

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Recuperação do Solvente Sulfolano em uma Coluna de Extração Líquido-Líquido de Pratos Perfurados

AUTORES:

Lindemberg J.N. Duarte, Luiz Mário N. de Góis, Débora M. Caldas, Daniela L. Felício

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal da Bahia – UFBA
Escola Politécnica, Rua Aristides Novis, 02, Salvador, Bahia - Cep: 40.210-630

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Recuperação do Solvente Sulfolano em uma Coluna de Extração Líquido-Líquido de Pratos Perfurados

Abstract

Sulfolane is an important solvent used in the petrochemical industry for the recovery of light aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene and xylene (BTX's). The BTX's compounds in the atmospheric gasoline or in the products from the catalytic reforming unit have a high aggregated value and they are commercialised at higher values when comparing to nafta. Although sulfolane is largely used in the petrochemical industry, in particular by Braskem, it can be observed the lack of information on the recovery of this solvent on the BTX's solutions. Therefore, this work aim to revise the hydrodynamic of a liquid-liquid extraction in a perforated plate tower, without mechanical steering, through the study of separation efficiency using models proposed by Murphree and Kawase. It was observed from the results that the perforated plate tower studied in this work presents good separation efficiency since the values obtained were close to 60%. It was also observed that the flow rate of the disperse phase has great influence on the column performance. By increasing the flow rate, the separation efficiency also increases. On the other hand, by increasing the flow rate of the continuous phase, the separation efficiency decreases. However, by using similar flow rates for the disperse and continuous phase, high separation efficiency could be obtained. Regarding to the efficiency calculations, it was established that Murphree's model gave better results when compared to the Kawase's model, since it also takes into consideration the equilibrium data of the liquid phases.

Introdução

Uma etapa importante dentro dos processos da indústria petroquímica utiliza o solvente sulfolano na recuperação de hidrocarbonetos aromáticos leves, como benzeno, toluenos e xilenos (*BTX's*). Os compostos *BTX's* presentes na gasolina atmosférica ou na corrente proveniente da unidade de reforma catalítica, possuem um alto valor de mercado na indústria petroquímica, e são comercializados a preços duas ou três vezes superiores ao da nafta. Estes compostos são separados dos hidrocarbonetos alifáticos por meio da extração líquido-líquido, já que a destilação é inviável. Entre os processos existentes, o mais utilizado é o processo Shell envolvendo sulfolano, principalmente devido às suas propriedades físico-químicas, extremamente favoráveis como solvente (Al-Dijali et al, 2006, Santiago, 2005, Rappel et al, 2002). O sulfolano (tio-ciclopentano-1,1-dióxido) é uma molécula fortemente polar, altamente seletiva para aromáticos, devido à sua falta de afinidade com os hidrocarbonetos alifáticos menos polarizáveis. Porém, o sulfolano deve ser recuperado, através de lavagem com água, para viabilizar o processo de extração (Apenburg, 2001).

Apesar da grande utilização deste solvente pela indústria petroquímica, em particular pela Braskem, empresa situada no pólo petroquímico de Camaçari, é notório a falta de informações relevantes sobre a recuperação deste solvente a partir de misturas contendo hidrocarbonetos aromáticos *BTX's* e água. Esta deficiência foi contornada em virtude da realização de um estudo sobre os dados de equilíbrio do sistema sulfolano-água-hexano, através do qual foi possível evidenciar as regiões mais favoráveis à cinética e a velocidade de extração, estes resultados foram apresentados por Duarte e Góis (2008). Diante do exposto, este trabalho apresenta como objetivo principal estudar a hidrodinâmica de uma coluna de extração líquido-líquido de pratos fixos perfurados sem agitação mecânica através de um estudo sobre a eficiência de separação a partir dos modelos propostos por Murphree e por Kawase.

