



# Remoção de nitrogênio de gás natural: mapeamento tecnológico

Amanda Vieira Gadelha dos Santos

Monografia em Engenharia Química

Orientador  
Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Novembro, 2008.

# REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE GÁS NATURAL

*Amanda Vieira Gadelha dos Santos*

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

---

Rafael Cordeiro Ribeiro, Eng. Químico

---

Suzana Borschiver, D.Sc.

Orientado por:

---

Frederico Wanderley Tavares – D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro, 2008.

## Ficha Catalográfica

Santos, Amanda Vieira Gadelha.

Remoção de nitrogênio de gás natural: mapeamento tecnológico/ Amanda Vieira Gadelha dos Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

viii, 72p, il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares.

1. Mapeamento tecnológico. 2. Gás natural. 3. Remoção de nitrogênio. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Frederico Wanderley Tavares. I. Remoção de nitrogênio de gás natural: mapeamento tecnológico.

## Dedicatória

Dedico essa monografia e o meu título de Engenheiro que ela representa a minha mãe Antonia, ao meu pai Roberto e a minha tia Raimunda.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por toda força durante esses cinco longos anos.

Aos meus pais por todo carinho, amor, amizade, paciência que tiveram comigo a minha vida inteira, por possibilitarem tudo o que tenho na minha vida e serem as pessoas mais importantes na minha vida.

À minha tia Ray por ser quase minha mãe e por ser a pessoa que mais me incentivou durante toda a minha faculdade e a toda minha família pela confiança e carinho.

Ao meu orientador Fred pela sua paciência nos momentos que faltaram tempo, pelo seu carinho e dedicação não só durante a execução dessa monografia mas também durante toda a graduação.

Ao professor Daniel Barreto e a professora Suzana Borshiver por terem depositado tanta confiança em mim, pelo seu carinho e amizade.

Aos meus melhores amigos Anna Carolina e Danilo que nunca me faltaram em nenhum momento mesmo quando eu não tinha tempo para eles. Aos meus não menos queridos amigos Clarissa, Bárbara, André, Pedro por todos esses anos de amizade e fanfarrices.

Aos meus amigos de faculdade e agora colegas de profissão pelos cinco anos juntos.

Ao pessoal da Michelin pelos três últimos anos de incentivos, conversas, amizade, especialmente à todos do DMP que me aturam todos os dias e à Fernanda e à Oli por serem muito mais que companheiras de trabalho.

A todos que contribuíram para essa monografia ou para os anos da minha graduação.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
ESCOLA DE QUÍMICA

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de Engenharia Química.

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE GÁS NATURAL: MAPEAMENTO TECNOLÓGICO**

Amanda Vieira Gadelha dos Santos ([amanda.gadelha@br.michelin.com](mailto:amanda.gadelha@br.michelin.com))

Novembro, 2008

Orientador: Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

A quantidade de nitrogênio existente na segunda maior reserva de gás natural brasileira vem sendo encarado com uma das dificuldades do Brasil atingir a auto-suficiência em relação ao gás natural. A existência de nitrogênio acima do tolerável reduz o calor de combustão e aumenta os custos de transporte, tornando o gás menos atrativo comercialmente e aumentando a produção de  $\text{NO}_x$ , conhecido como o causador das chuvas ácidas, entre outros problemas.

No entanto, a remoção de nitrogênio de gás natural tem sido bastante difícil visto que as tecnologias existentes não se mostram viáveis. O grande desafio no processo de separação consiste no fato das moléculas de metano e nitrogênio terem tamanhos e características dielétricas muito próximos.

O objetivo desse trabalho é realizar uma análise das tendências tecnológicas para verificar o que mais tem sido estudado e desenvolvido sobre a remoção de nitrogênio do gás natural utilizando como ferramentas as informações disponíveis em documentos de patentes e artigos científicos. Esse mapeamento tecnológico visou sustentar a proposição de um fluxograma de processo.

Tanto em artigos como em patentes, verifica-se o crescimento da tecnologia baseada no processo de adsorção. Essa tecnologia, no entanto, ainda é restrita a aplicações em baixos e médios volumes devido à dificuldade em encontrar um adsorvente que possua alta seletividade ao nitrogênio.

# Sumário

## Capítulo 1: Introdução

1.1	Motivação do trabalho .....	2
1.2	Objetivos da monografia .....	3
1.3	Estrutura da monografia .....	3

## Capítulo 2: O gás natural e o nitrogênio

2.1	A economia do gás natural no Brasil e no mundo .....	6
2.1.1	O Campo de Urucu.....	10
2.2	Utilização e vantagens do gás natural.....	12
2.3	Composição típica do gás natural .....	14
2.3.1	Ocorrência de nitrogênio .....	16
2.3.1.1	Origem natural .....	17
2.3.1.2	Origem no processamento do petróleo ou gás natural .....	18
2.4	Benefícios da remoção de nitrogênio .....	19
2.4.1	Benefícios econômicos e ambientais.....	20

## Capítulo 3: Mapeamento tecnológico através de patentes

3.1	A patente como fonte de informação.....	21
3.2	Metodologia de busca.....	24
3.3	Classificação dos documentos de patente .....	27
3.4	Análise dos resultados .....	28
3.4.1	Análise macro.....	28
3.4.1.1	Evolução da concessão de patentes ao longo dos anos .....	28
3.4.1.2	Tipos de depositante.....	30
3.4.1.3	Principais inventores .....	31
3.4.1.4	Países depositantes.....	32
3.4.1.5	Países que obtiveram depósitos de patentes .....	33
3.4.2	Análise Micro.....	34
3.4.2.1	Tecnologias de remoção de nitrogênio do gás natural .....	34
3.4.2.2	Estado da corrente de alimentação.....	35
3.4.2.3	Tipos de patentes .....	36
3.5	Principais conclusões.....	37

Capítulo 4: Mapeamento tecnológico através de artigos científicos	
4.1 A base de dados <i>Sciencedirect</i> .....	38
4.2 A metodologia de busca.....	39
4.3 Classificação dos artigos científicos.....	39
4.4 Análise dos resultados.....	40
4.4.1 Análise macro.....	40
4.4.1.1 Série temporal.....	40
4.4.1.2 Países de origem.....	41
4.4.1.3 Tipo de instituição.....	42
4.4.1.4 Periódicos.....	44
4.4.2 Análise micro.....	45
4.5 Principais conclusões da análise dos artigos.....	50
Capítulo 5: Tecnologias de remoção de nitrogênio do gás natural	
5.1 O processo criogênico.....	52
5.1.1 A remoção de contaminantes.....	53
5.1.2 Inovações no processo convencional de criogenia.....	54
5.1.3 Avaliação econômica.....	57
5.2 O processo de adsorção.....	57
5.2.1 Processos industriais.....	59
5.2.2 A escolha do adsorvente.....	61
5.3 Processos de separação por membranas.....	64
5.3.1 A escolha do material da membrana.....	64
5.3.2 O processo industrial.....	66
5.4 Processos de absorção.....	68
5.5 Principais conclusões.....	69
5.6 Proposta de uma Unidade Removedora de Nitrogênio.....	69
Capítulo 6: Principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	70
Referências bibliográficas	



# Capítulo 1: Introdução

---

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo. Sua formação resulta do acúmulo de energia solar sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades devido ao processo de acomodação da crosta terrestre. É composto por uma mistura de vários hidrocarbonetos de cadeias de carbono pequenas como o metano (principal componente), o etano, o propano e o butano. Dependendo da jazida, podem ser encontradas pequenas quantidades de hidrogênio ( $H_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), água ( $H_2O$ ), gás carbônico ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), gás sulfídrico ( $H_2S$ ), hélio ( $H$ ), argônio ( $Ar$ ) e mercaptanas ( $R-SH$ ).

A ocorrência de gases inertes, como o nitrogênio e o dióxido de carbono, em proporções significativas pode causar problemas ambientais e diminuir o valor econômico do gás natural. Em particular, o nitrogênio ocorre em grandes quantidades podendo chegar a constituir mais de 20% do gás natural. Essa maior proporção do nitrogênio em relação aos outros gases inertes causa um problema extra para sua remoção. Tecnologias de remoção de dióxido de carbono são bastante conhecidas e aplicadas industrialmente diferentemente das tecnologias para a remoção de nitrogênio.

A ocorrência do nitrogênio diminui o poder calorífico do gás aumentando os custos de transporte por diminuir a capacidade da linha de produção e aumentar as despesas como, por exemplo de compressão. Por vezes, reservas pequenas são abandonadas devido a baixa qualidade do gás que não permite sua comercialização sem os tratamentos devidos.

Do ponto de vista ambiental, uma maior quantidade de nitrogênio produz durante a queima uma maior quantidade de óxidos de nitrogênio prejudicando seriamente o meio ambiente.

A remoção de nitrogênio de gás natural têm sido bastante difícil visto que as tecnologias existentes não se mostram eficientes em todos os casos. O grande desafio no processo de separação consiste no fato das moléculas de metano e nitrogênio terem tamanhos e propriedades dielétricas bastante aproximados. As tecnologias existentes correspondem a três processos básicos de separação: membranas, adsorção e criogenia. A tabela a seguir resume os principais processos existentes.

Tabela 1.1: Estado da arte dos processos de separação

Processo (status)	Método de separação	Aplicação	Comentários
Destilação criogênica (comercial)	Condensação e destilação a temperatura criogênicas	Altos fluxos de gás	Alta eficiência de separação. Altos custos. Necessita pré-tratamento rigoroso
Adsorção por PSA - pressure swing adsorption (comercialmente limitada)	Adsorção do nitrogênio em condições de alta pressão	Fluxos médios e baixos	Necessita pré-tratamento. Utiliza pressões menores do que a tecnologia criogênica. Custo energético intermediário.
Membranas (em desenvolvimento)	Retenção devido à barreira formada pela superfície porosa	Baixo fluxo	Separação eficiente à temperatura e fluxos controlados. Baixo custo energético. Baixas pressões. Uso de membranas seletivas. Necessita de grandes áreas

Fonte: Elaboração própria

## 1.1 Motivação do trabalho

A crescente demanda brasileira por gás natural devido ao baixo custo e menores índices de poluição tem sido o motor por pesquisas por novas reservas de gás natural. No entanto, uma das maiores reservas brasileiras de gás natural já conhecida e explorada, o campo de Urucu, é subaproveitado por conter grande quantidade de nitrogênio.

A quantidade elevada de nitrogênio em Urucu vem sendo encarada como uma das dificuldades do Brasil em atingir a auto-suficiência em relação ao gás natural. (Madeira et al., 2006).

A escolha de uma tecnologia eficiente e comercialmente competitiva para a remoção do nitrogênio aumentaria o volume de gás de Urucu aproveitado diminuindo a necessidade de importação de gás natural da Bolívia e de gás liquefeito de outras partes do mundo.

Apesar da ocorrência de altos volumes de nitrogênios em reservas de gás natural ser conhecida mundialmente, principalmente, pelas reservas no Texas que chegam a conter 33% de nitrogênio e do campo de Groningen (Holanda) com 14% de

nitrogênio, ainda não é conhecida uma solução que remova altos volumes de nitrogênio a preços competitivos.

## 1.2 Objetivos da monografia

Por tudo apresentado no item anterior, o objetivo dessa monografia é realizar uma análise tecnológica do processo de remoção de nitrogênio do gás natural, tendo em vista sua importância para a auto-suficiência do Brasil em relação ao gás natural. Para isso, foi realizado um mapeamento tecnológico em bases de dados de patentes (*Espacenet*) e base de dados de artigos científicos (*Scimedirect*). O mapeamento tecnológico tem como objetivo fornecer ferramentas para a sugestão de um fluxograma de processo.

## 1.3 Estrutura da monografia

Essa monografia de conclusão do curso de engenharia química está estruturada em mais cinco capítulos além deste capítulo de introdução.

O Capítulo 2 apresenta a importância do gás natural e caracteriza o problema da ocorrência do nitrogênio em grandes proporções e os benefícios de sua remoção.

O Capítulo 3 trata da análise das patentes e apresenta um breve resumo da importância das patentes como fonte de informação tecnológica.

O Capítulo 4 apresenta o mapeamento dos artigos encontrados na base de dados *Scimedirect*.

O Capítulo 5 apresenta uma revisão bibliográfica dos principais processos de remoção de nitrogênio do gás natural focando o uso industrial de cada tecnologia. Esse capítulo é dividido entre adsorção, criogenia, processos com membrana e absorção.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões do mapeamento tecnológico e sugestões para trabalhos futuros.

# Capítulo 2: O gás natural e o nitrogênio

---

Devido às excelentes características técnicas, econômicas e ambientais, o gás natural vem se apresentando como alternativa energética na maioria dos países do mundo.

O gás natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos e outros compostos químicos, encontrada em fase gasosa ou em solução com o petróleo em reservatórios naturais subterrâneos. Os hidrocarbonetos presentes no GN são os mais leves da série parafinas (hidrocarbonetos saturados,  $C_nH_{2n+2}$ ). O principal composto presente é o metano ( $CH_4$ ), além do etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ), butano ( $C_4H_{10}$ ), hexano ( $C_6H_{14}$ ) e pequenas quantidades de compostos parafínicos mais pesados. Geralmente apresenta pequenas quantidades de hidrogênio ( $H_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), água ( $H_2O$ ), gás carbônico ( $CO_2$ ), monóxido de carbono ( $CO$ ), gás sulfídrico ( $H_2S$ ), hélio ( $He$ ), argônio ( $Ar$ ) e mercaptanas ( $R-SH$ ). O vapor de água presente encontra-se saturado, e seu teor definido pela temperatura do gás. A composição físico-química do gás natural varia de campo para campo, em função da matéria orgânica da qual é originário, bem como dos processos naturais a que foi submetido.

Mais leve que o ar, o gás natural dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a  $620^\circ C$ . Além disso, é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, é comercializado odorizado com enxofre.

Quando há predominância dos gases propano e butano na mistura e estes são acondicionados em botijões sujeitos a pressões ligeiramente acima da pressão atmosférica, esta mistura é conhecida como gás liquefeito de petróleo (GLP). Reduzindo a temperatura do gás natural até seu ponto de condensação ( $-162^\circ C$ ) a uma pressão pouco acima da pressão atmosférica, seu volume se reduz em 600 vezes, permitindo o seu armazenamento em grandes reservatórios isolados termicamente para estocagem e transporte. Nesta situação ele é conhecido como gás natural liquefeito (GNL), o que permite o transporte em grandes navios metaneiros, fabricados para este fim, possuindo reservatórios esféricos revestidos com isolamento térmico. (Lourenço, 2003)

Dependendo da presença ou ausência de petróleo, o gás natural é classificado como associado ao petróleo ou “não-associado”. O gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é reinjetado na jazida ou queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo. O gás natural associado é mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de propano e de hidrocarbonetos mais pesados. Os hidrocarbonetos presentes na jazida determinam se haverá ou não de petróleo junto ao gás natural.

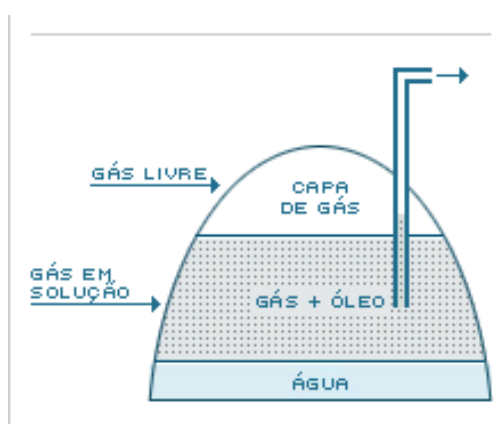


Figura 2.1: Representação esquemática do gás natural associado. Fonte: Portal Gasenergia.

Já o gás natural não associado é aquele que, no reservatório, está livre ou junto a pequenas quantidades de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir o gás, pois a exploração do óleo seria muito mais cara do que os lucros com sua comercialização. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não associado.

