KAWASE (1990), e que também foi utilizado por GAMBARRA (2006), apresentando bons resultados. Esse modelo se utiliza da Equação 1, para o cálculo da eficiência de separação.

$$\eta_{Kawase} = \frac{x_{a\lim} - x_{raf}}{x_{a\lim}} \quad (1)$$

Onde:

η_{Kawase} : eficiência global da coluna segundo o modelo de KAWASE (1990);

X_{alim} : concentração molar do sulfolano na alimentação;

X_{raf} : concentração molar do sulfolano no refinado.

Por fim, os dados obtidos foram plotados em gráficos e analisadas as influências dos parâmetros na eficiência. Para complementação da análise, foi realizado um planejamento fatorial completo, em que se avaliou a significância de cada variável, com base em um índice de confiança de 95,0% e as interações entre si que cada variável exercia na faixa de trabalho adotada.

3 RESULTADOS

Como primeiro resultado das corridas desenvolvidas nesse trabalho está a obtenção dos desvios, inerentes ao erros associados aos experimentos. Para tanto, reproduziu-se uma condição experimental por cinco vezes e calculou-se a incerteza expandida, para um nível de confiança de 95,0%. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Incerteza expandida da eficiência de separação nos pontos médios dos parâmetros avaliados, dentro da faixa de trabalho adotada.

Vazão Solvente (mL/s)	Vazão Alimentação (mL/s)	Nº de Pratos	Eficiência (%)
2,34	2,85	4	91 ± 7
2,34	2,85	4	86 ± 7
2,34	2,85	4	91 ± 7
2,34	2,85	4	80 ± 7
2,34	2,85	4	80 ± 7

Na Figura 2, são exibidos os resultados gerados em uma configuração (da coluna) com o número mínimo de pratos (3 pratos) e variando-se a composição de sulfolano na alimentação de 0,5% (em volume) para 0,7%. Para ambas as configurações, observou-se um aumento de eficiência de separação com a elevação da razão solvente/alimentação, obtendo-se inclusive,

valores de eficiência próximos a 80%. Apesar da obtenção de elevados valores de eficiência, devemos também considerar que, como esperado, os resultados apresentaram uma certa variabilidade, advinda de erros que são inerentes à prática experimental (como mencionado anteriormente). Em relação a variação de composição, verifica-se, dentro da incerteza experimental, que somente em razões de entrada próximos a 0,6 que observa-se uma sensível elevação na eficiência de separação com o aumento da composição de sulfolano. A baixa eficiência encontrada nesse ponto pode ser justificada pelas condições de operação, pois na razão de 0,6, foram introduzidos na coluna a mais alta vazão de alimentação em contracorrente com a mais baixa vazão de solvente, da faixa de vazões adotadas neste trabalho. Por conta disso, pode-se ter havido o arraste excessivo da fase dispersa resultando em valores mais reduzidos de eficiência em relação ao que se esperava. É importante salientar que somente nessa condição de operação que foram encontrados valores tão baixos de eficiência. E que conforme os resultados obtidos posteriormente, verificou-se que a composição da alimentação exerce pequena influência na eficiência do processo, nas faixas de trabalho adotadas.