Metodologia

A coluna de extração utilizada no presente trabalho consiste de um tubo de vidro com 4 cm de diâmetro interno e 60 cm de altura dividida em 6 estágios de 8 cm cada, e mais 5 cm do topo da coluna

e 5 de sua base, conforme mostra a Figura 1. Os estágios são separados por pratos perfurados, com 44 furos, responsáveis tanto pela geração da área interfacial de contato entre a fase dispersa e a fase contínua, como pela distribuição do fluxo. É importante destacar que logo após a montagem da extratora de pratos perfurados, seu topo e sua base foram interligados aos seus respectivos rotômetros, os quais são responsáveis pelo controle do fluxo do solvente e da alimentação. Por sua vez, os barriletes foram conectados aos rotômetros, já que eram responsáveis pelo armazenamento das soluções. Entretanto, com o objetivo de melhorar o contato entre as fases e, assim, favorecer a transferência de massa, foi necessário a instalação de duas bombas, enquanto uma é responsável para alimentar a coluna com a fase alimentação, a outra permite alimentar o solvente. Este artifício minimizou as perdas de cargas no sistema, melhorando a área interfacial de contato e a distribuição do fluxo. Outro inconveniente que comprometeu significativamente a eficiência da separação do sulfolano foi decorrente da própria amostra cedida pela Braskem, a qual gerava duas fases na própria fase alimentação (sulfolano + hexano). Dessa forma, já na entrada da coluna as duas fases se distribuem separadamente, comprometendo, assim, o contato do solvente com a alimentação. Com o intuito de minimizar esta situação indesejável, deve-se realizar a instalação de um agitador mecânico no barrilete da fase alimentação, permitindo, assim, que a mistura apresente uma melhor distribuição na coluna, facilitando o contato com o solvente.



Figura 1 - Aparato experimental mostrando a coluna de extração líquido-líquido de pratos perfurados associada aos rotômetros e as bombas.

O procedimento experimental empregado no presente trabalho consistia em utilizar a mistura hexano e sulfolano como alimentação, escoando no sentido ascendente da extratora, em contracorrente com a água, usada como solvente. Vale ressaltar que o sulfolano presente na alimentação encontrava-se a uma concentração de 0,1 mol/L, simulando a concentração real da coluna da Braskem. De acordo com os dados de equilíbrio, obtidos por Duarte e Góis (2008), foi possível constatar que o sulfolano, por ser altamente hidrofílico (boa afinidade pela fase aquosa), seria arrastado na corrente do extrato (água-sulfolano), o qual se encontra em equilíbrio com o refinado (rico em hexano). A Tabela 1 mostra as faixas de variação da alimentação e do solvente.

Tabela 1 – Variáveis de operação.

Variáveis estudadas	Faixa de operação
Vazão da alimentação (cm^3/s)	6,13 a 14,09
Vazão do solvente (cm^3/s)	3,68 a 9,72
Número de estágios	4 - 6

De posse das composições das fases extrato e refinado de cada corrida experimental as amostras de extrato (água + sulfolano) e refinado (hexano + água) foram coletadas e analisadas por densimetria para quantificar a composição das fases extrato e refinado. Utilizando o Densímetro DAS determinou-se os valores de densidade e velocidade do som de cada amostra. Em seguida, com o auxílio do software SigmaPlot foi possível calcular a composição das amostras em fração molar ou mássica.

A eficiência de separação, λ , foi avaliada através da observação do efeito provocado pelas modificações realizadas na vazão da fase contínua, na vazão da fase dispersa e na geometria da coluna, ou seja, no número de compartimentos. Os valores de λ foram calculados seguindo os modelos de Murphree (1925) e Kawase (1990). Segundo os autores a eficiência, λ , é interpretada como sendo a fração de recuperação de soluto na corrente de extrato. Segundo Murphree (1925) a eficiência de separação, λ , é definida através da relação em que são comparadas as frações de soluto, de entrada e saída, para uma determinada fase, com as composições de equilíbrio do sistema utilizado.

$$\lambda = \frac{x_f - x_r}{x_f - x^*} \quad (1)$$

Na mesma linha, Kawase (1990), desenvolveu uma correlação bem mais simples que de Murphree (1925) devido ao fato de não ser necessário à utilização de dados de equilíbrio do sistema líquido. A equação proposta neste trabalho pode ser descrita da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{x_f - x_r}{x_f} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