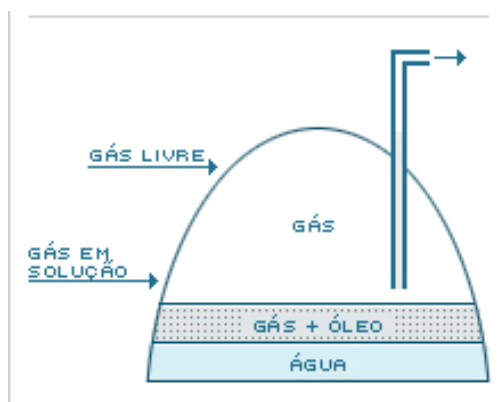


Figura 2.2: Representação esquemática do gás natural não-associado. Fonte: Portal Gasenergia.

## 2.1 A economia do gás natural no Brasil e no mundo

Desde 1815, quando se tem registro das primeiras descobertas de poços de gás natural nos Estados Unidos, a indústria do gás natural está em evolução contínua em todo mundo e tornando-se importante em várias áreas da economia como a petroquímica, a metalurgia, as termoelétricas, as indústrias têxteis, etc.

Após o término da II Guerra Mundial, o GN obteve um impulso significativo na sua utilização. No mundo, grandes jazidas foram descobertas – depois dos primeiros registros nos EUA – na ex-URSS, na Romênia, na França, na Argentina, na Bolívia, no Canadá e nos países do Oriente Médio e Argélia. Ao lado do crescimento da produção do petróleo, observa-se o crescimento da produção e do consumo do gás natural, utilizado não só nas habitações e veículos, como, sobretudo, na indústria química, como combustível e como matéria-prima.

Os dados do Anuário Estatístico ANP 2008 provam o crescimento de 0,8% nas reservas provadas mundiais entre os anos de 2006 e 2007, bem como o crescimento na produção e no consumo mundial de 2,34% e 3,00%, respectivamente. Esse crescimento tem sido contínuo nos últimos anos, porém desigual entre as regiões, conforme mostram as figuras 2.3 e 2.4.

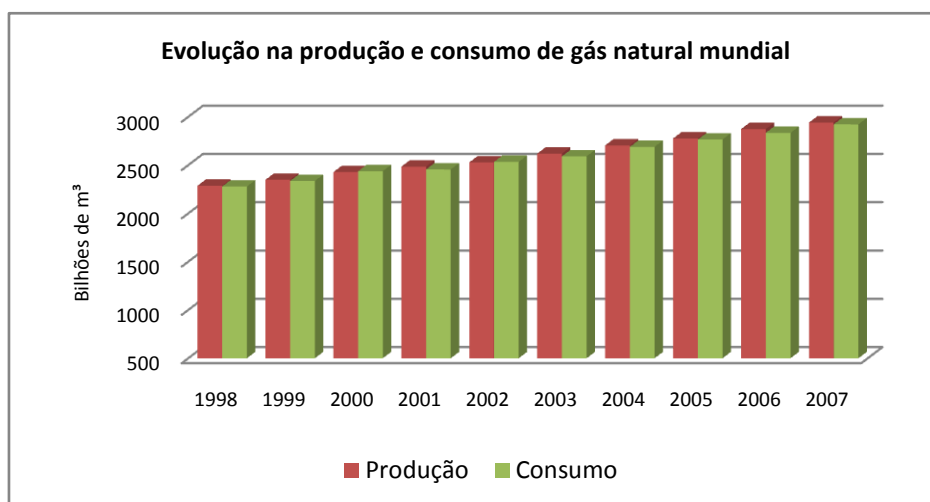


Figura 2.3: Evolução da produção e consumo de gás natural total mundial. Fonte: Anuário Estatístico ANP, 2008.

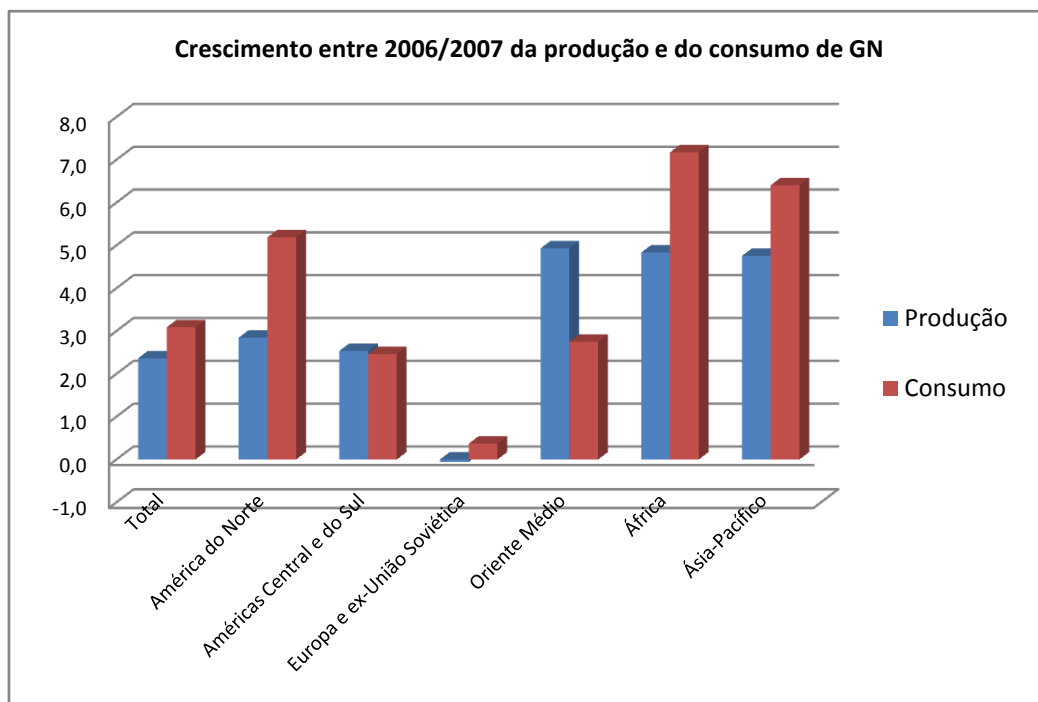


Figura 2.4: Relação de crescimento entre 2006/2007 da produção e do consumo de GN por região mundial. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Anuário Estatístico, ANP, 2008.

Os países que possuem as maiores reservas de gás natural são a Rússia, o Irã e o Catar. No entanto, os Estados Unidos são os maiores consumidores mundiais, embora estejam em 6º lugar entre as maiores reservas mundiais com cerca de 3% das reservas provadas de GN. O Brasil está em 33º lugar entre os consumidores mundiais com 0,8% do consumo mundial e em 42º lugar entre as reservas provadas.

No Brasil, a exploração do gás natural começou mais tardiamente do que nos principais países do mundo. Segundo Rodrigues (2004), o gás natural começou a ser modestamente difundido por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, na bacia de Candeias, atendendo apenas às indústrias localizadas no Recôncavo Baiano. Depois de alguns anos, as bacias do Recôncavo, Sergipe e Alagoas eram destinadas quase em sua totalidade para a fabricação de insumos industriais e combustíveis para a refinaria Landolfo Alves e o Pólo Petroquímico de Camaçari.

As duas crises mundiais do petróleo na década de 70 impuseram a revisão na política energética brasileira, principalmente em decorrência da nossa grande dependência dos combustíveis derivados do refino do petróleo para o setor de transporte (Óleo Diesel e Gasolina). Em 1979 chegamos a importar 90% de nosso consumo. (Rodrigues, 2004)

Dentre as diretrizes tomadas, a fim de minimizar a dependência e o impacto do aumento dos preços do petróleo no mercado internacional sobre a economia brasileira, destaca-se o Plano Nacional de Gás Natural – PLANGAS, desenvolvido em meados dos anos 80, pela Comissão Nacional de Energia. O objetivo era buscar um substituto para o óleo diesel utilizado no transporte rodoviário de cargas e passageiros, principalmente nos grandes centros urbanos, onde também já se tornavam críticos os problemas ambientais decorrentes de poluentes atmosféricos. Este combustível correspondia a aproximadamente 52% do consumo energético do país, enquanto o gás natural representava apenas 1,8% desse total. (Rodrigues, 2004).

Apesar dos esforços governamentais e do início da exploração da Bacia de Campos na década de 80, os efeitos não foram sentidos na participação do gás natural na matriz energética brasileira. Durante o período 1990 a 2004, houve, por parte do governo brasileiro, um incentivo a massificação do uso do gás, tanto na indústria quanto veicular. A conversão de automóveis para o gás natural tornou-se, então, extremamente atrativa para os proprietários de táxis. A demanda pelo combustível passou a ter um ritmo de crescimento constante, estimulando investimentos na abertura de novas estações de abastecimento nas cidades como Rio de Janeiro, São Paulo e outros centros urbanos.

Entre os anos de 1998 a 2007, segundo dados do Anuário Estatístico ANP (2008), o consumo de GN no Brasil aumentou mais de 200%. A oferta, no entanto, não acompanhou esse crescimento fazendo com que o Brasil importe gás natural, principalmente da Bolívia. A figura 2.5 ilustra essa dependência ao mostrar a evolução dos dados de importação entre 2000-2007. Sabe-se que a Bolívia é um país instável que já provou que pode diminuir ou até mesmo interromper o fornecimento de gás natural para o Brasil. A redução desse percentual de importação provocaria queda no consumo final e geração de energia, prejudicando as indústrias e o andamento da economia brasileira. Para diminuir esse impacto, o governo brasileiro lançou em 2006 um Plano de Aceleração de Gás Natural que visa transformar a Petrobrás em uma importadora de gás natural liquefeito.



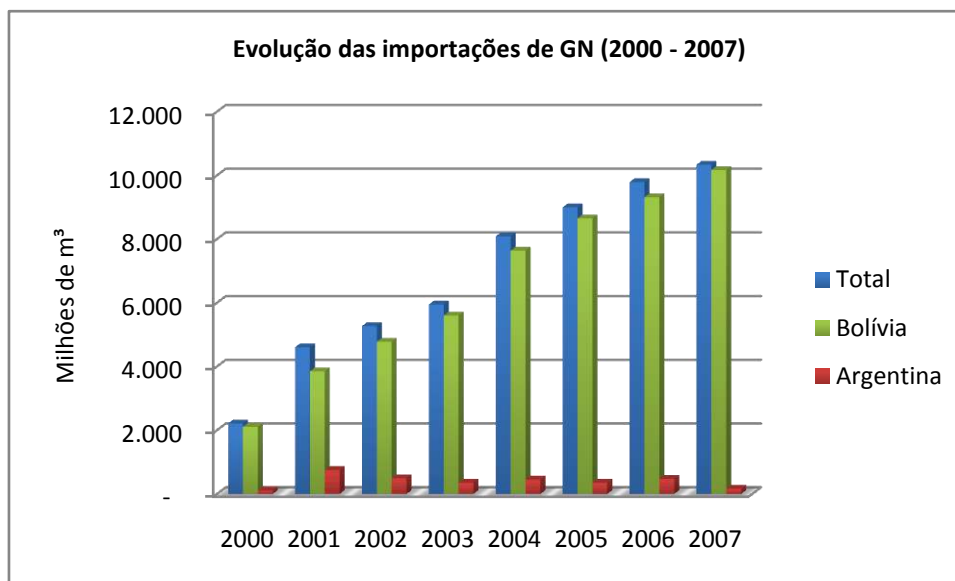


Figura 2.5: Evolução das importações de GN entre 2000 e 2007. Fonte: Anuário Estatístico ANP, 2008.

Mesmo com o grande volume de importação de GN da Bolívia, a confirmação de novas reservas brasileiras cresceu quase 5% entre 2006 e 2007. Uma análise dos dados da ANP (2007) demonstra um crescimento médio de 6,0% ao ano, experimentando, entre os anos de 2003/2004, o maior crescimento dos últimos 10 anos. Esse crescimento é resultado das principais descobertas como aquelas relacionadas com os campos gigantes da Bacia de Campos e da Bacia de Solimões, onde se encontra o Campo de Urucu.

A evolução das reservas de gás natural no país apresenta um comportamento muito próximo ao das reservas de petróleo, devido principalmente à ocorrência de gás natural sob a forma associada, já que cerca de 70% das reservas de GN ocorrem associadas ao petróleo. De todo o gás natural descoberto no país, 18,7% está em terra – principalmente no campo de Urucu (AM) – enquanto que os 81,3% restantes estão localizados em mar, principalmente na Bacia de Campos, a qual detém 46% de todas as reservas de gás do Brasil.

### 2.1.1 O Campo de Urucu

O campo de Urucu é uma das motivações dessa monografia por ser o 2º maior campo de exploração, porém não totalmente aproveitado, conforme mostra a figura 2.6.

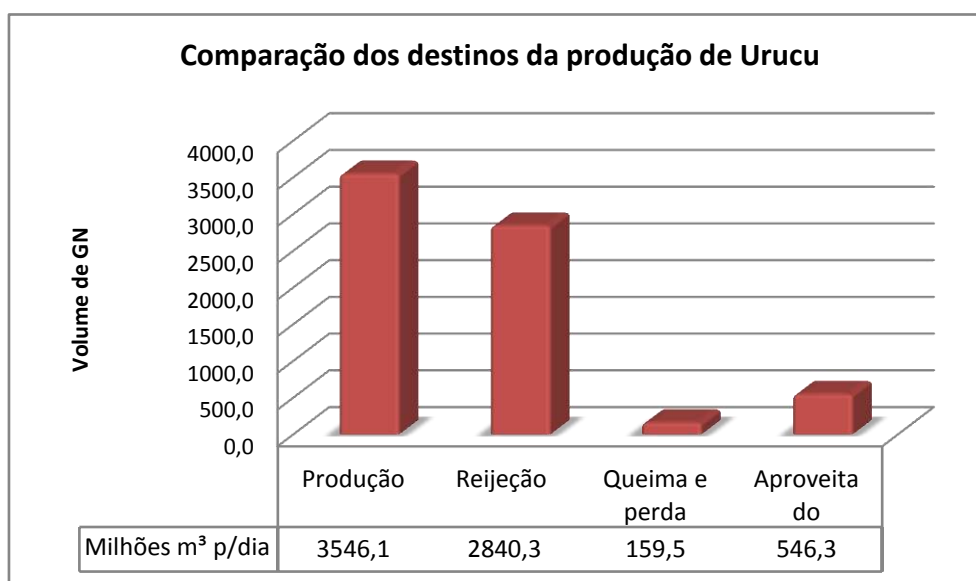


Figura 2.6: Comparação entre os destinos da produção do gás de Urucu em 2007. Fonte: Anuário Estatístico, ANP, 2008.

A Base de Operações Geólogo Pedro de Moura, unidade de exploração e produção de gás natural e petróleo da Petrobras, é localizada no município de Coari, a 630 quilômetros de Manaus, e mais conhecida por Urucu – em seu domínio geográfico corre o rio Urucu. Descoberta em 1986, a província petrolífera de Urucu iniciou sua produção em 1988 com uma quantidade ainda muito tímida (150 m<sup>3</sup>/dia), através do Rio Urucu, a partir de uma localidade chamada Porto Hélio, localizada a 320 km de sua foz.

O rio Urucu, que inicialmente se mostrou a melhor opção para o escoamento do petróleo naquele momento, teve sua confiabilidade comprometida, pois sua navegabilidade é extremamente dependente da sazonalidade dos rios amazônicos, o que chegou, inclusive, a interromper completamente a produção do campo em alguns momentos como em 1989, segundo Corrêa (2005). A alternativa foi o escoamento concomitante pelo rio Tefé, que se mostrava uma opção ligeiramente melhor pelas suas condições de navegabilidade e por ser um rio mais caudaloso que o Urucu. A produção passou então a ser escoada paralelamente pelos rios Urucu e Tefé proporcionalmente às suas capacidades de navegação.

