

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Separação de nafta sintética em coluna de filme descendente

AUTORES:

Marcelo V. Querino¹, Cintia Marangoni², Ricardo A. F. Machado¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campus Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, ²Departamento de Engenharias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campus Blumenau, Universidade Federal de Santa Catarina

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

SEPARAÇÃO DE NAFTA SINTÉTICA EM COLUNA DE FILME DESCENDENTE

Abstract

Conventionally, the distillation of multicomponent mixtures is performed using a sequence of columns and/or lateral withdraws can be utilize in a single column. Different sequences or configurations can be used, which differ in energy consumption and cost. Aiming at energy reduction, studies are carried out seeking optimal configuration that allows the lowest energy use. By means of a series of conventional columns, a separation of the components was performed. In this work, the study of the separation of a multicomponent mixture, called *synthetic naphtha*, into a series of descending film distillation units is proposed. Previous studies by a research group have shown that the evaluated unit can be advantageous from an energy point of view, but all binary mixtures were assessed in a single unit. In order to examine the separation in the first column of the multicomponent mixture series consisting of hexane, cyclohexane, toluene and xylene, a falling film distillation column provided by thermosiphon, a type of steam chamber was used for heating. The applied operating conditions were defined by Hysys[®] software simulations of this mixture in a conventional steady-state operated column. Experimentally, two modes of operating the film unit (isothermal and profile) were evaluated with heating in the steam chamber. The behavior of the unit was studied in relation to variations in feed flow ($13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ and $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$), feed temperature (358 K and 363 K) and steam chamber temperature (363 K and 368 K). The gas chromatography technique was used to determine the mass fractions of the components in the top and bottom stream of the column. In the isothermal mode, the highest hexane mass fraction value in the top stream obtained was 0.50 and in the profile mode, it was 0.58. Although more studies are needed to improve the separation of the components, the enrichment of a more volatile component was observed through the separation of multicomponent mixtures in the proposed unit. Thus, the operating conditions that achieved the best mass fraction of hexane at the top of the column were defined for the study of subsequent columns in the proposed separation for synthetic naphtha.

Introdução

Na indústria petrolífera são utilizadas colunas de destilação convencionais na separação de misturas multicomponentes, realizam-se cortes da mistura, nos quais os componentes possuem volatilidades próximas. Porém, devido as crescentes necessidades de aumento de rendimento de um determinado produto ou de minimização dos gastos energéticos para efetivar a separação outras formas não usuais de destilação são estudadas (DEJANOVIĆ; MATIJAŠEVIĆ; OLUJIĆ, 2010; KISS, 2014; IWAKABE et al., 2006).

Dentre as formas não usuais a coluna de destilação por filme descendente apresenta elevadas transferências de calor e massa proporcionada pela formação do filme líquido de pequena espessura que escoar na superfície interna do duto de destilação. Há também um baixo tempo de contato, altos valores de coeficientes de troca térmica, reduzida queda de pressão e baixa retenção de líquidos.

Existem estudos relacionados ao escoamento de líquidos na forma de filme descendente na parte interna de tubos. Os fluidos processados são: substâncias puras (CRAUSE; NIEUWOUDT, 1999; MANOUCHEHRI; BANISTER; COLLINS, 2015; WEISE; SCHOLL, 2009), misturas binárias

(KRUPICZKA; ROTKEGEL, 1997), misturas ternárias (DRIBIKA; SANDALL, 1979) e misturas mais complexas (SAIFUTDINOV et al., 2009).

No Laboratório de Controle e de Processos de Polimerização (LCP), ligado ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, está instalada uma unidade de destilação por filme descendente. Os estudos desenvolvidos envolveram a utilização de misturas binárias (PARISOTTO, 2013; PERUZZO, 2013; PIRES, 2016), e proporcionaram uma redução no consumo de energia para efetivar a separação quando comparado ao modo convencional de destilação. Porém, não foram processadas misturas multicomponentes, como a nafta, por exemplo.