O número de compartimentos de uma coluna é uma variável de grande importância no estudo da eficiência de separação, uma vez que este parâmetro está diretamente ligado à geometria da coluna e a quantidade de pratos utilizados nos experimentos (Gambarra, 2006). Para este parâmetro espera-se uma relação diretamente proporcional com a eficiência de separação, pois quanto maior o percurso percorrido pelas fases maior será o contato entre elas, aumentando a transferência de massa. Conforme previsto, os resultados obtidos tanto para o modelo de Murphree (1925), quanto para o modelo de Kawase (1990) confirmaram essa tendência. Em outras palavras, observando o aspecto geométrico, foi possível constatar claramente que o aumento do número de compartimentos de 4 para 6 provocou uma elevação razoável da eficiência de separação. Desta forma, os resultados apresentados a seguir contemplam apenas a coluna possuindo 6 compartimentos, uma vez que forneceu uma eficiência de separação mais acentuada.

Para a obtenção da área interfacial líquida necessária para a transferência de massa, um dos líquidos deve ser disperso em pequenas gotas que passam continuamente dentro do outro que se constituirá na fase contínua (Thornton, 1956). A fase dispersa é geralmente aquela que possui maior tensão interfacial e menor densidade, na maioria dos casos (Cote, 1998). Além disso, ela é um parâmetro que mede a quantidade de solvente introduzido na coluna e contribui para a agitação da mistura. No procedimento realizado no presente trabalho, o solvente utilizado como fase dispersa foi a água, já descrito anteriormente, escoando no sentido ascendente da coluna, em contracorrente com a fase contínua representada por uma solução de hexano e sulfolano. A análise da influência da vazão da fase dispersa na eficiência da separação é mostrada na figura 2.

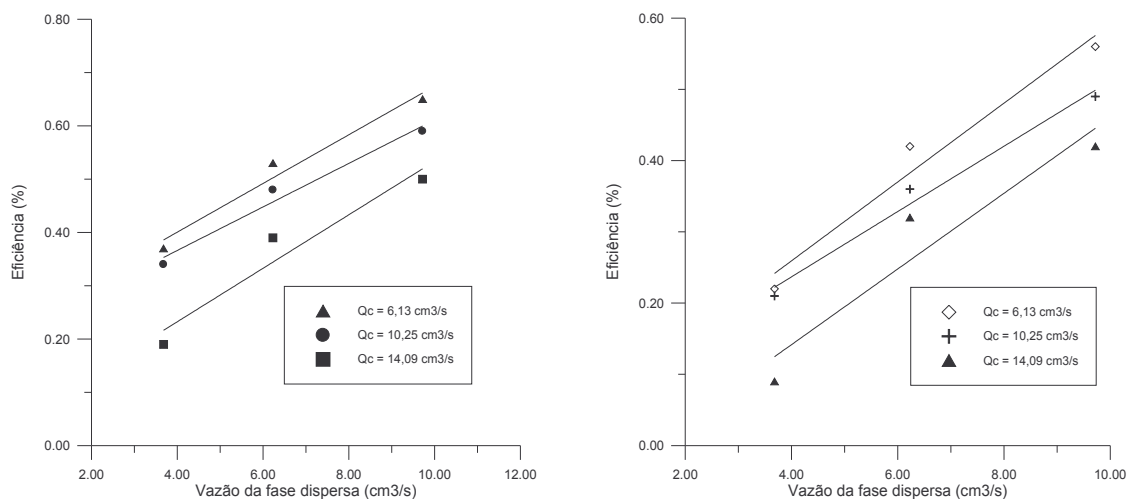


Figura 2 - Efeito de vazão da fase dispersa sobre a eficiência de separação para a coluna com 6 compartimentos: (a) modelo de Murphree, (b) modelo de Kawase