Outro marco da exploração do gás de Urucu foi a autorização para a construção de UPGN II (Unidade Processadora de Gás Natural) em 2000 e da UPGN III, em 2004. Com o término da construção, em abril de 2004, a capacidade nominal

local de gás natural passou de cerca de 7 milhões de m<sup>3</sup> / dia para cerca de 10 milhões de m<sup>3</sup> / dia. Com esse aumento na capacidade de produção, a região Amazônica passou a ser a segunda maior produtora de gás natural do país, atrás apenas da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro.

No entanto, conforme já mostrado na Figura 2.6, grande parte da produção de gás em Urucu não é aproveitada, sendo reinjetada ou queimada. A reinjeção faz parte da exploração do petróleo, para que aumentar a pressão do poço para que o óleo consiga atingir a superfície. Porém, a quantidade reinjetada em Urucu é além do suficiente para garantir a extração do petróleo por dois motivos: a falta de meios para escoar a produção e a baixa qualidade do gás que possui uma grande quantidade de nitrogênio.

O primeiro motivo, a falta de meios para escoar a produção, provavelmente será resolvida com o início da operação do gasoduto Urucu-Coari-Manaus. A obra, inicialmente prevista para o começo de 2007, está em atraso devido a condições adversas relacionadas às características da região (solo, chuvas, rios e igarapés).

O segundo motivo, grande quantidade de nitrogênio, justifica essa monografia que propõe uma separação entre metano e nitrogênio. Como medida paliativa, a ANP autorizou através da resolução ANP N<sup>o</sup> 10, DE 1.3.2005 - DOU 2.3.2005 a comercialização do gás de Urucu com a ressalva da utilização veicular em kit adaptado a menor quantidade de metano e maior quantidade de nitrogênio. Essas adaptações só estão disponíveis para kits de conversão a partir da 3<sup>a</sup> geração, ou seja, apenas em carros com injeção eletrônica limitando para a região a quantidade de veículos que pode receber o gás de Urucu. Esse kit é adaptado para que as emissões de gases veiculares atendam a recomendação CONAMA. Outra condição da resolução é que sejam feitas campanhas explicativas sobre o menor desempenho do gás de Urucu devido a sua composição. A resolução ANP n<sup>o</sup> 9, de 1.4.2008 – DOU 2.4.2008 – aumentou o prazo para a comercialização do gás de Urucu nessas condições para dezembro de 2008.

## **2.2 Utilização e vantagens do gás natural**

A composição química do gás natural, com a predominância do metano e com reduzidos teores de gases inertes (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) e de hidrocarbonetos pesados, faz do mesmo um excelente combustível, com poder calorífico acima de 37,68MJ/Nm<sup>3</sup>. Desta

forma, o gás natural é utilizado com elevada eficiência em caldeiras, motores de combustão interna e turbinas.

A utilização do gás natural no mundo vem crescendo bastante nos últimos anos, principalmente devido às preocupações ambientais. O gás natural tem sido usado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz; como matéria-prima nas indústrias siderúrgica, química, petroquímica e de fertilizantes. Na área de transportes é utilizado como substituto do óleo diesel, gasolina e álcool. Tais fatores permitem a utilização quase irrestrita do produto em vários segmentos, atendendo as determinações ambientais e contribuindo de forma eficaz e eficiente no controle dos processos, segurança e qualidade.

BERMANN (2002) mostra, de acordo com a Tabela 2.1 que, no atual estágio tecnológico, o gás natural é, dentre todos os combustíveis fósseis, aquele cuja queima emite a menor quantidade de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e óxido nitroso quando dentro das especificações para sua comercialização.

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é obtido através da queima de combustíveis fósseis e provoca o "efeito estufa" de gases emitidos na atmosfera, por meio do qual a radiação solar fica presa no solo, esquentando o globo terrestre e alterando o clima. Com o crescimento urbano-industrial há perda de cobertura vegetal, aumentando o acúmulo de  $\text{CO}_2$  na atmosfera. Com isso, todo o mundo tem feito esforços para diminuir as emissões de  $\text{CO}_2$ . Assim, o GN pode contribuir diretamente.

Outro aspecto que pode ser positivo do gás natural é que sua queima apresenta baixos índices de emissão de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). Os óxidos de nitrogênio são subprodutos da queima de combustíveis fósseis como o óleo, carvão e gás natural. É formado a partir da combinação de nitrato com oxigênio.

O  $\text{NO}_x$  reage com alta atmosfera com outras substâncias e componentes e destroem a camada de ozônio e contribui também para a formação de chuva ácida, causando danos a vegetação e as estruturas. Pessoas expostas ao  $\text{NO}_x$  por longo períodos, têm problemas respiratórios. Além disso, pessoas que ingerem água com  $\text{NO}_x$  ficam mais propensas ao câncer no esôfago e no estômago.

O monóxido de carbono é um gás não inflamável, incolor, inodoro e muito perigoso devido à sua grande toxicidade. É produzido pela queima em condições de pouco oxigênio (combustão incompleta) e/ou alta temperatura de carvão ou outros materiais ricos em carbono, como o GN. Ele forma com a hemoglobina do sangue um

composto mais estável do que ela com o oxigênio, podendo levar à morte por asfixia. A exposição a doses relativamente elevadas em pessoas saudáveis pode provocar problemas de visão, redução da capacidade de trabalho, redução da destreza manual, diminuição da capacidade de aprendizagem, dificuldade na resolução de tarefas complexas ou mesmo matar.

Tabela 2.1: Comparação entre as emissões gasosas dos principais combustíveis.

<b>Gases</b>				
<b>Combustível</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>CO</b>
<b>GÁS NATURAL</b>	2,34	0,0000042	0,006280	0,0003587
<b>LENHA</b>	4,52	0,0001670	0,004190	0,0179571
<b>ÓLEO DIESEL</b>	3,07	0,0000251	0,008370	0,0002691
<b>ÓLEO COMBUSTÍVEL</b>	3,21	Não disponível	Não disponível	0,0002691
<b>GASOLINA</b>	2,87	0,0000251	0,008370	0,0002691
<b>GLP</b>	2,61	0,0000251	0,008370	0,0002691
<b>CARVÃO VEGETAL</b>	3,86	0,0001670	0,004190	0,0179571
<b>ÁLCOOL ETÍLICO</b>	3,00	0,0001670	0,004190	Não disponível

Fonte: Bermann (2001).

Devido à sua pureza para a comercialização, o GN produz uma queima limpa e uniforme, sem a presença de fuligem e de outras substâncias que possam prejudicar o meio ambiente. Ao substituir, por exemplo, a lenha, o gás reduz o desmatamento. Nos grandes centros, diminui consideravelmente a emissão de compostos de enxofre e particulados, sem gerar cinzas ou detritos poluentes oriundos da utilização de outros combustíveis, seja no uso industrial ou no automotivo.

## 2.3 Composição típica do gás natural

A composição do gás natural extraído depende da matéria orgânica que deu origem ao reservatório, de sua ocorrência associado ou não ao petróleo e dos processos naturais que a reserva passou ao longo dos anos. Os processos naturais de formação do gás natural são a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, a degradação da matéria orgânica e do carvão por elevadas temperaturas e pressão ou a alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos.

Durante o processo de formação do planeta, a matéria orgânica de origem vegetal ao se fossilizar tornou-se querogênio seco que ao fazer parte das camadas mais profundas da crosta terrestre transformou-se em carvão e/ou metano ao passar por um processo de cozimento gradual. Já matéria orgânica de origem animal deu origem ao querogênio gorduroso que não sofreu cozimento, porém também passou por um processo de degradação. Dessa degradação surgiu o petróleo. A continuação da degradação do querogênio gorduroso também gerou metano. Por isso, é muito freqüente que os poços de gás natural sejam associados aos poços de petróleo.

Devido suas origens, o gás natural é uma mistura variada de hidrocarbonetos com a predominância do metano. A ocorrência não-associada ao petróleo apresenta maiores percentuais de metano, enquanto a ocorrência associada apresenta proporções mais significativas de etano, propano e butano.

Tabela 2.2: Comparação entre as composições do GN associado e não-associado (hidrocarbonetos).

Hidrocarboneto	Associado <sup>1</sup>	Não-associado <sup>2</sup>
Metano	81,57	87,12
Etano	9,17	6,35
Propano	5,13	2,91
I-Butano	0,94	0,52
N-Butano	1,45	0,87
Pentano e superiores	0,83	0,86

1. Bacia de Campos; 2. Bacia de Santos.

Fonte: Petrobrás, 2007.

Além de hidrocarbonetos, ainda fazem parte da composição do gás natural o hidrogênio (H<sub>2</sub>), o nitrogênio (N<sub>2</sub>), a água (H<sub>2</sub>O), o gás carbônico (CO<sub>2</sub>), o monóxido de carbono (CO), o gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), o hélio (He), o argônio (Ar) e os mercaptanas (R-

SH). A presença da localização do reservatório (terra ou mar), sua condição de associação ao petróleo, do tipo de matéria orgânica do qual se originou, da geologia do solo e do tipo e período da rocha onde se encontra o reservatório determina sua composição, por consequência, determina também a característica do gás de cada reserva. A Tabela 2.3 exemplifica diversas composições de reservatórios brasileiros.

Tabela 2.3: Composição e características médias do GN “in natura” de diversos estados brasileiros.

	<b>Estado</b>	<b>CE/ RN</b>	<b>SE/ AL</b>	<b>BA</b>	<b>ES</b>	<b>RJ</b>	<b>SP</b>	<b>AM</b>
<b>Composição (% vol.)</b>	Metano	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
	Etano	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
	Propano	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
	Butano	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
	Pentano	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
	Hexano e sup.	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
	N <sub>2</sub>	1,39	1,51	1,63	1,64	0,80	1,16	11,12
	CO <sub>2</sub>	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,20	0,20
	H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	-
PCS (kcal/m <sup>3</sup> )	12500	10300	10600	10250	10930	9849	9902	
Densidade	0,83	0,80	0,71	0,66	0,73	0,64	0,75	
Riqueza	10,94	6,26	5,47	5,18	9,24	4,36	7,60	

Fonte: Petrobrás, 2006.

As composições exemplificadas na Tabela 2.3 não são as composições que são comercializadas. Dentro da cadeia do gás natural, depois de extraído das reservas, o gás é processado em uma Unidade Processadora de Gás Natural (UPGN) para então ser armazenado e comercializado. A composição final do GN também depende do tipo de processamento que a UPGN em que é processado é capaz de fazer, ou seja, a composição do gás final depende do processo tecnológico. A Tabela 2.4 exemplifica a composição do GN após o processamento em diferentes UPGNs.

Tabela 2.4: Composição e características de GNs de origens diferentes processados em diferentes UPGNs.

	Estado	CE/ RN	SE/ AL	BA	ES	RJ	SP	AM	Especificação ANP
Composição (% vol.)	Metano	83,50	89,00	86,10	90,40	90,65	88,23	75,28	86% (mín)
	Etano	11,00	6,92	10,70	5,13	7,03	6,55	9,73	10% (máx.)
	Propano	0,41	0,29	0,56	1,93	0,69	2,29	1,50	3,0% (máx.)
	Butano	-	-	-	0,52	-	0,81	0,31	1,5% (máx)
	Pentano	-	-	-	0,06	-	0,11	0,20	
	Hexano e sup.	-	-	-	0,05	-	0,07	0,04	
	N <sub>2</sub>	1,95	1,77	1,73	1,56	1,00	1,59	12,74	4,0% (máx)
	CO <sub>2</sub>	3,16	2,02	0,90	0,39	0,50	0,26	0,20	
	H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	4,50	7,50	7,60	7,50	4,0	Traços	-	20
PCS (kcal/m <sup>3</sup> )	9800	9100	9400	9600	9274	9648	8696	8.800 a 10.200	
Densidade	0,65	0,62	0,62	0,62	0,61	0,633	0,68	0,55 – 0,69	

Especificação ANP para gás de poder calorífico médio.

Fonte: Petrobrás, 2006 e Portaria n. 41 de 15 de abril de 1998, ANP.

### 2.3.1 Ocorrência de nitrogênio

Através das Tabelas 2.3 e 2.4 apresentadas, é possível perceber que, dentre todos os estados brasileiros, o Amazonas produz o gás natural que contém a menor proporção de metano e a maior proporção de nitrogênio, principalmente após processado. Conforme já citado nos itens anteriores, toda a produção do Amazonas provém da reserva de Urucu. Portanto, os dados comprovam a preocupação em torno da quantidade de nitrogênio proveniente desse campo que, em alguns momentos, atinge 18% da composição do gás proveniente do campo (Petrobrás, 2006).

A maioria das reservas provadas no mundo contém menos do que 5% de N<sub>2</sub> incorporado ao GN (Mullins, 1979). No entanto, o problema em relação à grandes quantidades de nitrogênio não é exclusivo do campo de Urucu. Outras reservas mundiais também apresentam o mesmo problema. Alguns campos de exploração têm sido, inclusive, abandonados devido à alta concentração de nitrogênio que torna inviável a sua exploração. Como exemplos mundiais há campos no Texas (EUA) com



composição entre 18% a 33% de N<sub>2</sub>, o campo de Groningen na Holanda que têm em média 14% de N<sub>2</sub>, campos no Reino Unido, Leste Europeu, China e em diversos outros lugares do mundo que convivem com o mesmo problema de alta concentração de N<sub>2</sub>.

Na literatura disponível não há um consenso sobre a origem no nitrogênio no gás natural. No entanto, é possível identificar duas grandes famílias de ocorrências: as naturais e as causadas pelo processamento do próprio GN ou do petróleo.

### 2.3.1.1 Origem natural

O nitrogênio encontrado na composição do gás natural pode ser resultado da formação geológica do campo. De acordo com a maturidade geológica do campo, a razão CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> é modificada (Quanyou et al., 2008), impactando diretamente na composição do gás.

As possíveis origens do nitrogênio nas subcamadas da Terra incluem (Y.Zhu et al., 2000):

- O nitrogênio da atmosfera
- A decomposição da matéria orgânica sedimentar
- Reações rádio-nucleares
- Fontes de amônia em argilas minerais
- Sais de nitrogênio em evaporitos
- Rochas magmáticas
- Degasificação do manto magmático

Baseado nessas pesquisas disponíveis na literatura é possível descartar para a maioria das causas naturais ficando-se apenas com as origens de nitrogênio na decomposição da matéria orgânica sedimentar e em fontes de amônia.

Segundo Y.Zhu et al. (2000), a matéria orgânica sedimentar que dá origem ao nitrogênio pode ser de origem animal ou vegetal e pode sofrer transformação bacteriana ou térmica. A matéria orgânica sedimentar imatura ou nos primeiros estágios de sua maturação contém altos teores de proteínas e aminoácidos. As proteínas são facilmente hidrolisadas a aminoácidos que por sua vez são decompostos por microrganismos em amônia. A molécula de amônia é instável com isso parte da amônia dessa reação é absorvida em rochas sedimentares e a outra parte é transformada em nitrogênio. A matéria orgânica sedimentar no seu estágio

maduro, ainda contém nitrogênio apesar de grande parte haver se transformado em amônia durante sua fase de maturidade. Esse nitrogênio existe em moléculas mais difíceis de serem decompostas como a piridina e também nos aminoácidos que não foram decompostos. No entanto, nessa fase de maturidade da matéria orgânica a temperatura é bastante alta, conseguindo atingir a energia de ativação suficiente para a quebra das moléculas do querogênio maduro. A maior parte da amônia gerada é decomposta em nitrogênio molecular. Essas transformações são as possíveis causas dos poços de nitrogênio associados ao petróleo e com baixas quantidades de CO<sub>2</sub>, conforme o campo de Urucu.