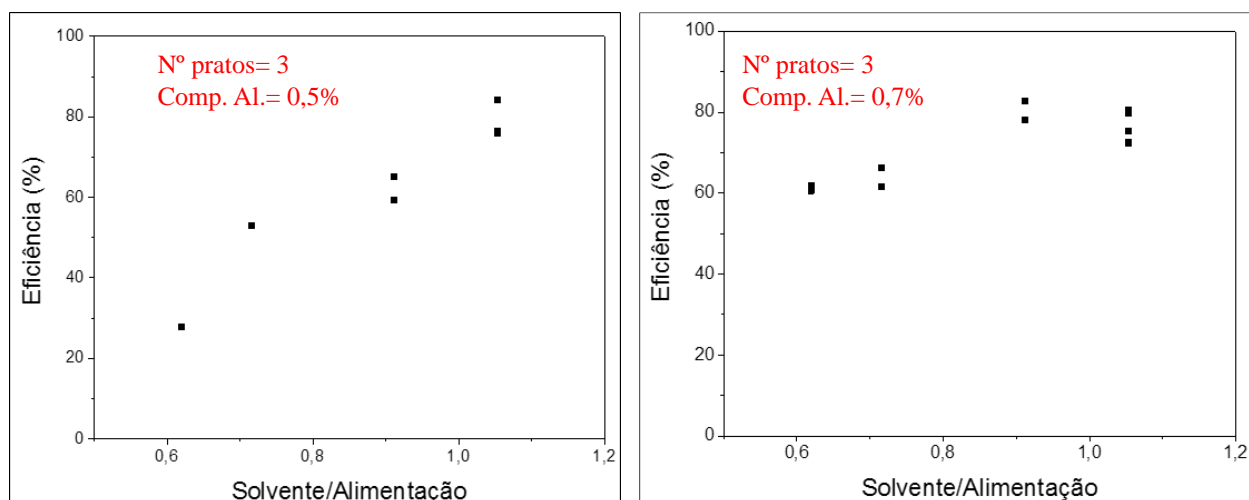


Figura 2 - Variação da eficiência de separação com a razão solvente/carga em uma coluna de 3 pratos e com composição volumétrica na alimentação variando de 0,5% para 0,7%.

Assim, variando-se a coluna com operação utilizando 5 pratos, foram obtidos novos resultados que são mostrados na Figura 3. Além, de não se observar um decréscimo acentuado em baixas razões de solvente/alimentação, praticamente, não houve alteração no patamar da curva, que dentro da incerteza calculada para os pontos experimentais, a eficiência se manteve constante em todas as razões solvente/alimentação. Esses resultados também permitem concluir, que a composição de alimentação nessa faixa estudada, com exceção ao caso extremo mencionado anteriormente (Figura 2), não apresenta contribuição significativa na eficiência de separação do sulfolano. E também que não são todos os casos em que a elevação razão solvente/alimentação resulta em um aumento de eficiência do processo.

Apesar de ter sido identificado que em algumas configurações do sistema pode-se obter eficiências de separação significativamente baixas, não foi possível confirmar um valor máximo

de eficiência, que poderia se caracterizar como ponto ótimo da coluna. Uma das principais razões que inviabilizaram esse objetivo, foi a impossibilidade de se trabalhar com vazões de alimentação em níveis inferiores aos da faixa estudada, devido à insensibilidade do rotâmetro quando utilizado com substâncias que possuíam valores de viscosidade da ordem (0,2936 mPa.s).