Analisando-se os comportamentos mostrados nas figuras, observa-se em todas elas, uma clara tendência de crescimento da eficiência da separação com a vazão da fase dispersa. Este comportamento está associado ao aumento da carga de solvente o que proporciona uma melhor transferência de massa. Por outro lado, percebe-se que a eficiência da separação atinge valores extremamente baixos quando se trabalha com pequenas vazões da fase dispersa. Este comportamento pode ser interpretado com base no fenômeno de arraste, o que é perfeitamente justificável em função do aumento da fase contínua, devido à dificuldade que as gotas encontram para percorrer toda a coluna. Dessa forma, o contato entre as fases é prejudicado, acarretando assim um decréscimo da transferência de massa. Assim, conclui-se também que o fenômeno de arraste é indesejável nas operações de contato entre as fases líquidas, pois o mesmo provoca a perda da eficiência da operação exigindo um processo de separação adicional, sob pena de causar problemas nas operações que se sucedem. Finalmente, é importante destacar que a eficiência da separação obtida com a coluna de 6 compartimentos aumenta de forma considerável à medida que se eleva a vazão da fase dispersa. Isto pode ser explicado devido o maior tempo de contato entre as fases líquidas, ocasionadas pelo aumento do tamanho da coluna.

Em condições normais de operação, espera-se que a eficiência da separação seja diretamente proporcional à vazão da fase dispersa. Por outro lado, sabe-se que existem limitações no que diz respeito às vazões das fases que alimentam a coluna, pois nas operações em contracorrente, o escoamento de uma fase pode impor certa restrição ao escoamento da outra. Portanto, a seguir serão mostrados os gráficos que identificarão as influências da fase contínua na eficiência da separação, através dos modelos de Murphree (1925) e Kawase (1990), como pode ser visto na figura 3.

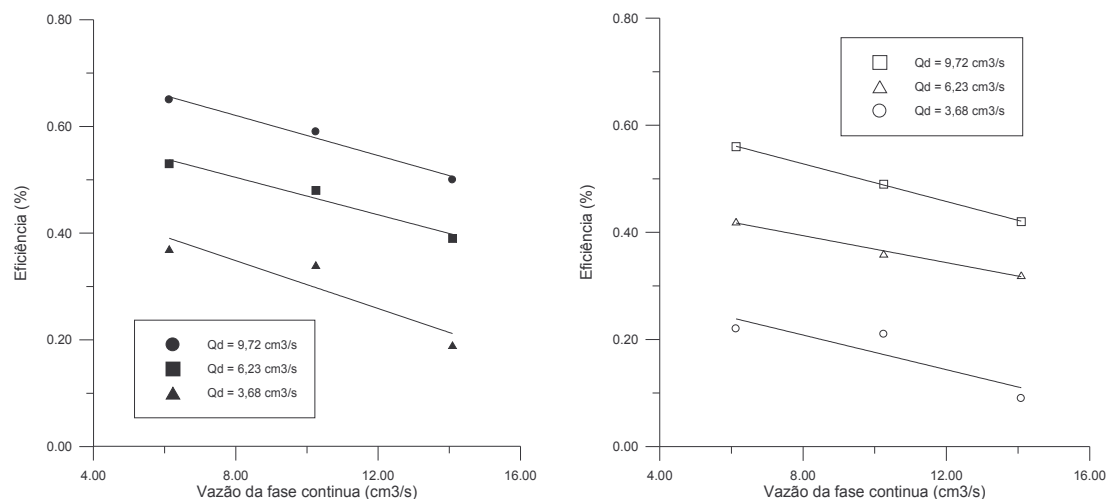


Figura 3 - Efeito da vazão da fase contínua na eficiência de separação, λ , para a coluna com 6 compartimentos: (a) modelo de Murphree, (b) modelo de Kawase.