A energia despendida pelo processo geológico de maturidade da matéria orgânica sedimentar não é alta o suficiente para liberar todo o nitrogênio orgânico. Assim, ainda existe, nos campos geológicos maduros, muita quantidade de nitrogênio na matéria orgânica. Essa quantidade de nitrogênio pode ser liberada através da reação de pirólise diretamente como N<sub>2</sub>. Acredita-se que campos cuja concentração de nitrogênio atinja 50% da composição do GN estejam na fase final de maturidade. O nitrogênio absorvido pelas argilas minerais é passível de retorno ao campo como nitrogênio molecular. No entanto, a fixação desse nitrogênio como íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> possui alta estabilidade química permitindo a decomposição das moléculas de argilas minerais apenas em altas temperaturas e pressões. A liberação do nitrogênio pode acontecer também durante a transformação das argilas minerais em rochas sedimentares. (Y.Zhu et al., 2000)

#### **2.3.1.2 Origem no processamento do petróleo ou gás natural**

Durante o processamento do petróleo e do gás natural é comum a injeção de gás para aumentar a pressão do poço e melhorar a recuperação do óleo ou gás desejado. O nitrogênio pode ser usado nesse sentido em duas formas:

- Injeção de nitrogênio criogênico: Em alguns campos, há a injeção de nitrogênio criogênico de forma a aumentar a recuperação de óleo ou gás dos poços. À medida que o nitrogênio é injetado nos reservatórios, parte dele migra para os poços, fazendo com que sua concentração aumente com o tempo. Em alguns projetos, essa concentração varia de menos de 10% para quase 80% perto do fim da vida útil do poço. A concentração de hidrocarbonetos diminui proporcionalmente à medida que estes são deslocados pela inserção de nitrogênio. Essa mudança na composição do gás cria diferentes demandas para as colunas de separação, impondo restrições severas ao projeto dos

equipamentos. Essa necessidade de flexibilidade no dimensionamento dos equipamentos conduz a aumento nas despesas de forma a manter, durante todo o ciclo de vida do projeto, altas taxas de recuperação de GN.

- Injeção de gás “inerte”: É a injeção de nitrogênio e dióxido de carbono a temperatura ambiente, de forma a aumentar a produção do poço. Possui as mesmas características do caso anterior. O CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> devem ser removidos antes do processamento. Uma adicional corrosão deve ser levada em consideração.

## 2.4 Benefícios da remoção de nitrogênio

Todo gás natural comercializado deve atender às especificações mínimas requeridas pela legislação brasileira. As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria n. 41 de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo, a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio). Essas especificações encontram-se na Tabela 2.5. Ainda há as famílias B (baixo poder calorífico) e a A (alto poder calorífico).

Tabela 2.5: Especificações do gás natural no Brasil

CARACTERÍSTICAS	GÁS B	GÁS M	GÁS A
1) Poder Calorífico Superior (kcal/m <sup>3</sup> )	8.000 a 9.100	8.800 a 10.200	10.000 a 12.500
2) Densidade Relativa ao Ar	0,54 – 0,60	0,55 – 0,69	0,66 – 0,82
3) H <sub>2</sub> S (máximo) (mg/m <sup>3</sup> )	20	20	20
4) Enxofre Total (máximo) (mg/m <sup>3</sup> )	80	80	80
5) Teor de Inertes (máximo)	4% vol.	4% vol.	4% vol.

**NOTAS:** Metro cúbico de gás referido a 20°C e 1 atm. Enxofre total = H<sub>2</sub>S + enxofre orgânico. Inertes representados por nitrogênio e dióxido de carbono. O produto deve ser isento de água na fase líquida, hidrocarbonetos condensados, óleos e partículas sólidas.

Fonte: Portaria n. 41 de 15 de abril de 1998, ANP.

Por questões de custo, o teor de inertes, especificação que restringe a quantidade de nitrogênio no GN, é adicionado como uma característica do gás a ser comercializado. Quando o teor de inertes é maior do que o especificado, há custos adicionais de bombeamento e redução no poder calorífico do gás. Se esse gás inerte

em excesso for o nitrogênio, o problema ambiental pode ser bastante sério devido aumento da formação do  $\text{NO}_x$  em relação a um gás dentro das especificações. Com isso, é necessário, para reservas com alto teor de nitrogênio, que a UPGN associada possua uma unidade removedora de nitrogênio para que o gás possa atender as especificações requeridas.

### **2.4.1 Benefícios econômicos e ambientais**

A composição do GN influi diretamente no seu poder calorífico. Os termos “poder calorífico” ou “calor de reação” representam a quantidade de calor transferida da câmara, durante a combustão ou reação, à temperatura constante. Uma maior quantidade de nitrogênio faz baixar a quantidade de calor liberada durante a combustão fazendo com que seja necessário gastar mais combustível para conseguir a mesma eficiência térmica. Existe também a diminuição da temperatura máxima de chama, que pode ter grande efeito no desempenho dos queimadores.

O uso do gás natural como GNV com alto teor de nitrogênio diminui o desempenho do carro que o utiliza, provocando maior consumo de combustível, dificuldades na partida e na retomada do carro em relação ao GNV com baixo teor de nitrogênio. Esse fato pôde ser comprovado experimentalmente em ensaios realizados no CENPES, segundo Cordeiro et al. (2006).

Outro problema em relação à grande quantidade de nitrogênio é dificuldade de pressurizar as linhas de transporte. Como o gás natural permanece no estado gasoso a temperatura ambiente seu transporte ocorre, majoritariamente, por gasodutos. Uma grande quantidade de inertes pode inviabilizar o transporte do GN.

A maior disponibilidade de nitrogênio molecular na composição do gás aumenta a formação do  $\text{NO}_x$ . Esse fato aliado ao maior consumo de combustível provoca um aumento das emissões de  $\text{NO}_x$  em relação a um gás com baixo teor de nitrogênio.

# Capítulo 3: Mapeamento tecnológico através de patentes

---

A busca de informações tecnológicas tem como objetivo os dados publicados na literatura especializada, tais como livros, artigos em revistas científicas, teses e a internet. Porém, atualmente, a informação técnico-científica não está mais restrita a livros e artigos e por vezes, só pode ser encontrada em documentos de patentes. (Macedo et al., 2001). Isso porque cresce no meio científico e industrial a importância da inovação como forma de manter a liderança dos mercados e também a sua proteção para garantir exclusividade.

O presente capítulo procura fazer uma breve introdução ao sistema de patentes e mostrar os resultados do mapeamento das patentes relativas a processos industriais de remoção de nitrogênio do gás natural. O detalhamento dos documentos selecionados estará no capítulo cinco dessa monografia.

## 3.1 A patente como fonte de informação

Um dos instrumentos principais de desenvolvimento de tecnologia é a proteção da propriedade intelectual através do registro de marcas, patentes e direitos autorais. Considera-se a instituição de patentes como tendo origem no século XVI, na Inglaterra, embora haja precedentes em Veneza. O termo origina-se da carta patente real, ou seja, uma autorização real pública, “patente” aí significando para conhecimento público, ao contrário da carta selada, ou seja, privativa para um destinatário específico. Ironicamente a palavra “patente” que significa aberto, exposto, passa a designar o direito exclusivo, portanto fechado, de um direito de uso de uma inovação.

Na sua forma moderna, podemos entender que a partir do século XIX adquire sua feição atual. Através desse instrumento, incentiva-se a inovação, permitindo ao autor, inventor ou pesquisador usufruir os benefícios de retorno financeiro sobre suas atividades. Durante certo período de tempo (15 a 20 anos), outras pessoas ficam

impedidas de utilizar a inovação a não ser que obtenham licenciamento e paguem por isso.

No Brasil, quem registra a propriedade industrial é o INPI, Instituto Nacional de Propriedade Industrial, Autarquia Federal, criada em 1970, vinculada ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Tem por finalidade principal, segundo a Lei 9.279/96 (Lei da Propriedade Industrial), executar, no âmbito nacional, as normas que regulam a propriedade industrial, tendo em vista a sua função social, econômica, jurídica e técnica. É também sua atribuição pronunciar-se quanto à conveniência de assinatura, ratificação e denúncia de convenções, tratados, convênios e acordos sobre propriedade industrial. Criado em substituição ao antigo Departamento Nacional de Propriedade Industrial, o Instituto agregou às tarefas tradicionais de concessão de marcas e patentes, a responsabilidade pela averbação dos contratos de transferência de tecnologia e, posteriormente, pelo registro de programas de computador, contratos de franquia empresarial, registro de desenho industrial e de indicações geográficas.

O pedido de registro de uma patente é feito junto ao INPI, mediante requerimento, mais relatório descritivo (descrição pormenorizada do invento ou modelos), resumo, reivindicações (delimitações dos direitos do inventor em relação às particularidades do objeto da patente) e desenhos, diagramas ou eventuais fórmulas químicas.

A patente é proteção do conhecimento feita pelo Estado, através de um título de propriedade temporária sobre uma invenção ou modelo de utilidade. O título é conferido ao inventor ou a quem este ceder seus direitos. Como contraprestação, o titular tem que detalhar com precisão seu invento ou modelo de utilidade a ser protegido pela patente.

A patente de modelo de utilidade deve apresentar uma nova forma ou disposição, que resulta em melhoria funcional no seu uso ou em sua fabricação. Portanto, um aperfeiçoamento sobre algo existente. A patente de invenção se refere a um produto ou processo novos, ou seja, que apresente um salto no estado da arte da técnica.

No Brasil existem três requisitos básicos para a concessão da patente para invenções industriais:

- a novidade: Não pode haver descrição da invenção na literatura técnica ou em outra forma de comunicação relativa ao objeto do pedido de patente até a data que o depósito da patente for requerido.

- a atitude inventiva: É a atividade que para um técnico no assunto não decorra de maneira evidente e óbvia, conseqüentemente estamos falando de modelos e usos cuja aplicação não seria de conclusão imediata para quem entende do assunto. Ser resultado de atividade inventiva, conforme definido pelo INPI, quer dizer que o produto ou processo que se pretende patentear não seja algo óbvio para um especialista no assunto em questão.

- a aplicabilidade industrial: Deve haver alguma utilização prática ou possibilidade de utilização.

Idéias não são patenteáveis. Ainda há temas que também não são patenteáveis. Apesar de diferenças entre legislações locais, a maioria dos países não permite patentes de descobertas e teorias científicas, criações estéticas, métodos para melhorar a atividade mental, métodos de diagnósticos, substâncias, plantas e animais que ocorrem naturalmente, invenções que podem afetar a ordem e saúde pública ou a boa moral e programas de computadores.

Os direitos de patentes têm prazo limite de validade, no Brasil, de 20 anos para patentes de invenção e 15 anos para modelos de utilidade. No entanto uma patente pode ser contestada, levando ao seu cancelamento. Em muitos países desenvolvidos, existem analistas de patentes cuja função é acompanhar esses processos atrás de oportunidades para as empresas em que trabalham.

Os bancos de dados dos registros de patentes formam uma importante fonte de informação tecnológica. Borten (2006) resume bem as vantagens da utilização da patente como fonte de informação.

1	Evitar infração de direito de terceiros
2	Determinar a evolução do estado da técnica para uma determinada tecnologia
3	Avaliar a possibilidade de patenteamento de uma invenção
4	Identificar possíveis licenciadores
5	Identificar tecnologias alternativas e suas fontes
6	Localizar fontes de <i>know-how</i>
7	Melhorar determinado produto ou processo
8	Desenvolver novos produtos ou processos
9	Julgar uma inovação para fins de desenvolvimento ou assistência financeira
10	Conhecer as atividades da concorrência
11	Evitar duplicações de pesquisa e desenvolvimento
12	Identificar o surgimento de novas tendências em tecnologia

Figura 3.1: Funções das informações sobre patentes. Fonte: Borten, 2006.

## 3.2 Metodologia de busca

Para o procedimento de busca, a base de dados *Espacenet* foi escolhida. Além de acesso público, essa base escolhida representa o escritório europeu de patentes, portanto são grandes as chances da maioria das patentes relevantes mundialmente estarem disponíveis nessa base. A base encontra-se disponível no endereço eletrônico [www.espacenet.com](http://www.espacenet.com) que é um serviço gratuito na internet da Organização Europeia de patentes.

Dentro do web site da *Espacenet* é possível colocar critérios de busca de forma a facilitar o acesso e direcionar a busca para os resultados relevantes. Assim, foi selecionada a base de dados “Worldwide” por conceder acesso às patentes aplicadas publicadas em mais de 70 países e regiões.

O interesse da busca eram documentos de patentes que fossem relacionados ao processo de remoção de nitrogênio do gás natural. No entanto, também eram de interesse documentos que relacionassem a separação entre nitrogênio e metano – que é o maior componente do gás natural, pois esse é processo crucial para o sucesso da operação de remoção de nitrogênio. Para isso, foram realizadas duas pesquisas na base de dados:



a) Pesquisa 1

Palavras-chaves: Nitrogênio e gás natural

Filtros adicionados: Nitrogênio no título e gás natural no título ou resumo e patentes posteriores a 1990.

Retorno: 172 patentes

Número de patentes consideradas: 32 patentes

The screenshot displays the 'Advanced Search' page of the European Patent Office's esp@cenet website. The interface includes a top navigation bar with the EPO logo and language options (English, Deutsch, Français). A sidebar on the left provides quick access to search functions and a 'My patents list' with 0 items. The main content area is titled 'Advanced Search' and is divided into sections for database selection and search terms. The '1. Database' section shows 'Worldwide' selected. The '2. Search terms' section contains a table for entering keywords and other search criteria.

Enter keywords in English		
Keyword(s) in title:	<input type="text" value="nitrogen"/>	plastic and bicycle
Keyword(s) in title or abstract:	<input type="text" value="natural gas"/>	hair
Publication number:	<input type="text"/>	WO03075629
Application number:	<input type="text"/>	DE19971031696
Priority number:	<input type="text"/>	WO1995US15925
Publication date:	<input type="text"/>	yyyymmdd
Applicant(s):	<input type="text"/>	Institut Pasteur
Inventor(s):	<input type="text"/>	Smith
European Classification (ECLA):	<input type="text"/>	F03G7/10
International Patent Classification (IPC):	<input type="text"/>	H03M1/12

Figura 3.2: Máscara de dados Pesquisa 1. Fonte: www.espacenet.com

b) Pesquisa 2

Palavras-chaves: Nitrogênio e metano e separação

Filtros adicionados: Título ou Resumo e patentes posteriores a 1990.

Retorno: 450 patentes

Número de patentes consideradas: 62 patentes

The screenshot displays the 'Advanced Search' page of the European Patent Office (EPO) website. On the left, there is a navigation menu with options like 'Quick Search', 'Advanced Search', 'Number Search', 'Last result list', 'My patents list' (showing 0 items), and 'Classification Search'. Below the menu is a 'Quick Help' section with various search-related questions. The main content area is titled 'Advanced Search' and is divided into two sections: '1. Database' and '2. Search terms'. Under '1. Database', there is a dropdown menu for 'Select patent database' currently set to 'Worldwide'. Under '2. Search terms', there is a table with the following fields and values:

Enter keywords in English	
Keyword(s) in title:	plastic and bicycle
Keyword(s) in title or abstract:	nitrogen and methane and se
Publication number:	WO03075629
Application number:	DE19971031696
Priority number:	WO1995US15925
Publication date:	yyyyymmdd
Applicant(s):	Institut Pasteur
Inventor(s):	Smith
European Classification (ECLA):	F03G7/10
International Patent Classification (IPC):	H03M1/12

At the bottom of the search terms table, there are 'SEARCH' and 'CLEAR' buttons.

Figura 3.3: Máscara de dados Pesquisa 2. Fonte: www.espacenet.com

Não foi possível a colocação de palavras-chaves ou filtros mais restritivos, pois esses excluíaam alguns documentos que eram de interesse. Com isso, optou-se para adoção dessas duas pesquisas com cuidado da leitura de todos os resumos. Todas as patentes que não se relacionassem diretamente com o processo de remoção de nitrogênio do gás natural foram excluídas. Durante a análise, verificou-se que algumas patentes se referiam ao mesmo resumo, porém estavam depositadas em países e/ou datas diferentes. Essas patentes foram selecionadas para que contassem apenas uma vez na seleção.

O resultado foi um baixo número de artigos após a seleção, por isso optou-se por um híbrido das duas pesquisas sendo excluídos os documentos que contassem nas duas listas para que restassem apenas em uma das duas pesquisas. Assim, para a análise da evolução tecnológica através dos documentos de patentes, foi considerado um universo de 86 documentos de patentes.