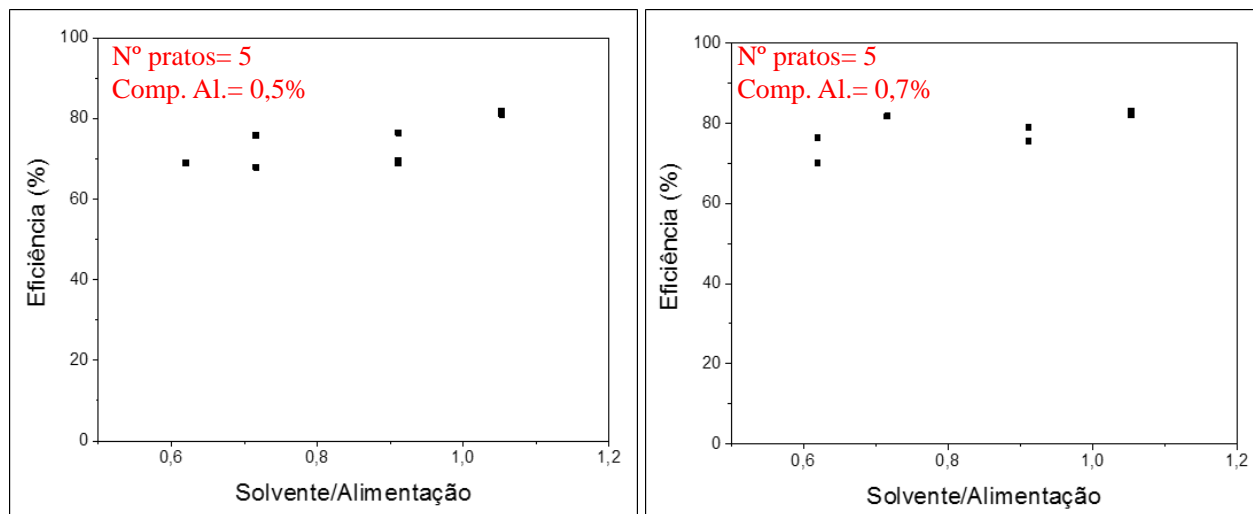


Figura 3 - Variação da eficiência de separação com a razão solvente/carga em uma coluna de 5 pratos e com composição volumétrica na alimentação variando de 0,5% para 0,7%.

Assim, com o objetivo de melhor avaliar o comportamento da extratora conforme variações nos parâmetros manipulados e suas influências entre si, foi realizado um tratamento estatístico, por meio de um planejamento fatorial completo, em que foram avaliados 3 fatores: vazão do solvente de extração (cm^3/s), vazão da alimentação (cm^3/s) e número de pratos da coluna. E foram utilizados 2 níveis para cada fator, com réplica, e 1 ponto central (também com réplica), que são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Planejamento experimental com os fatores: solvente de extração (mL/s), alimentação (mL/s), concentração da alimentação (fração volumétrica) e número de pratos, e como resposta do sistema a eficiência segundo o modelo de KAWASE (1990).

Ensaio	Solvente (cm^3/s)	Alimentação (cm^3/s)	Nº Pratos	Eficiência (%)
1	1,89	2,64	3	66
2	2,78	2,64	3	84
3	1,89	3,05	3	62
4	2,78	3,05	3	74
5	1,89	2,64	5	54
6	2,78	2,64	5	81
7	1,89	3,05	5	70
8	2,78	3,05	5	79
9	2,34	2,85	4	79
10	1,89	2,64	3	62

11	2,78	2,64	3	85
12	1,89	3,05	3	61
13	2,78	3,05	3	78
14	1,89	2,64	5	54
15	2,78	2,64	5	82
16	1,89	3,05	5	76
17	2,78	3,05	5	76
18	2,34	2,85	4	75

Então, construiu-se os gráficos de médias marginais que permitiram analisar a influência dos parâmetros na eficiência de separação, como mostra a Figura 4. Em que claramente pôde-se observar a elevação da eficiência de separação com o aumento da vazão de solvente, com menor valor de número de pratos. No entanto, com o aumento do número de pratos, uma grande elevação da eficiência somente foi observada com a vazão de alimentação mais baixa. Assim, observa-se que há interação entre os três parâmetros e que seus efeitos não devem ser avaliados somente de forma individual. Ainda, verificou-se como indício de interação, a variação de inclinação da linha que liga as duas médias, evidenciando que a vazão de alimentação influencia a vazão de solvente na eficiência de separação.