A tendência geral dos resultados obtidos através da análise da eficiência da separação, em função da vazão volumétrica da fase contínua, revelou um efeito negativo, ou seja, o aumento da vazão da fase contínua contribui para o decréscimo da eficiência da separação. Este comportamento é justificado levando-se em consideração de que o aumento da carga líquida (alimentação) deve favorecer ao arraste das gotas de fase dispersa formadas, comprometendo o contato entre as fases. Este arraste deve ser ainda mais intenso nos casos em que um número pequeno de estágios, devido ao pequeno tamanho da coluna. Por outro lado, pode-se observar ainda que este decréscimo é menos intenso para altas vazões da fase dispersa. Em outras palavras, deve-se encontrar um equilíbrio entre a vazão da fase dispersa e a vazão da fase contínua. Caso a diferença entre as vazões das fases contínua e dispersa for muito elevada, a eficiência de separação pode chegar a valores negativos. Novamente, suspeita-se que o arraste possa provocar este comportamento.

A razão entre a vazão da fase dispersa e da fase contínua é também uma variável de grande relevância no estudo da eficiência da separação, uma vez que a efetividade da separação está intrinsecamente ligada à razão solvente/alimentação que deve ser empregada. A evolução da eficiência da separação com as duas vazões simultaneamente foi determinada através dos modelos de Murphree (1925) e Kawase (1990,) na coluna de 6 compartimentos, como mostra a figura 4.

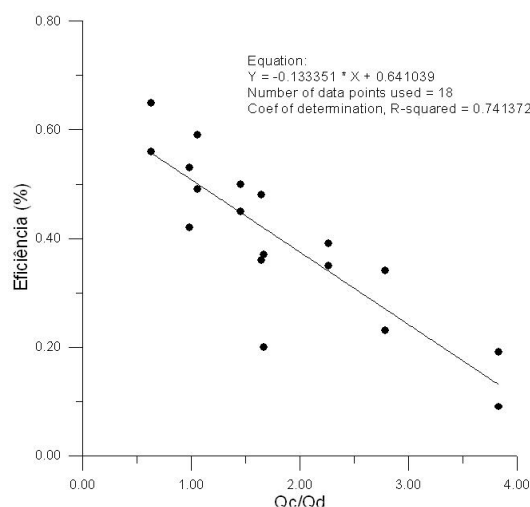


Figura 4 - Gráfico de Q_c/Q_d x eficiência associando aos dados obtidos para os dois modelos (Murphree e Kawase) simultaneamente.

Nesta ocasião, percebe-se claramente que à medida que as vazões se aproximam da igualdade a eficiência de separação se eleva. Por outro lado, à medida que os valores das vazões da fase contínua e da fase dispersa se afastam (Q_c/Q_d aumenta) a eficiência de separação tende a diminuir. Além disso, quanto maior os valores da vazão da fase contínua o valor da eficiência chega a valores negativos, evidenciando o fenômeno do arraste.

É importante também realizar uma comparação entre os dados de eficiência obtidos através dos modelos de Murphree (1925) e Kawase (1990). De acordo com os resultados apresentados nesta análise, constata-se que os valores de eficiência obtidos pelo modelo de Murphree (1925) se mostraram mais precisos que os obtidos por Kawase (1990). Essa afirmação pode ser comprovada na Figura 5.

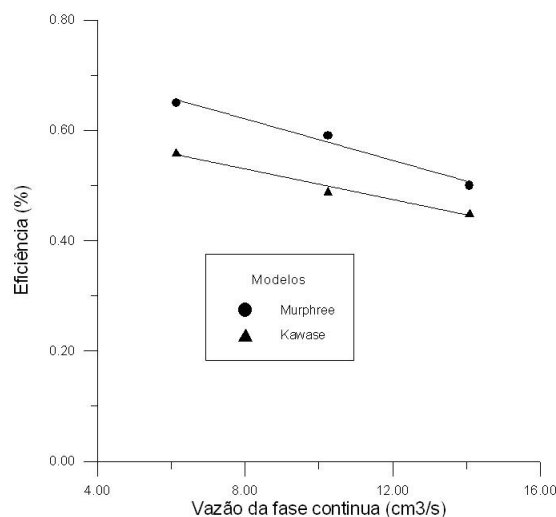


Figura 5 - Comparação entre os modelos de Murphree e Kawase na eficiência de separação para vazões da fase contínua variando entre 6,13 a 14,09 cm³/s e vazão da fase dispersa de 6,23 cm³/s, na coluna de 6 compartimentos.