### 3.3 Classificação dos documentos de patente

Posterior a etapa de busca e seleção prévia dos documentos de patentes desejados, foi realizada uma análise mais cuidadosa sobre o conteúdo de cada documento com objetivo de gerar dados que possibilitem o mapeamento do estado da arte dos processos de remoção de nitrogênio do gás natural nas últimas décadas.

Esses dados foram classificados de forma a gerar indicadores do desenvolvimento tecnológico. Os indicadores escolhidos foram classificados em dois níveis, conforme usual em mapeamentos tecnológicos:

- a) Macro: onde foram identificados a partir dos dados bibliográficos o ano de publicação da patente, o tipo de depositante, o país depositante e os países que mais tiveram depósitos de patentes.
  - Série temporal – verificação evolutiva do desenvolvimento tecnológico no período analisado.
  - Tipo de depositante – foram divididos em três categorias:
    - Pessoa física: quando o inventor também faz parte do depositante
    - Empresas: Foi adicionado a esse critério centros de pesquisas mantidos exclusivamente por empresas.
    - Universidades/ Centros e institutos de pesquisa
  - Principais inventores
  - Países de origem – países que mais fizeram depósitos de patentes
  - Países que receberam depósitos – países que mais receberam depósitos de patentes.

Cabe ressaltar que para análise macro foi considerado, o mesmo universo de patentes já apresentado, considerando como data de concessão da patente a data

mais antiga. Em caso de datas de depósitos em diferentes países, foi reunido no mesmo título todos os países em que a patente foi depositada.

b) Micro: Essa análise foi baseada nos dados recolhidos a partir dos resumos das patentes analisadas. Por mais que seja considerado um indicador micro, essa análise ainda será desdobrada no Capítulo 5 através dos documentos selecionados como mais interessantes após a análise dos resumos. Foram identificados os diferentes processos de remoção de nitrogênio patenteados, o estado da corrente de alimentação e tipo de patente concedida.

- Processos de remoção de nitrogênio: Foram identificados em que categoria de processo a patente se classificava sem a preocupação se o documento apresentava a preparação do processo ou um processo em si.
- Estado da corrente de alimentação: Foi classificado o estado da corrente de alimentação.
- Tipo de patente: Nesse caso houve a classificação entre preparação e processo. Entendeu-se como preparação as patentes que não apresentavam fluxogramas de processos e condições de operação fixas, apenas o agente de separação entre o metano e o nitrogênio. Para processo foram classificadas todas as patentes que apresentaram diferenças nas condições operacionais, em equipamentos e no fluxograma do processo.

Cabe ressaltar nesse item que uma mesma patente pode ser citada mais de uma vez em classificações diferentes.

## **3.4 Análise dos resultados**

### **3.4.1 Análise macro**

#### **3.4.1.1 Evolução da concessão de patentes ao longo dos anos**

O número de patentes concedidas não apresenta uma distribuição crescente ou normal. As concessões de patentes a partir do ano 1990 apresentam uma distribuição aleatória no tempo, conforme ilustrado na figura 3.4. Vale ressaltar que os dados correspondentes a 2008 são referentes aos meses de janeiro a agosto.

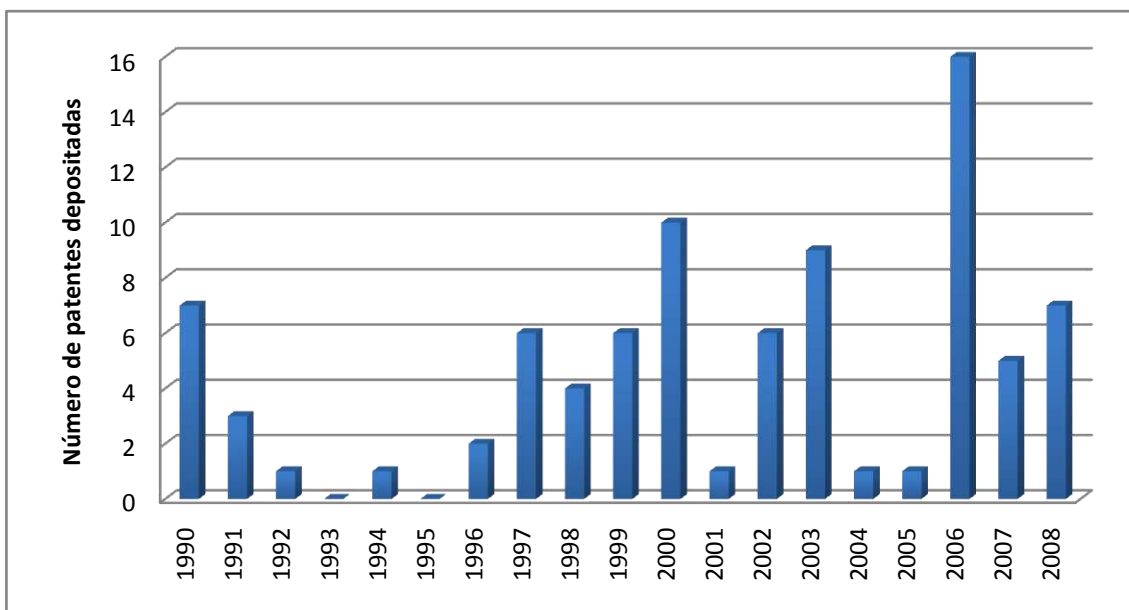


Figura 3.4: Distribuição temporal da publicação de patentes. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

A figura 3.4 apresenta os anos de depósito das patentes, ou seja, a data em que elas foram concedidas. Não se pode afirmar que, para os anos que não constam patentes depositadas, são anos sem produção de patentes devido a possíveis demoras no processo de concessão das mesmas.

Apesar da distribuição aleatória no tempo, é possível notar de tempos em tempos um aumento no número de patentes, como no início da década de noventa, entre 1997-2000, e nos últimos três anos. Esse aumento pode ser relacionado ao surgimento de “modas tecnológicas”. O início da década de 90 tem um grande número de patentes concedidas para processos que utilizam destilação a temperaturas criogênicas, que é a forma mais antiga e conhecida de separação entre o metano e o nitrogênio. Esse processo é baseado na separação criogênica do ar, cuja técnica é bastante conhecida e difundida mundialmente.

No entanto, com o aumento da preocupação ambiental e na tentativa de obter desempenhos semelhantes com equipamentos menores, foram buscadas alternativas à tecnologia criogênica. Com isso, a partir de 1997 há um aumento no número de patentes concedidas para processos de adsorção e, a partir de 2002, um aumento no número de patentes concedidas para a tecnologia de membranas. Ambas são tecnologias mais recentes e ainda não dominadas, principalmente para grandes volumes.

É importante ressaltar que, apesar da verificação na tendência para essas tecnologias nesses períodos determinados, houve concessão de patentes de todas as tecnologias ao longo de todo o período analisado.

#### 3.4.1.2 Tipos de depositante

A maior parte das patentes concedidas foi depositada por empresas conforme ilustra a figura 3.5.

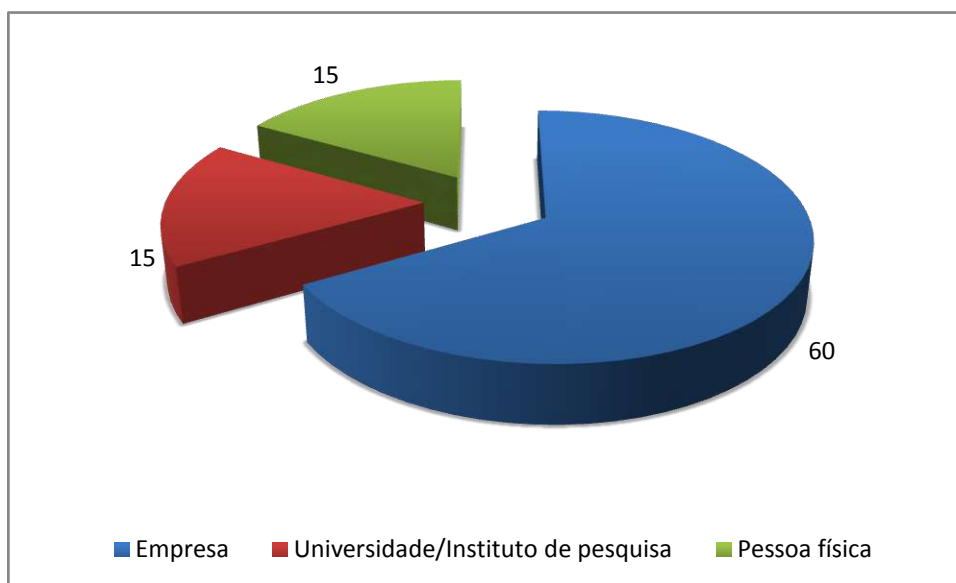


Figura 3.5: Tipos de depositantes das patentes. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no Espacenet.

Ao analisar-se os tipos de patentes concedidas, é possível notar que as empresas dominam as patentes nas tecnologias criogênica e de adsorção. A maior parte das patentes concedidas a institutos de pesquisa e universidades é referente à tecnologia de membranas e de absorção. Essas tecnologias ainda não se encontram em escalas industriais. Nenhuma patente foi concedida apenas a pessoas físicas e sim em conjunto entre o inventor e a empresa ou instituto de pesquisa depositante.

No universo de 86 patentes pesquisadas, é possível notar oito principais depositantes de patentes que concentram cerca de 50% de todo o universo pesquisado (Tabela 3.1). Dentre esses principais depositantes, há empresas e institutos de pesquisas. Quando se cruzam os dados desses principais depositantes, é possível notar uma especialidade por tipo de processo na maioria deles, conforme a Tabela 3.1 sintetizada.

Tabela 3.1: Principais depositantes e suas especialidades

Principais depositantes	Número de patentes depositadas	Especialidade de processo
AIR PROD & CHEM (US)	8	Tecnologia criogênica
ENGELHARD CORP (US)	8	Adsorção
MEMBRANE TECH & RES INC (US)	8	Membranas
LINDE AG (DE)	5	Tecnologia criogênica
AIR LIQUIDE (FR)	4	Sem especialidade
UBE INDUSTRIES (US)	4	Membranas
UOP LLC (US)	3	Sem especialidade
INST FRANCAIS DU PETROLE (FR)	3	Adsorção

Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

### 3.4.1.3 Principais inventores

Considerou-se como inventor da patente todas as pessoas que foram citadas como autor pelo documento de patente. Do universo de 86 patentes pesquisadas mais de 100 pessoas foram citadas como autores. Desses autores, sete foram selecionados como principais e encontram-se na Tabela 3.2. Os sete autores foram selecionados por estarem citados como inventores em 40% das patentes estudadas.

Tabela 3.2: Principais inventores

Principais inventores	Número de patentes
BAKER RICHARD W (US)	6
DOLAN WILLIAM B (US)	6
LOKHANDWALA KAAEID (US)	6
KUZNICKI STEVEN M [US]	5
BUTWELL KENNETH F (US)	4
PINNAU INGO (US)	4
WIJMANS JOHANNES G (US)	4

Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

A partir dos dados da Tabela 3.2, é possível notar que todos os principais inventores são americanos. Novamente, conforme esperado, um cruzamento com os dados de classificação das patentes por processo, nota-se uma especialidade de cada inventor. Dos sete principais autores citados, destacam-se dois grupos de pesquisas: o grupo que contém os autores Richard Baker e Kaaeid Lokhanwala nos estudos com membranas lotados no Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Membranas (EUA) e o

grupo de pesquisa dos autores William Dolan e Kenneth Butwell da Engelhard Corporation nos estudos de adsorção.

#### 3.4.1.4 Países depositantes

Classificou-se como país depositante os países de origem das empresas ou institutos de pesquisas para os quais as patentes foram concedidas. Pelos dados já expostos é possível se ter idéia que os Estados Unidos são o principal país depositante de patentes com mais de 50% das patentes concedidas no período estudado conforme comprova a Figura 3.6.

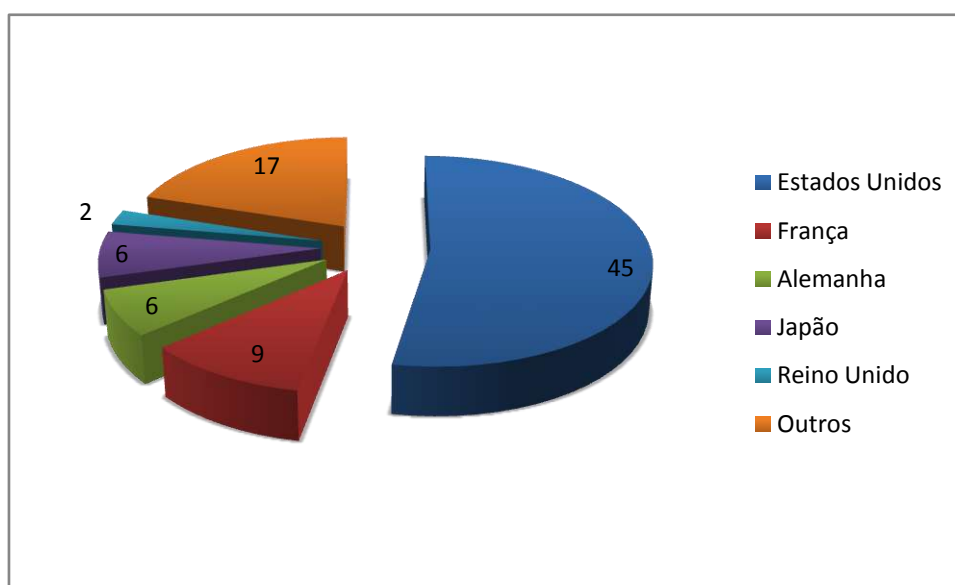


Figura 3.6: Principais países depositantes. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

Além do incentivo a inovação tecnológica e o acesso as tecnologias de ponta disponíveis, os Estados Unidos têm outra grande razão para assumir a dianteira nas tecnologias de remoção de nitrogênio: cerca de 10% da produção de gás natural nos EUA é considerada de baixa qualidade pela grande quantidade de nitrogênio. Estima-se que 16% de suas reservas são contaminadas com grandes quantidades de nitrogênio. Nos Estados Unidos predominam reservas de pequeno e médio porte. Uma quantidade de nitrogênio muito grande inviabiliza a exploração do campo, pois a tecnologia criogênica, a mais conhecida e difundida mundialmente, precisa de grandes volumes para que se torne viável economicamente. Assim, as pesquisas nos EUA são, em sua grande maioria, voltadas para as tecnologias que conseguem atingir a



especificação de nitrogênio requisitada pela legislação americana (4% em volume do gás natural) mesmo em pequenos volumes sem encarecer demais o custo do poço.

Na figura 3.6 há uma parte do gráfico identificado como outros que significam outros países que não foram considerados na legenda por apresentarem um baixo número de patentes depositadas.

#### 3.4.1.5 Países que obtiveram depósitos de patentes

Dentre os países que mais obtiveram depósitos de patentes, novamente se destacam os Estados Unidos, conforme ilustrado na figura 3.7.