A nafta é definida como a fração líquida do gás natural obtida no processo primário de separação de campo, mantida na fase líquida nas condições de pressão e temperatura de separação, denominado desta forma como condensado. É um termo genérico usado na indústria do refino do petróleo corresponde a fração líquida obtida nas unidades de destilação atmosféricas. Geralmente a nafta é empregada para compor a blenda da gasolina. Porém em função de outros usos, como a diluição de frações extrapesadas, alguns grupos de pesquisas apresentam resultados da separação em colunas de destilação, realizadas em simulações e em escala industrial (MINH et al., 2014; MATSUDA; IWAKABE; NAKAIWA, 2012).

No presente trabalho o objetivo é de realizar a separação de uma mistura multicomponente em uma coluna de destilação de filme descendente. A mistura denominada nafta sintética é composta por isômeros de n-hexano, ciclohexano, tolueno e isômeros de xilenos.

Metodologia

A unidade de destilação por filme descendente é composta por dispositivos físicos (tanques, tubulações, bombas, trocadores de calor, válvulas, condensador, entre outros), elétricos (contatores, botoeiras, inversores de frequência, disjuntores), instrumentais (sensores de temperatura, transmissores de pressão) e aquisição de dados (multiplexador, registrador de dados). O tubo de destilação foi construído em aço inox 304, e possui 1 m de comprimento, 26,6 mm de diâmetro interno e 3 mm de espessura. Ao redor do tubo, concentricamente, há a seção da câmara de vapor (termossifão bifásico) que fornece calor ao tubo de destilação, e é operada em modo isotérmico ou perfil de temperatura.

Foram adquiridas, no mercado local, 4 compostos: n-hexano, ciclohexano, tolueno e xileno. A fração mássica da corrente de alimentação foi de 0,23 de hexano e isômeros, 0,25 de ciclohexano, 0,25 de tolueno e 0,27 de isômeros de xileno. Foram realizadas simulações no software Hysys[®] em uma coluna de destilação convencional operada em modo estacionário para prever as condições operacionais a serem utilizadas na coluna de destilação de filme descendente. Desta maneira, a temperatura de bolha da mistura de 363 K corresponde a temperatura da corrente alimentação, denominado T_a . A temperatura do primeiro estágio da coluna simulada foi de 366 K, o refeedor representa o estágio zero, este valor foi utilizado para comparar à posição do primeiro termopar da câmara de vapor, denominado T_1 . A terceira variável independente foi a vazão de alimentação, denominada Q_a . Por trata-se de uma mistura multicomponente foram realizadas as separações em uma série de três colunas na forma direta, isto é, o produto de base de uma coluna é utilizado para alimentar a próxima coluna da sequência, e assim sucessivamente. Para a primeira coluna da série as variáveis independentes utilizadas foram: vazão de alimentação ($13 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ e $22 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$), temperatura de alimentação (358 K e 363 K) e temperatura da câmara de vapor em T_1 (363 K e 368 K).

Os experimentos foram realizados em regime permanente, e foi assegurado que a derivada da função em relação ao tempo fosse igual a zero. Foram realizadas duplicatas de 8 experimentos, variou-se as três variáveis independentes, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento experimental utilizado na separação de nafta sintética.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
Qa (kg·h ⁻¹)	22 (1)	22 (1)	22 (1)	22 (1)	13 (-1)	13 (-1)	13 (-1)	13 (-1)
Ta (K)	358 (-1)	358 (-1)	363 (1)	363 (1)	363 (1)	363 (1)	358 (-1)	358 (-1)
T ₁ (K)	363 (-1)	368 (1)	368 (1)	363 (-1)	363 (-1)	368 (1)	368 (1)	363 (-1)

Obs.: Qa – vazão de alimentação, Ta – temperatura de alimentação, T₁ – temperatura da câmara de vapor em T₁.

As amostras de topo e da base da coluna foram coletadas e analisadas por meio da técnica de cromatografia gasosa, conforme a norma ASTM D6526-12 (2012). Foi utilizado o cromatógrafo gasoso modelo CG-2010 (Shimadzu), acoplado a um sistema de injeção de amostra AOC-5000 (Shimadzu), e foi utilizada a coluna cromatográfica capilar DB-5 (Agilent).

Resultados e Discussão

São apresentados neste trabalho os resultados relacionados ao modo operacional isotérmico da câmara de vapor para a primeira coluna da série direta. Os valores da fração mássica do hexano, que é o componente chave leve, na corrente de topo e a vazão desta corrente dos experimentos realizados são apresentados na Tabela 2.