Vale ressaltar que neste trabalho foi realizado um estudo sobre a eficiência de separação com o objetivo de avaliar o desempenho da coluna de extração de pratos perfurados. No entanto, existem outros parâmetros e estudos que devem ser realizados para uma completa avaliação do desempenho deste tipo de coluna. O estudo sobre a fração de “Holdup” e a dispersão axial deve ser avaliado em trabalhos futuros. Além disso, seria de grande valia determinar o Número de Unidades de Transferência.

Conclusões

Como primeira conclusão no que se refere à configuração do aparato experimental, assim como na escolha das condições operacionais, pode-se destacar o bom comportamento hidrodinâmico do extrator de pratos perfurados. Com relação à eficiência de separação os resultados foram satisfatórios, bem próximos de 60%.

No caso da vazão da fase dispersa, conclui-se que esta variável exerce grande influência no desempenho na coluna, visto que o aumento gradativo desta vazão reflete diretamente no crescimento da eficiência da separação. Ao contrário do que foi observado na vazão da fase dispersa, a vazão da fase contínua apresentou um decréscimo da eficiência à medida de que se aumentava esta vazão, sendo que para vazões das fases contínua e dispersa com valores próximos, a eficiência era mais elevada.

Com relação ao tamanho da coluna, conforme previsto, melhores valores de eficiência foram observados em colunas de seis compartimentos, já que quanto maior é o percurso percorrido pelas duas fases, maior contato entre elas.

Com relação aos modelos utilizados no cálculo da eficiência de separação, observou-se que valores de eficiência foram melhores quando se utilizou o modelo proposto por Murphree (1925). Quanto ao modelo de Kawase, observou-se que seu desempenho foi prejudicado, devido provavelmente do fato de não ser necessário à utilização de dados de equilíbrio do sistema líquido.

Vale salientar que este é um estudo inicial para este tipo de equipamento e para o sistema estudado, portanto, para uma avaliação mais concreta torna-se necessário a realização de outros estudos que podem completar a presente pesquisa. Sugere-se inicialmente analisar a eficiência da separação de através das correlações empíricas obtidas pelos modelos de Murphree e Kawase, o que poderia comprovar a eficiência de sua aplicabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a colaboração da Braskem por ter fornecido graciosamente a amostra de sulfolano e à Fapesb pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- Al-Dijali, A. H.; Awwad Hatim, M. E. ; Al-Haidri, A. A.; Liquid-Liquid equilibria for sulfolane + 1-Alkanol (C1 to C5) + Octane + toluene at 293.15K; *J. Chem. Eng. Data*, vol 51, 352-354, 2006.
- Apenburg, C. R. A.; Simulação Estática e Dinâmica de uma Recuperadora de Sulfolane; Bahia, 2001.
- Cote, G. Extraction liquide-liquide : Bases physico-chimiques des procédés. Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2761, 1998.
- Duarte, L. J. N., Góis, L.M.N., Avaliação da hidrodinâmica de uma coluna de extração líquido-líquido, utilizando o solvente Sulfolano. Anais XVII COBEQ, Recife, 2008.
- Gambarra, M. M. P.; Estudo da Eficiência em uma Coluna de Extração com Pratos Perfurados. Bahia, 2006.
- Rappel, R.; Góis, L. M. N.; Mattedi, S.; Liquid-liquid equilibria data for systems containing aromatic + nonaromatic + sulfolane at 308.15 K. *Fluid Phase Data Equilibria*, vol 202, 263-276, 2002.
- Santiago, R. S.; Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e sulfolano; São Paulo, 2005.
- Thornton, J.D.; Spray Liquid-Liquid Extraction Columns. *Chem. Eng. Sc.*, Vol 5, 201-208, 1956.