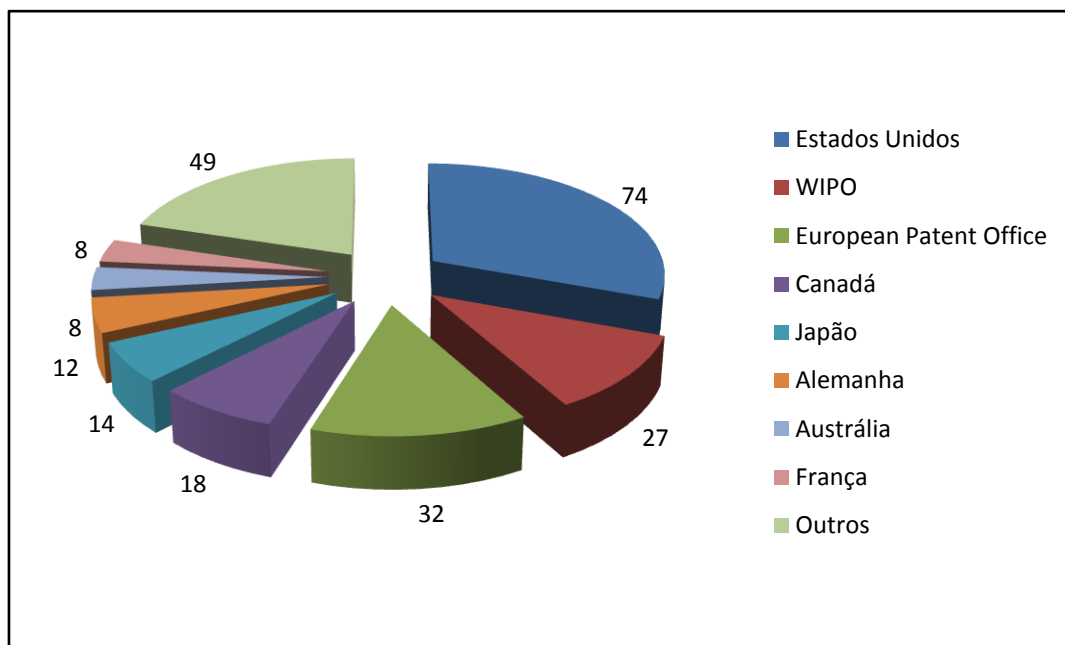


Figura 3.7: Principais países que obtiveram depósitos de patentes. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

As patentes depositadas como WIPO têm validade mundial por terem sido depositadas na Organização Mundial de Proteção a Propriedade Intelectual. No entanto, têm a desvantagem de seu processo de concessão durar menos tempo e ser mais dispendioso. Já as depositadas como *European Patent Office* têm validade em todo o território europeu.

Excetuando-se as patentes classificadas como mundial, o Brasil recebeu apenas um depósito individual registrado na *Espacenet*.

## 3.4.2 Análise Micro

### 3.4.2.1 Tecnologias de remoção de nitrogênio do gás natural

A análise dos resumos do universo de patentes estudado, aponta quatro diferentes tecnologias básicas para a remoção de nitrogênio do gás natural: tecnologia criogênica, adsorção, separação por membranas e absorção. Ainda há combinações entre as tecnologias citadas, conforme a figura 3.8.

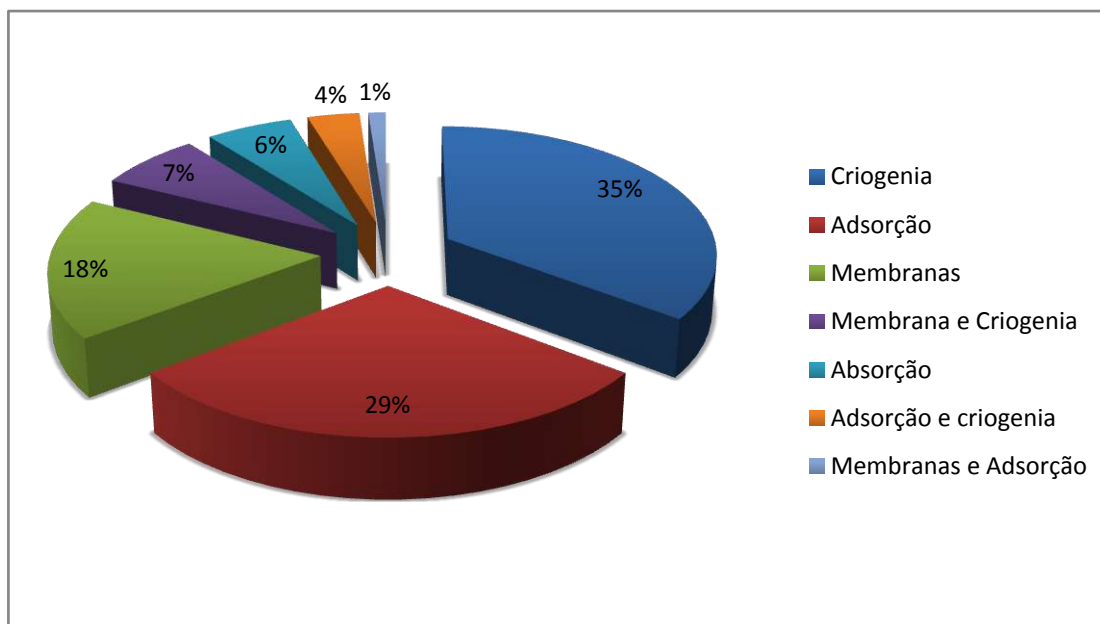


Figura 3.8: Divisão das patentes por tecnologia de separação. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

Pelos percentuais de participação na divisão por tecnologia, é possível inferir o amadurecimento de cada uma em relação ao seu desenvolvimento. A tecnologia criogênica (representada na legenda com criogenia) é a mais madura de todas. É pertinente a lembrança que o universo pesquisado foi os últimos 20 anos e essa tecnologia é usada há bastante tempo. Caso o universo pesquisado fosse mais antigo, o número de patentes classificadas como tecnologia criogênica seria bem maior. A classificação como tecnologia criogênica, quando classificada sozinha, refere-se à destilação do gás natural a temperaturas criogênicas para a separação do nitrogênio. As diferenças básicas entre as patentes são os equipamentos utilizados para essa operação e as condições de operação. Quando classificada junto a outras tecnologias, a tecnologia criogênica não representa a destilação na maioria das patentes, e sim, o resfriamento a temperaturas criogênicas para aumentar a eficiência dos processos acoplados.

A separação por adsorção, segundo maior percentual das patentes, têm sido bastante estudada por apresentar custos intermediários e aplicação bastante ampla. Ela encontra-se ainda em fase de amadurecimento para volumes altos, já sendo comercialmente aplicada para médios e baixos volumes. A principal dificuldade na utilização dessa tecnologia está na escolha de um adsorvente que seja seletivo ao nitrogênio, com uma boa eficiência. Isso constitui um grande desafio, pois as moléculas de nitrogênio e metano possuem tamanhos e áreas de superfícies bastante próximas. Com isso, é possível perceber que a metade das patentes concedidas nessa área está diretamente ligada à preparação dos adsorventes para esse processo. A outra metade das patentes, que foi classificada como processo, ainda pode ser dividida em modificações em equipamentos, para melhoria de processos e otimização das condições de tiragem para que melhor aproveitamento das características do adsorvente.

A separação por membranas encontra-se na fase de crescimento da tecnologia. A maioria das patentes concedidas, cerca de 70%, refere-se à preparação da membrana para aumentar sua seletividade ao nitrogênio. Dentre essas patentes é possível a divisão entre novos materiais e novos modos de preparação da membrana, sendo o último, maioria com 60% das patentes que citam a preparação de membranas.

Ainda há a separação por absorção. Porém, de todos os outros processos, é o menos difundido, com apenas cinco patentes concedidas que citem essa tecnologia. Das cinco patentes encontradas, quatro utilizam o mesmo tipo de solvente (líquidos com complexos de metais de transição), diferindo apenas nas condições de operação da torre de absorção.

#### **3.4.2.2 Estado da corrente de alimentação**

A maioria das patentes concedidas utiliza o gás natural em seu estado gasoso após os tratamentos primários da UPGN. No entanto, há alguns processos para a remoção do nitrogênio após a liquefação do GN em gás natural liquefeito (GNL). Esses processos são interessantes do ponto de vista econômicos, pois todos utilizam o nitrogênio extraído como refrigerante para as torres de liquefação do GN. A figura 3.9 ilustra essa divisão.

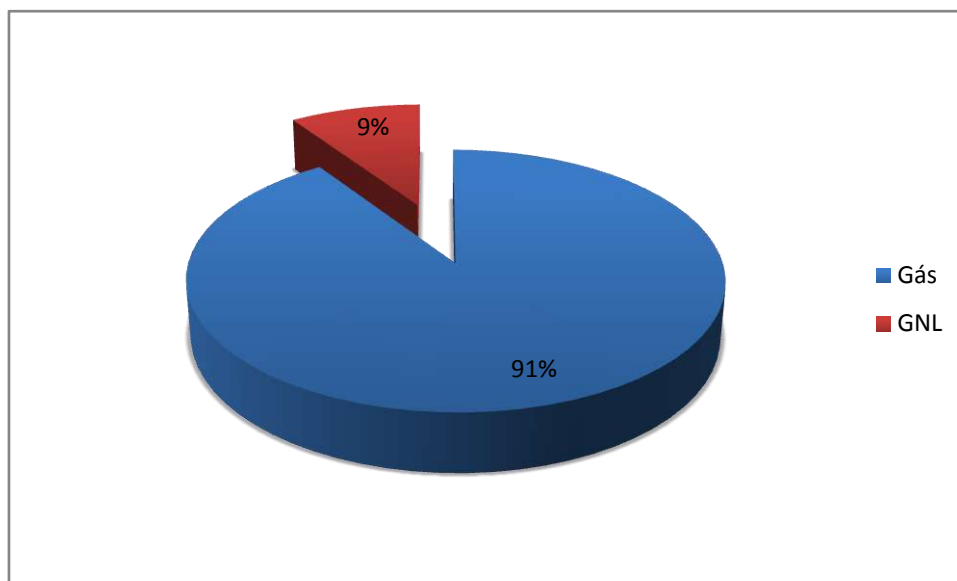


Figura 3.9: Divisão das patentes por corrente de alimentação. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no Espace net.

#### 3.4.2.3 Tipos de patentes

As patentes concedidas ainda podem ser subclassificadas conforme seu objeto de inovação, ou seja, se o objeto da patente refere-se a uma inovação de produto ou processo. No caso analisado, a classificação escolhida foi a divisão entre processo e preparação. Classificou-se em processo toda modificação no fluxograma do processo, na eficiência ou dimensionamento dos equipamentos e/ou nas condições de operação. Em preparação, foram classificadas todas as patentes cujas inovações estavam no material que promove a separação ou em sua metodologia de preparo. Portanto, a própria classificação utilizada coloca todas as patentes de tecnologia criogênica como processo, ao menos que estejam acopladas a outras tecnologias. A Figura 3.10 ilustra a classificação.

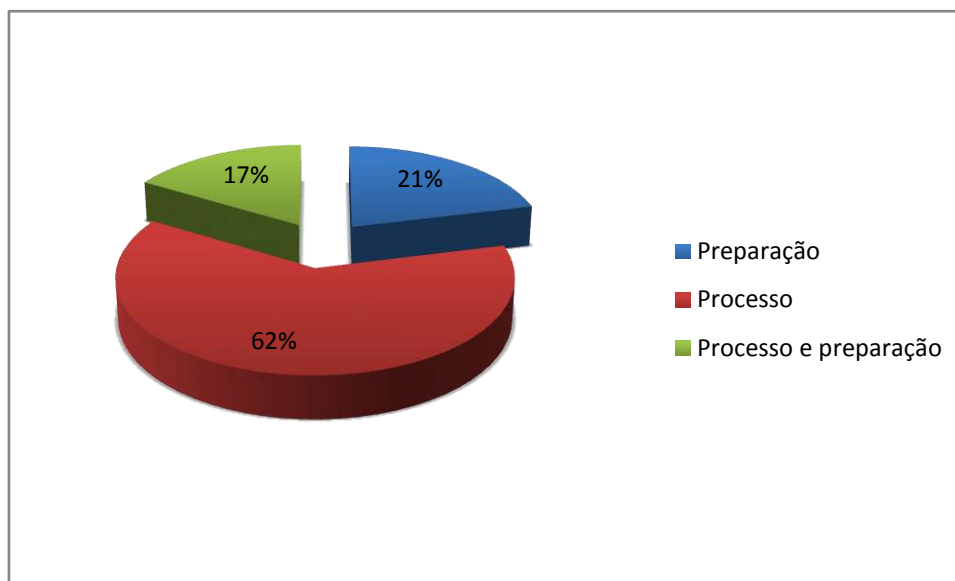


Figura 3.10: Tipos de patentes. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos no *Espacenet*.

### 3.5 Principais conclusões

- ✓ A dificuldade na separação molecular entre o nitrogênio e o metano é comprovada pelos números quando se pesa o número de novos materiais e métodos de preparação destes no sentido de conseguir uma melhor seletividade ao nitrogênio.
- ✓ Apesar da distribuição temporal aleatória representada pela Figura 3.3 do número total de patentes concedidas, é possível verificar ao longo do tempo o crescimento das tecnologias de separação do nitrogênio por adsorção e por membranas.
- ✓ Os Estados Unidos são o país que mais se destacam entre os detentores da tecnologia. A superioridade pode ser vista pelo primeiro lugar entre os países depositantes e por a terra natal de todos os principais inventores.
- ✓ A maioria das pesquisas em relação à remoção do nitrogênio tem sido realizada por empresas com destaque para a Air Products and Chemistry, na área de criogenia, e a Engelhard Co., na área de adsorção.

# Capítulo 4: Mapeamento tecnológico através de artigos científicos

---

Neste capítulo, é apresentada de forma sistemática a metodologia de busca dos artigos científicos, na base de dados *Sciencedirect*, e uma análise geral desses artigos. O detalhamento de cada tecnologia baseado nos artigos selecionados encontra-se no Capítulo 5.

## 4.1 A base de dados *Sciencedirect*

De acordo com o próprio *website* do *Sciencedirect*, ele é um recurso de informação essencial para milhões de pesquisadores, cientistas e estudantes, já que contém mais de um quarto da coleção eletrônica mundial de textos completos científicos, técnicos e médicos.

O *Sciencedirect* faz parte da *Elsevier*, com sede em Amsterdã, na Holanda, uma das companhias mais importantes de fornecimento de informação no mundo. A base de dados tem seguido uma visão de biblioteca digital do futuro, oferecendo um dos sistemas mais avançados de informações científicas, técnicas e médicas na internet.

O *Sciencedirect* é um *website* de acesso livre a todos na internet para a ferramenta de busca simples e acesso aos resumos dos artigos. No entanto, o recurso de busca avançada e o acesso ao conteúdo completo dos artigos só é possível através de uma licença que a UFRJ possui.

## 4.2 A metodologia de busca

As buscas foram realizadas no *website* do *Sciencedirect* disponível no endereço eletrônico [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com). O interesse da busca, assim como no Capítulo 4, eram artigos científicos relacionados ao processo de remoção de nitrogênio do gás natural. Assim, mais uma vez, optou-se por uma busca híbrida que

gerasse o maior número de informações possíveis relacionadas ao processo de interesse.

O único filtro imposto à busca foi o temporal. Foram considerados na análise apenas artigos posteriores a 1990. As palavras de interesse podiam constar no título, resumo ou palavras-chaves. Com isso, foram realizadas duas pesquisas na base de dados com as mesmas palavras-chaves utilizadas para a busca de patentes:

c) Pesquisa 1

Palavras-chaves: Nitrogênio e gás natural

Retorno: 279 patentes

Número de artigos considerados: 43 patentes

d) Pesquisa 2

Palavras-chaves: Nitrogênio e metano e separação

Retorno: 109 patentes

Número de artigos considerados: 42 patentes

Houve um grande retorno de artigos que continham as palavras-chaves, porém não tinham aplicação no processo de remoção de nitrogênio do gás natural. Foram lidos todos os resumos dos artigos retornados na busca para uma seleção prévia para cada pesquisa.

Uma vez realizada a seleção prévia, os dados das duas pesquisas foram cruzados para a eliminação dos artigos coincidentes. Em alguns casos, foram publicados em mais de uma revista ou jornal, no entanto a duplicata foi eliminada para que eles não mascarassem o resultado. Com isso, obteve-se um universo de 69 artigos a serem analisados no mapeamento do estado da arte das pesquisas sobre o processo de remoção de nitrogênio.

### **4.3 Classificação dos artigos científicos**

Cada artigo, do universo dos 69 selecionados, teve seu resumo cuidadosamente analisado de forma a gerar informação para a escolha dos indicadores do estado da arte do processo de remoção de nitrogênio do gás natural.