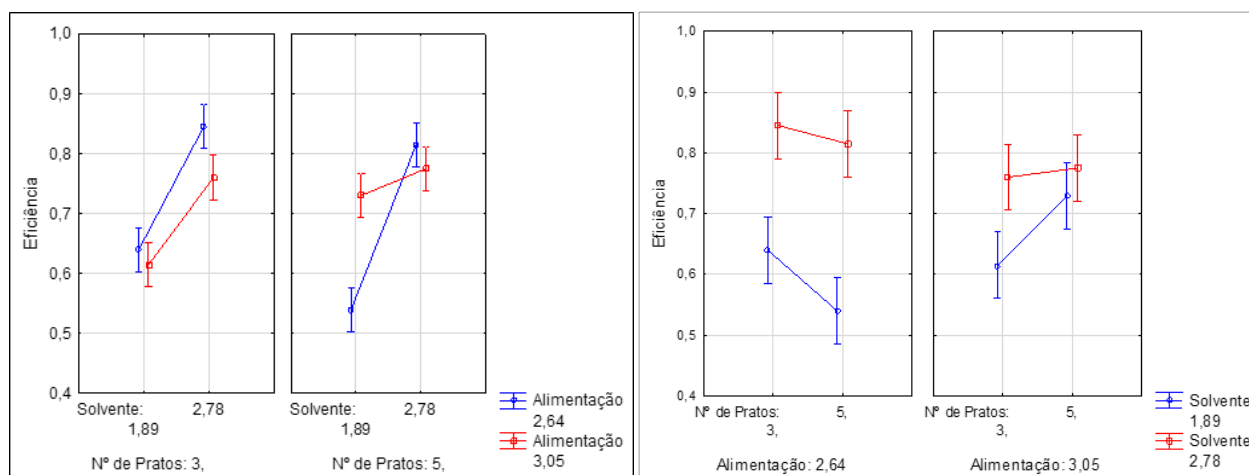


Figura 4 - Gráfico das médias marginais e incertezas, em um intervalo de confiança de 95%.

Além disso, observou-se que a variação do número de pratos para uma fixa vazão de solvente e de alimentação, não implica em variações na eficiência de separação, o que justifica a sua não significância como efeito principal. Entretanto, essa variável interage com o aumento da vazão de solvente, pois, como visualizado na Figura 4, em vazões baixas de alimentação, o aumento da vazão de solvente em uma coluna de 3 pratos resultou em um acréscimo bem menor de eficiência, quando comparado a essa mesma alteração com 5 pratos. Porém, com o aumento da vazão de alimentação esse acréscimo foi drasticamente reduzido. Isso pode ser justificado pois, com o aumento do número de pratos, favorece a formação de mais gotículas no sistema, além de aumentar a extensão da coluna, elevando a área interfacial e o tempo de contato entre as fases, resultando em maior transferência de massa. Além disso, também contribui para o aumento da

perda de carga no sistema, o que explica sua redução drástica com o aumento de fluxo no interior da coluna.

4 CONCLUSÕES

Observou-se que a elevação da razão entre as vazões de entrada (solvente/alimentação) resultou em um aumento da eficiência de separação, em que alcançou-se valores de eficiência de até 80%. Analisando individualmente as variáveis do sistema, observou-se que somente a vazão de solvente possuiu efeitos significativos à eficiência do sistema. E que a elevação da vazão de solvente resultou em um aumento de eficiência de separação. Com relação a interação dos efeitos das variáveis, verificamos que as todas as variáveis exercem efeitos entre si. O número de pratos não possui efeito significativo individualmente, porém, apesar de contribuir com a promoção de gotículas no interior da coluna, aumentando a área interfacial, e indiretamente com a elevação do tempo de contato entre as fases no interior da coluna, ele pode ter seus efeitos reduzidos pelas vazões de entrada na coluna, principalmente por elevar a perda de carga no interior da coluna e reduzir o limite das vazões de entrada, fazendo com que a coluna antecipe o ponto de inundação. Além disso, verificou-se que em números de pratos elevados, o aumento da vazão de solvente resultava em uma maior acréscimo de eficiência quando comparado com menores números de pratos. Mas isso somente era observado nos menores valores de vazão de alimentação.

5 AGRADECIMENTOS

Ao Lab. de Reações Químicas, ao Lab. De Termodinâmica Aplicada e a Fapesb.

6 REFERÊNCIAS

- APENBURG, C. R. A. Estudo de Identificação e Controle de uma Coluna Recuperadora de Solvente. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)—Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2001.
- GAMBARRA, M. M. P. Estudo da Eficiência em uma Coluna de Extração de Pratos Perfurados. Salvador: 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química- Escola Politécnica, Universidade Federal Da Bahia, 2006.
- KAWASE, Y. Dispersed-phase holdup and mass transfer in a rotating disc contactor with perforated skirts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 48, n. 3, p. 247–260, 24 abr. 1990.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. Seventh Ed ed. Singapore: McGraw-Hill, 2005. p. 788–789
- MURPHREE, E. V. Rectifying Column Calculations. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 17, n. 7, p. 747–750, 1 jul. 1925.
- NOVA SOL. Introdução to Sulfolane. Disponível em: <<http://sulfolane.com/sulfolane-intro.asp>>. Acesso em: 13 fev. 2013.