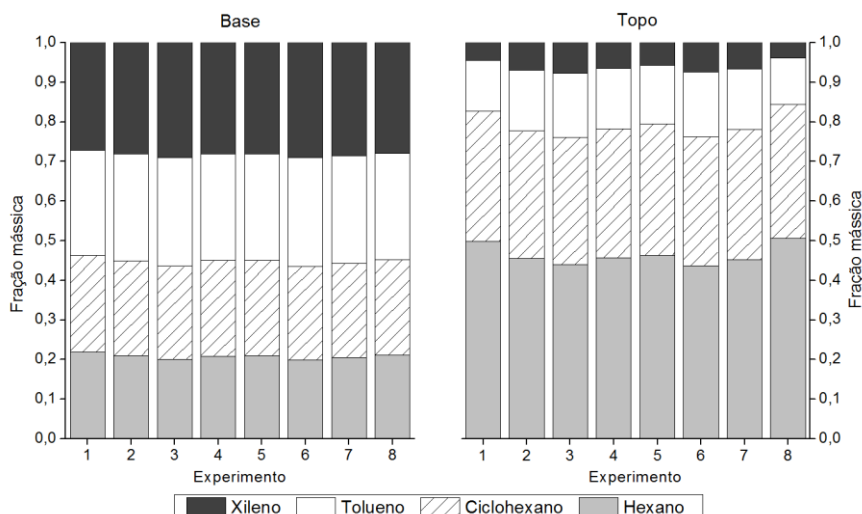
Tabela 2 – Fração mássica de hexano na corrente de topo e vazão mássica da corrente de topo para os experimentos realizados em modo isotérmico da câmara de vapor.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
x _{hex,t}	0,510	0,471	0,457	0,472	0,477	0,459	0,469	0,517
Qt (kg·h ⁻¹)	0,82	2,90	3,95	1,79	1,25	2,57	1,85	0,45

Obs.: x_{hex,t} – fração mássica do hexano na corrente de topo; Qt – vazão da corrente de topo.

As maiores frações mássicas de hexano na corrente de topo foram obtidas para as menores vazões mássicas desta corrente (experimentos 1 e 8). As maiores vazões mássicas são obtidas quando Ta e T₁ estão nos respectivos valores máximos (experimentos 3 e 6). Para todas as amostras coletadas há a presença de todos os componentes presentes na corrente de alimentação que são visualizados na Figura 1.

Figura 1 – Valores médios das frações mássicas obtidos na separação dos componentes da nafta sintética na coluna de filme descendente operada em modo isotérmico.



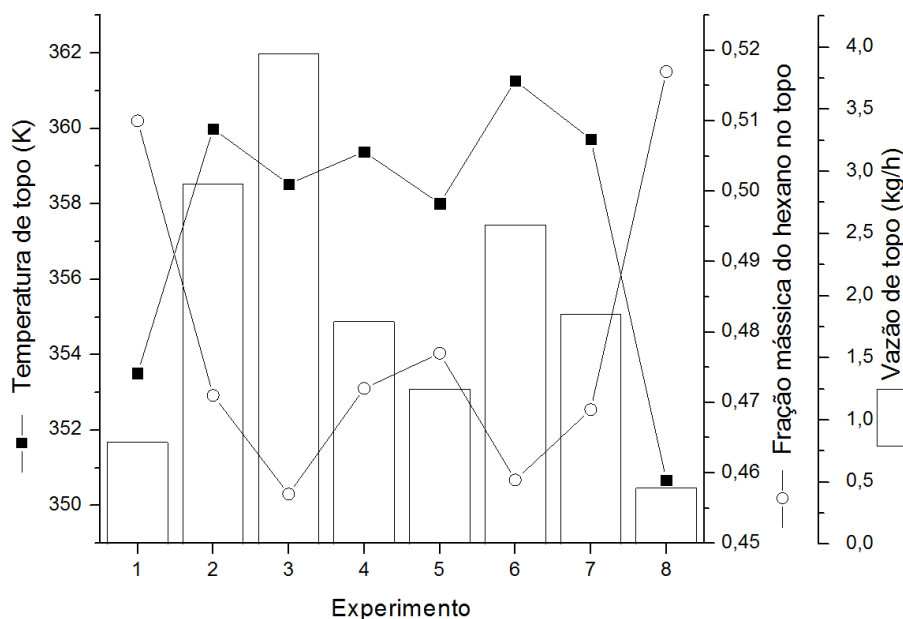
Examinando-se esta figura infere-se que a fração mássica do hexano na corrente de topo é superior a 0,45 em todos os experimentos. Este aspecto caracteriza a separação parcial da mistura multicomponente devido ao processo de destilação, ou seja, há o enriquecimento da fração mássica do componente chave leve na corrente de topo da coluna. Ainda com relação à corrente de topo, houve um enriquecimento da fração do ciclohexano (segundo componente mais volátil da mistura) em todos os experimentos, apresentando valores que são próximos a 0,33. Quanto aos demais compostos houve uma redução nas respectivas frações nesta corrente em relação ao alimentado, conforme esperado. No que condiz à corrente de base houve um ligeiro aumento da fração mássica dos compostos tolueno e xileno (menos voláteis) com relação a fração da alimentação. Verifica-se que o maior valor de fração mássica na corrente do topo é próximo a 0,51, foi obtido na condição experimental 8, com vazão de alimentação de $13 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, temperatura de alimentação de 358 K, e temperatura da câmara de vapor em T_1 de 363 K.