Foram estabelecidas duas classes de indicadores, seguindo a mesma metodologia da análise de patentes.

a) Indicadores macro: Foram considerados indicadores macro as informações retiradas diretamente da referência bibliográfica de cada artigo.

- Ano de publicação: Foi considerado o ano no qual o artigo foi publicado no volume da revista ou jornal, desconsiderando possíveis atrasos na publicação eletrônica de cada um.
- País de origem: Foram considerados como país de origem os países da instituição dos autores de cada artigo.
- Tipo de instituição: Os artigos foram divididos entre empresas e universidades de acordo com a origem dos autores.
- Periódicos: Os jornais e revistas nos quais os artigos foram publicados.

b) Indicadores micro: Foram considerados os indicadores que surgiram a partir da leitura de cada resumo. Podem ser divididos em:

- Tecnologias disponíveis
- Classificação geral: onde os artigos foram divididos em processo e agente de separação
- Classificação detalhada: onde os assuntos levantados por cada artigo foram classificados.

## **4.4 Análise dos resultados**

### **4.4.1 Análise macro**

#### **4.4.1.1 Série temporal**

Foi observada uma baixa produção anual de artigos, porém constante na maioria dos anos. Na Figura 4.1, é possível notar, também, um aumento na produção de artigos nos últimos quatro anos. Vale salientar que os dados referentes ao ano de 2008 são dos meses de janeiro a agosto.



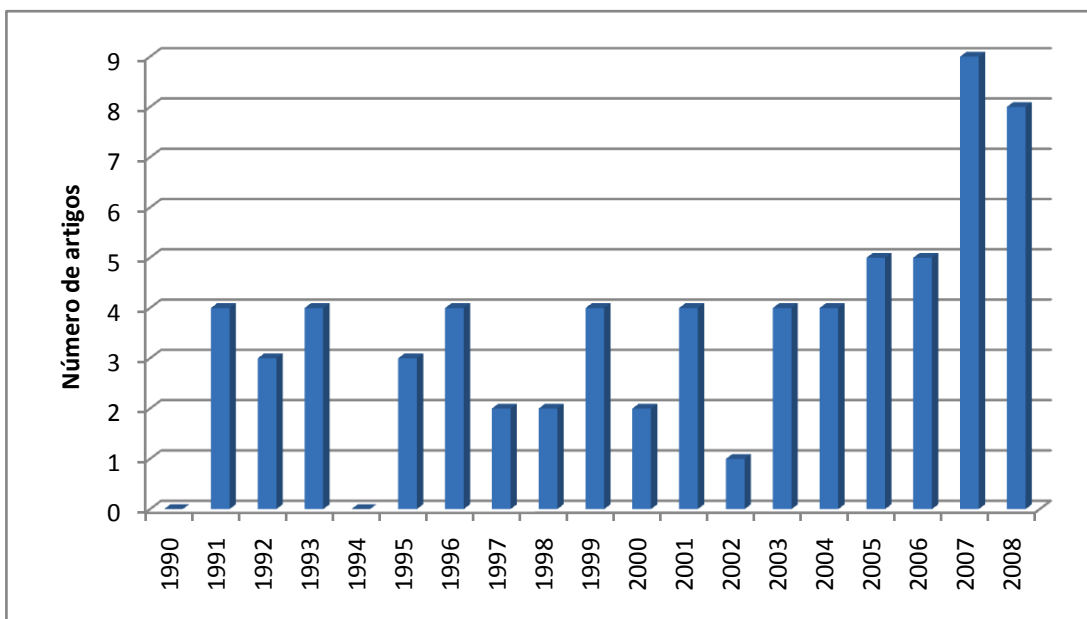


Figura 4.1: Evolução do número de artigos ao longo dos anos. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Scencedirect*.

Esses últimos anos foram caracterizados pelo crescimento do interesse no assunto por países que, até então, não possuíam artigos como Brasil, Índia, Portugal, entre outros.

#### 4.4.1.2 Países de origem

Foram relacionados 22 países diferentes, no qual se destacaram nove como os principais devido à quantidade de artigos publicados. Como pode ser visualizado na Figura 4.2, os países de origem de desenvolvimento das pesquisas que mais se destacaram foram os Estados Unidos com supremacia absoluta, seguido pela Alemanha, Espanha e Reino Unido. A classificação “outros” na figura reúne os países que não possuíam um número maior do que três artigos publicados.

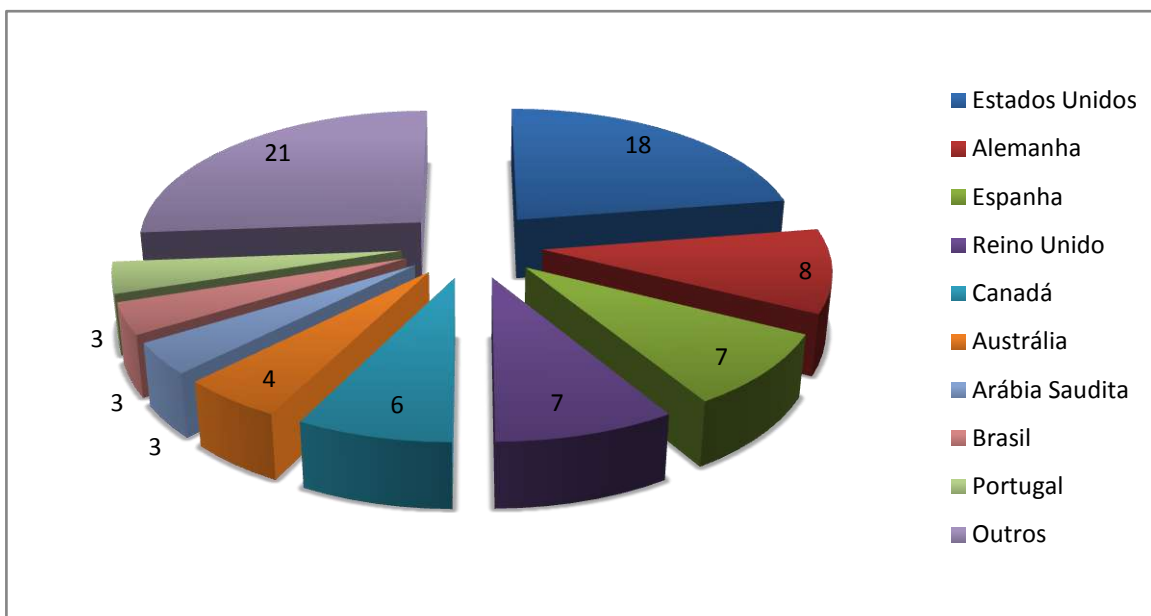


Figura 4.2: Número de artigos por país de origem. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect*.

O volume de artigos publicado pelos Estados Unidos demonstra a superioridade americana nas pesquisas para a remoção de nitrogênio do GN, já que é de sumo interesse da indústria petroquímica americana esse processo, conforme exposto no Capítulo 3.

É importante notar que o somatório do número de artigos apresentado na Figura 4.2 é maior do que o número de artigos pesquisados. Isto porque há alguns artigos que foram realizados em parcerias entre países. Todas as parcerias entre países registradas aconteceram em artigos cujos autores eram de universidades. Os Estados Unidos e a Alemanha são os países que mais possuem parcerias com outros países. Dos três artigos publicados por autores de instituições brasileiras, dois foram através de parcerias com países europeus.

#### 4.4.1.3 Tipo de instituição

Outro indicador importante para o mapeamento tecnológico é a origem da instituição ao qual o autor do artigo pertence. Esse indicador demonstra se a produção de artigos está em empresas ou em universidades. A Figura 4.3 demonstra essa divisão e representa também as parcerias entre autores que trabalham em empresas e pesquisadores.

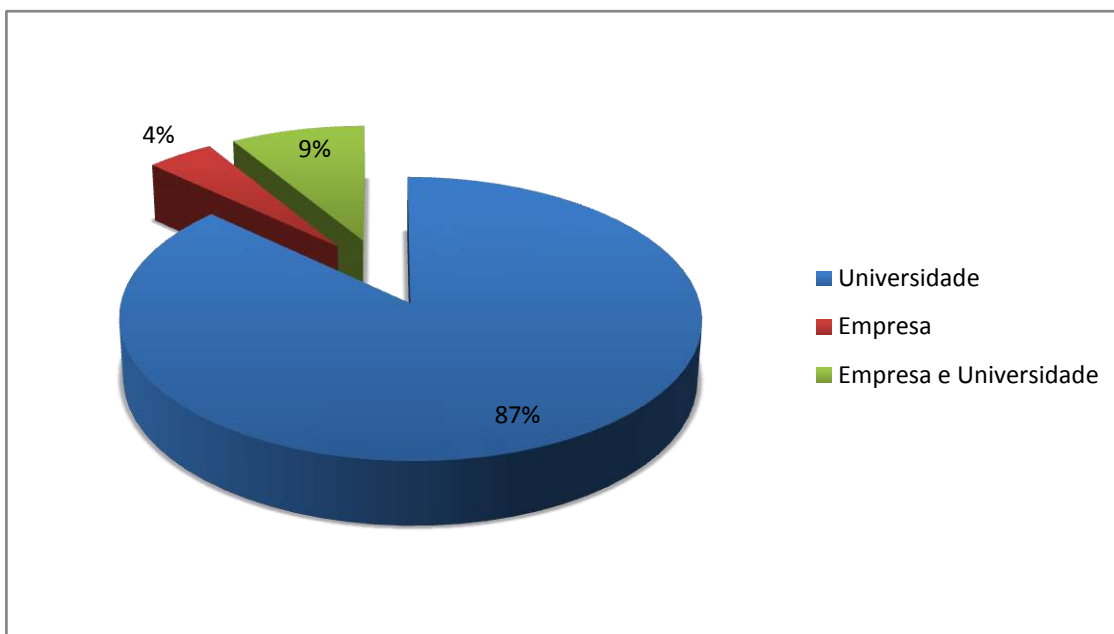


Figura 4.3: Divisão por tipo de instituição. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Scienccdirect*.

Pelo gráfico seria possível a conclusão que a maior parte das pesquisas na área de separação entre o nitrogênio e o metano está em universidades. No entanto, esse dado entra em choque com o apresentado no Capítulo 3, que mostrou que a maior parte das patentes concedidas tem como depositantes empresas. Isso acontece pela diferença no conteúdo entre patentes e artigos científicos. Conforme será apresentado nos próximos itens, a maior parte das pesquisas no meio acadêmico está voltada para a dificuldade de separação entre as moléculas de nitrogênio e metano, porém sem muitos resultados expressivos que possam ser utilizados industrialmente e, portanto, não se tornam patentes. São publicadas como artigos por serem de grande valor para as pesquisas nessa área, mas ainda não terem aplicação direta.

#### 4.4.1.4 Periódicos

O indicador de periódicos é importante no mapeamento tecnológico para apontar os jornais e revistas de referência na área de publicação de artigos, mostrado na Figura 4.4.

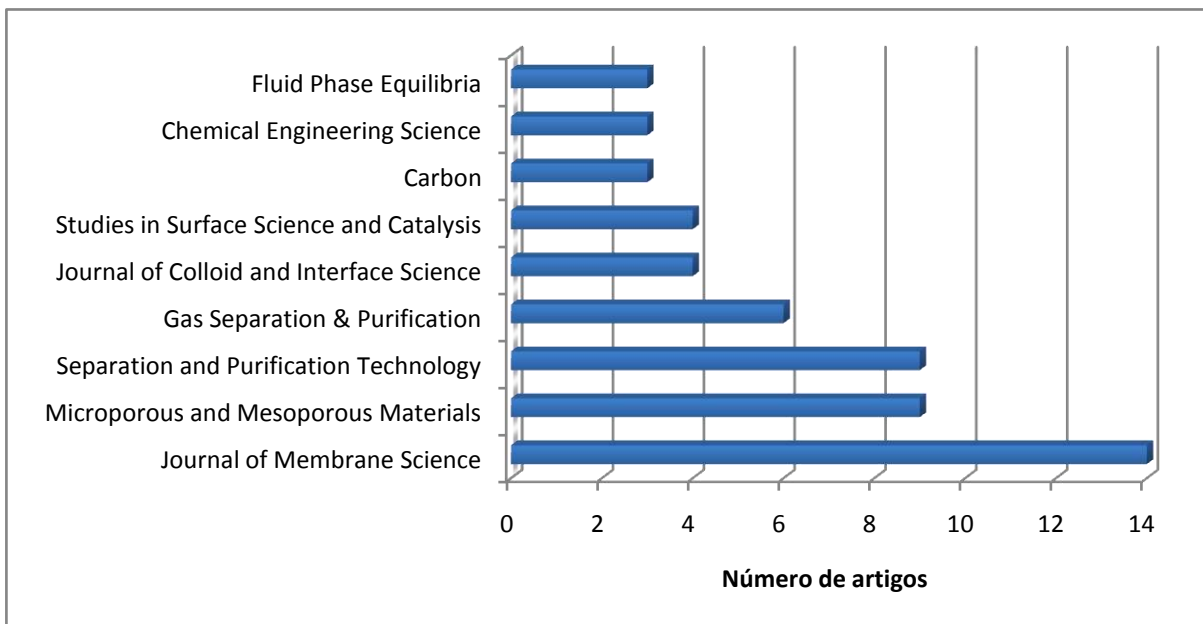


Figura 4.4: Produção de artigos pelos principais periódicos. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect*.

Maior destaque para três periódicos:

- *Journal of membrane science* pode ser considerado referência nos estudos com membranas, por reunir 78% dos artigos nessa área;
- *Microporous and Mesoporous Materials* pode ser considerado referência na área de agentes de separação para adsorção;
- *Separation and Purification technology* pode ser considerado referência na área adsorção com o enfoque do processo, além do agente de separação.

#### 4.4.2 Análise micro

A análise detalhada dos resumos dos artigos pode ser ainda dividida em vários indicadores, no entanto esses indicadores não serão subdivididos em tópicos e serão apresentados, em conjunto ao longo do texto, para facilitar a compreensão.

A primeira análise lógica a se fazer nos dados é a divisão por tecnologias de separação. Aqui, ao contrário do Capítulo 3, as tecnologias de adsorção e separação por membranas são a maioria dos artigos. Isso já era esperado por serem tecnologias ainda em amadurecimento tecnológico, principalmente para grandes volumes industriais e, então, é de grande interesse acadêmico. A Figura 4.5 ilustra a divisão dos artigos pelas tecnologias utilizadas pela separação.

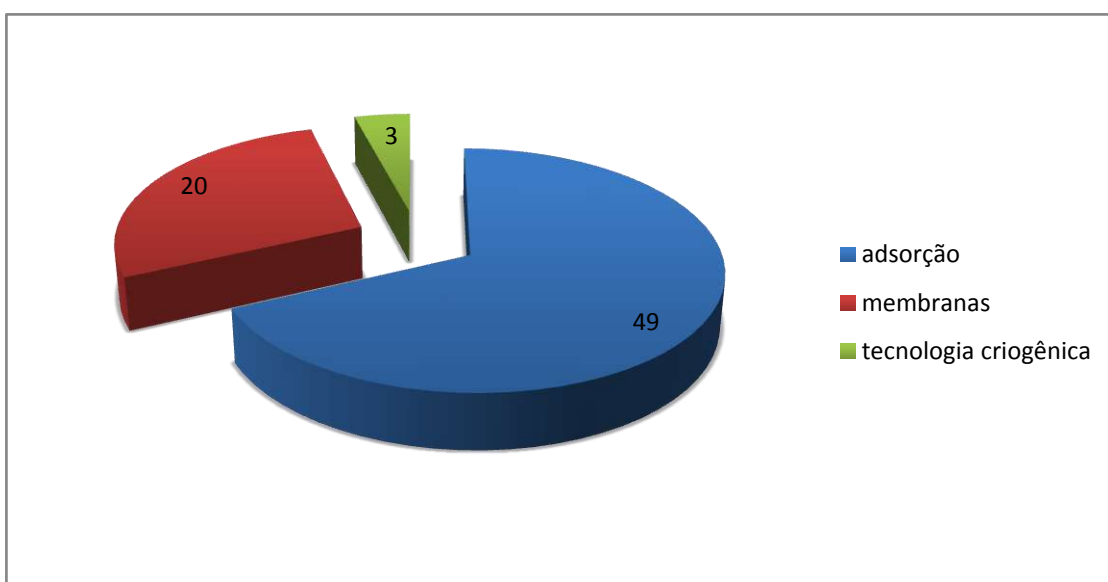


Figura 4.5: Divisão dos artigos entre as tecnologias disponíveis. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Scienccdirect*.