Nota-se que a vazão de alimentação tem pouca influência na fração mássica do hexano para os experimentos estudados neste planejamento. Constatado pela proximidade dos valores de fração mássica do hexano na corrente de topo obtidos nos experimentos. A variável que mais afeta a fração mássica é a temperatura da câmara em T_1 , quando comparados os experimentos 1, 4, 5 e 8 aos demais. Observa-se que a maior fração mássica de hexano na corrente de topo é alcançada ao utilizar-se a temperatura de alimentação próxima a 358 K e a temperatura da câmara de vapor na posição T_1 próxima a 363 K. Porém enfatiza-se que independente da vazão observa-se uma queda em torno de 5 K para a temperatura de topo nestas temperaturas. Deste modo acarreta no aumento da fração mássica de hexano nas condições operacionais 1 e 8, respectivamente de $22 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ e $13 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, que é constatado na análise da Figura 2.

Com relação à Figura 2, os experimentos 3 e 6, onde a temperatura da câmara em T_1 é próxima a 368 K, proporcionam um aumento da vazão de destilado e ao mesmo tempo uma diminuição na fração mássica do componente chave, trata-se de um arraste de compostos com pontos de ebulição abaixo da temperatura da corrente de topo. Assim, quanto maior a temperatura em T_1 maior seria o arraste, e logo haverá a diminuição da fração mássica do referido componente. Nas condições experimentais 2 e 7, onde a temperatura da câmara em T_1 é próxima ao ponto de bolha da mistura,

ocorre um ligeiro aumento no valor de recuperação do componente chave. E este valor pode ser aumentado quanto a temperatura de alimentação é diminuída a 358 K, conforme os experimentos 4 e 5. Em média há uma queda de pelo menos 5 K na temperatura de topo dos experimentos 1 e 8 comparada aos demais experimentos. Este fato contribui para o enriquecimento da fração mássica do hexano na corrente de topo obtido nestes experimentos.

Figura 2 - Representação dos valores médios obtidos em modo isotérmico para a temperatura e vazão de topo e a fração mássica do hexano no topo.



Algumas hipóteses para explicar a presença de todos os componentes na corrente de topo relacionam-se as características, tanto, físico-química da mistura, quanto, fenomenológicas do processo. Como exemplo, as volatilidades relativas do hexano, ciclohexano e tolueno com referência ao m-xileno são próximas a 8,5, 5,5 e 2,4 respectivamente, estabelecem que os componentes estejam presentes na fase vapor. As forças de atração moleculares na fase líquida, por tratar-se de compostos apolares, e a baixa tensão superficial da mistura de nafta sintética implicam em uma maior facilidade para promover a destilação (BRACKBILL; KOTHE; ZEMACH, 1992). No aspecto hidrodinâmico, o tempo de residência da mistura no duto de destilação é insuficiente para enriquecer a fração mássica do componente chave leve na corrente de topo. É provável que com o aumento do comprimento do duto de destilação ocorra o incremento da fração mássica correspondente. O número de Reynolds do filme nas condições de alimentação é próximo a 660, e implica em características ondulatórias do escoamento na parte interna do tubo de destilação (KIL; KIM; LEE, 2001). Logo, para o valor alcançado para a fração mássica, há um efeito antagônico entre, por exemplo, o favorecimento no aumento de transferência de massa e calor ocasionado pelo aumento do número de Reynolds e a redução do tempo de residência no duto de destilação.

Ressalta-se que os dados apresentados neste trabalho referem-se a primeira coluna de uma série direta composta por três colunas de filme descendente utilizadas na separação de nafta sintética, futuramente serão apresentados os resultados nas demais colunas da série.

Conclusões

Os dois modos operacionais de fornecimento de calor à câmara de vapor, isotérmico ou perfil de temperatura, permitiram o enriquecimento da fração mássica do hexano na corrente de topo. Para o modo isotérmico constatou-se que a temperatura da câmara de vapor em T_1 é a variável independente mais significativa entre as estudadas. Há a presença de todos os componentes na corrente de topo, e de modo a reduzir a fração mássica dos componentes mais pesados recomenda-se que a temperatura nesta corrente seja o mais próximo ao do componente chave leve.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo apoio fornecido na forma do Programa de Recursos Humanos PRH 34 ANP/MCT.

Referências Bibliográficas

ASTM D6526-12 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography**. West Conshohocken ASTM International, , 2013.

BRACKBILL, J. U.; KOTHE, D. B.; ZEMACH, C. A continuum method for modeling surface tension. **Journal of Computational Physics**, v. 100, n. 2, p. 335–354, 1992.

CRAUSE, J. C.; NIEUWOUDT, I. Mass Transfer in a Short Wetted-Wall Column. 1. Pure Components. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 12, p. 4928–4932, 1999.

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

DRIBIKA, M. M.; SANDALL, O. C. Simultaneous heat and mass transfer for multicomponent distillation in a wetted-wall column. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 5, p. 733–739, 1979.

IWAKABE, K. et al. An Internally Heat-Integrated Distillation Column (HIDiC) In Japan. **ICHEME**, n. 152, p. 900–911, 2006.

KIL, S. H.; KIM, S. S.; LEE, S. K. Wave characteristics of falling liquid film on a vertical circular tube. **International Journal of Refrigeration**, v. 24, n. 6, p. 500–509, 2001.

KISS, A. A. Distillation technology - still young and full of breakthrough opportunities. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 4, p. 479–498, 3 abr. 2014.

KRUPICZKA, R.; ROTKEGEL, A. An experimental study of diffusional cross-effects in multicomponent mass transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 6, p. 1007–1017, 1997.

MANOUCHEHRI, R.; BANISTER, C. J.; COLLINS, M. R. Impact of small tilt angles on the performance of falling film drain water heat recovery systems. **Energy and Buildings**, v. 102, p. 181–186, 2015.

MATSUDA, K.; IWAKABE, K.; NAKAIWA, M. Recent advances in internally Heat-integrated distillation columns (HIDiC) for sustainable development. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 45, n. 6, p. 363–372, 2012.

MINH, L. Q. et al. Retrofit and Debottlenecking of Naphtha Splitter Process to Thermally Coupled Distillation Sequence with a Side Reboiler. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, n. 8, p. 687–692, 2014.

PARISOTTO, I. **Destilação por Película para Misturas Binárias**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PERUZZO, T. **Avaliação da Desidratação de Trietilenoglicol Através do Processo de Destilação por Filme Descendente**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

PIRES, A. P. B. **Recuperação de monoetilenoglicol em coluna de destilação de película descendente**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

SAIFUTDINOV, A. et al. **Compact rectifying unit for separation of mixed fluids and rectifying process for separation of such mixed fluids**, 2009.

WEISE, F.; SCHOLL, S. Evaporation of pure liquids with increased viscosity in a falling film evaporator. **Heat and Mass Transfer**, v. 45, n. 7, p. 1037–1046, 2009.