No período de tempo analisado, não foram encontrados artigos que utilizassem a absorção como tecnologia para a separação entre o nitrogênio e o gás natural, conforme encontrado na análise de patentes. Essa tecnologia é citada em alguns artigos, porém para a separação de outros gases que não o nitrogênio do gás natural.

A consequência do maior interesse acadêmico nas tecnologias como adsorção e membranas pode ser analisada a partir de outro indicador do mapeamento tecnológico. A Figura 4.6 mostra a divisão dos artigos entre processo e agente de separação.

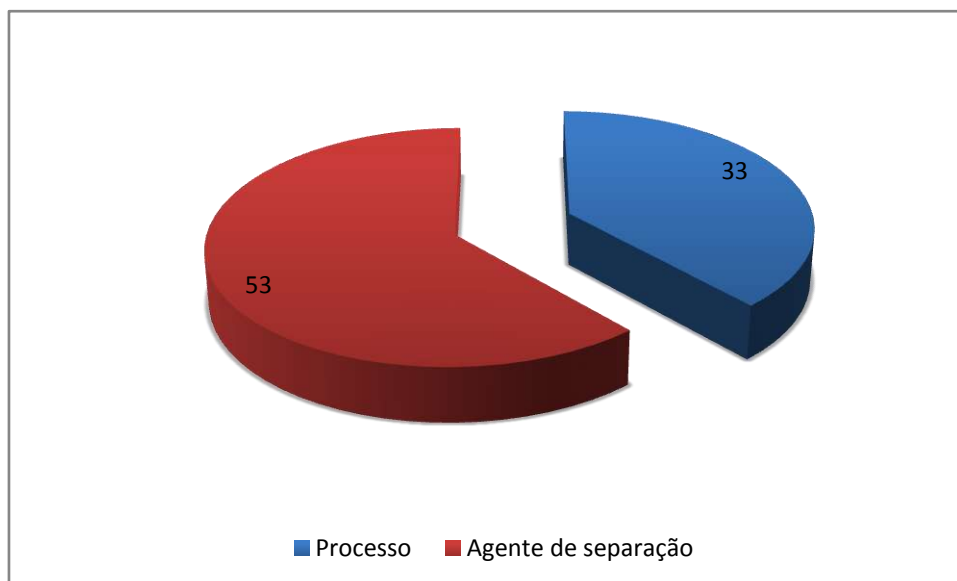


Gráfico 4.6: Divisão dos artigos entre processo e agente de separação. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect*.

O agente de separação só é utilizado nas tecnologias de adsorção e separação por membranas, portanto esses artigos estão concentrados nessas tecnologias. Dessa divisão, ilustrada na Figura 4.6, é possível inferir que os esforços encontram-se no sentido de achar um agente de separação adequado. Isso porque, até hoje, não é comprovada a existência de um agente de separação que consiga ter uma boa seletividade ao nitrogênio em relação ao metano. Apesar dos inúmeros agentes pesquisados, a seletividade ao nitrogênio é baixa, o que significa que a separação entre as moléculas não conseguiria uma boa eficiência, fazendo com que o metano, que é a molécula de interesse econômico, fosse perdido junto à corrente de nitrogênio.

Esse grande interesse no agente separação decorre do fato de viabilizar uma tecnologia que seja substituta a tecnologia criogênica, pois essa utiliza grandes equipamentos, grande quantidade de energia e fornece alto risco para o meio ambiente, principalmente em casos de acidentes. Com isso, a substituição por um processo como a adsorção e a separação por membranas que trabalham sob condições mais brandas faz-se necessário e de grande interesse industrial.

Nessa etapa, pode-se introduzir outro indicador utilizado no mapeamento tecnológico: a divisão dos artigos por assuntos tratados, conforme a Figura 4.7. É necessário ressaltar que a figura apresenta valores absolutos do número de artigos nos quais o assunto é citado. Como a maioria dos artigos trata de mais de um assunto

do interesse dessa monografia, o somatório dos valores apresentados supera o universo dos artigos selecionados.

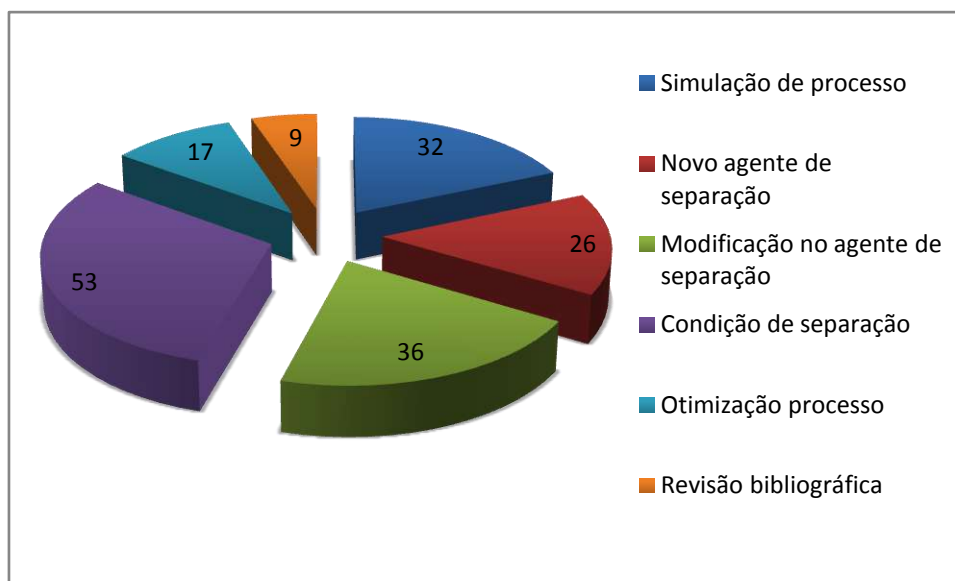


Figura 4.7: Divisão dos artigos entre assuntos abordados. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Scencedirect*.

Para a compreensão da Figura 4.7 e do indicador “divisão por assunto” é preciso o conhecimento de cada divisão realizada. Foram classificados como “simulação de processo” todos os artigos que apresentavam a simulação teórica de um novo fluxograma de processo ou de um fluxograma básico, utilizando diferentes agentes de separação. Também foram incluídos os artigos que realizaram, em escala experimental, a separação entre o metano e o nitrogênio. Como “novo agente de separação” foram classificados todos os artigos que apresentassem descobertas de agentes de separação. Para a classificação “modificação no agente de separação” foram agrupados os artigos que modificavam o modo de preparo do agente de separação, de modo a melhorar alguma característica do agente, bem como os artigos que modificaram a estrutura molecular do agente adicionando cátions ou outros elementos, de forma a melhorar a seletividade ao nitrogênio. Na classificação “condições de separação” foram agrupados os artigos que possuíam estudos sobre a condição de separação ideal entre nitrogênio e metano. Como “otimização de processo” foram agrupados os artigos que estudassem modificação no dimensionamento dos equipamentos, modificação no fluxograma do processo e modificações dos tempos de ciclos.

A categoria que apresenta maior número de artigos é a categoria de “condições de separação”. Isso acontece, pois, a maioria dos artigos que relatam descobertas de novos agentes de separação, ou tentativa de modificação dos mesmos, faz estudos sobre a condição ótima de separação. As pesquisas dessas condições de operação têm, na maioria das vezes, apontado na direção de temperaturas baixas e pressões mais altas para aumentar a seletividade do nitrogênio para quase todos os agentes de separação citados. Além desse fato, os artigos que estudam a criogenia também se preocupam em pesquisar o processo em diferentes faixas de temperatura e pressão.

A segunda categoria de destaque é de “modificações no agente de separação”, seguida pela categoria de “novos agentes de separação”. Os principais destaques dessas categorias são:

a) Processo de adsorção

- As peneiras moleculares de diversas origens são objeto principal de pesquisa de 33% dos artigos. Entre elas, destacam-se as feitas de carbono e as de silicatos.
- 23% dos artigos citam diferentes tipos de zeólitas como agente de separação.
- Entre os artigos que citam zeólitas, cerca de 40% concentram as pesquisas em uma zeólita natural conhecida como clinoptilolite. Também são reportados possíveis modificações que possam ser feitas em sua superfície de adsorção, principalmente a adição de cátions para o aumento da seletividade ao nitrogênio.
- Outro adsorvente bastante estudado é o carbono ativado e suas variações, que é objeto de cerca de 18% dos artigos estudados.
- Ainda são citados como objeto de estudos os adsorventes comerciais ZSM-5 e ETS-4, ambos fabricados pela Engelhard Co, que já foi citada nessa monografia no Capítulo 3, como a empresa que mais investe na inovação na área de separação por adsorção, de acordo com o indicador de patentes.



#### b) Separação por membranas

- A maioria dos artigos classificados como “tecnologia de membranas” que falam sobre o tipo de membrana utiliza matriz polimérica para a separação entre os gases.
- Dentre esses artigos, o destaque está nas membranas fabricadas com poliamidas.
- 65% dos artigos tratam de alguma modificação da matriz polimérica por adição de outros compostos adsorventes na tentativa de aumentar a permeabilidade das membranas.
- 30% dos artigos tratam a síntese de novos materiais para as matrizes poliméricas.

A categoria de “simulação de processo” é basicamente composta por simulação de processos de adsorção. Dentre os processos simulados, é possível distinguir três processos sugeridos, que se diferenciam pela condição de operação. A Figura 4.8 mostra a divisão dos artigos de adsorção que estão agrupados como processo.

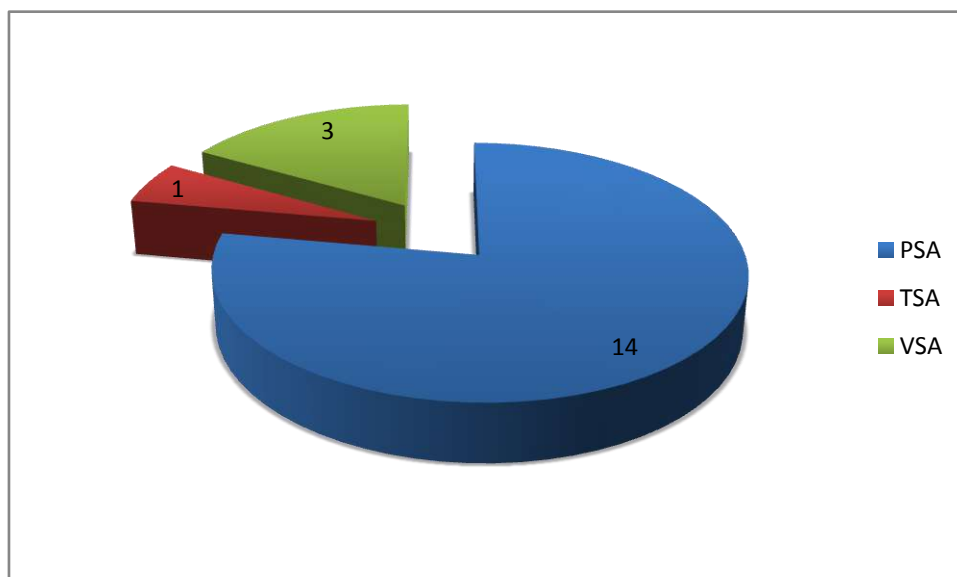


Figura 4.8: Divisão por processo de adsorção. Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Sciencedirect*

Essa divisão é importante ser citada, apesar desses processos não constituírem a maioria das pesquisas. A diferença entre os processos é, normalmente, a propriedade que varia ao longo do processo para que os ciclos de adsorção/desorção possam ser cumpridos. Para o processo PSA (*pressure swing adsorption*), a diferença de pressão é o agente que torna possível a recuperação do gás adsorvido. Esse processo constitui a maioria dos artigos estudados, porque é o de mais fácil implantação industrial, mais econômico e o de mais fácil controle. Os processos TSA (*temperature swing adsorption*) consistem na recuperação do adsorvente através do calor. Não é muito usado na indústria, por serem ciclos mais demorados e dispendiosos em energia para o estabelecimento da temperatura. O VSA (*vacuum swing adsorption*), citado em apenas um dos artigos, consiste na confecção de vácuo no vaso de adsorção para facilitar a adsorção. Vale ressaltar que esses processos dependem fortemente do agente de separação utilizado.

#### 4.5 Principais conclusões da análise dos artigos

- ✓ O aumento do número de artigos publicados nos últimos anos confirma a atenção que a separação entre o nitrogênio e o metano tem recebido da comunidade científica.
- ✓ Os Estados Unidos são o país que mais se destacam nessa tecnologia devido ao grande interesse americano no aproveitamento de suas reservas contaminadas com nitrogênio.
- ✓ Apesar da remoção do nitrogênio do gás natural produzido no campo de Urucu vir sendo considerado com ponto importante para o Brasil conseguir atingir a auto-suficiência em relação ao gás natural, é muito baixa a participação de pesquisadores brasileiros na publicação de artigos.
- ✓ O grande número de artigos relacionados ao agente de separação, com poucos resultados promissores, confirma a dificuldade de separação do nitrogênio do gás natural.
- ✓ O número de artigos publicados sobre os processos de adsorção demonstra que essa é a tecnologia de maior interesse entre os pesquisadores. O motivo desse grande interesse é a maior versatilidade e flexibilidade industrial dos

processos que utilizam adsorção bem como o menor custo por utilizar pressões médias (quando comparado a criogenia).

## Capítulo 5: Tecnologias para a remoção de nitrogênio do gás natural

---

A remoção do nitrogênio do gás natural cresceu na última década. Aumentos de capacidade, maior flexibilidade nas instalações, adaptações de ciclos com integração energética e novos agentes de separação forneceram algumas alternativas aos produtores de GN. Além disso, a necessidade de adequação de sua produção a especificação do mercado e aumento o valor agregado do seu GN com o aumento do seu poder calorífico, justificam a remoção de  $N_2$  do GN.

O grande desafio na remoção do nitrogênio é a semelhança de tamanhos entre as moléculas do metano (principal constituinte do GN) e do  $N_2$ . Esses diâmetros são, respectivamente, 3,8 e 3,6 angstroms. Além disso, ambas as moléculas têm área de Van der Waals bastante parecida e concorrem para os mesmos sítios ativos do adsorvente.

As tecnologias que serão apresentadas nessa monografia foram selecionadas após o mapeamento tecnológico. Elas compreendem quatro processos de separação: membranas, adsorção, absorção e processo criogênico. Nos processos envolvendo membranas, adsorção e absorção, o princípio básico de separação é o transporte de massa. Na criogenia, a separação baseia-se a liquefação de um dos componentes a temperaturas criogênicas.

O presente capítulo apresenta o estado da arte de cada tecnologia escolhidas após o mapeamento tecnológico do processo de remoção de nitrogênio do gás natural. No final do capítulo, será proposto um fluxograma de processo baseado nos dados apresentados.

## 5.1 O processo criogênico

O método de separação a baixas temperaturas (temperaturas criogênicas) é a tecnologia existente mais sólida para a separação do nitrogênio. Processos a baixas temperaturas são usados na remoção de hélio do GN, nas plantas de liquefação do GN e na separação do ar produzindo oxigênio e nitrogênio.

O nitrogênio é removido por destilação a temperaturas criogênicas, empregando o princípio de resfriamento de Joule-Thomson. A mistura de gases deve passar por três processos básicos: a remoção de contaminantes, a compressão e a destilação. Vários ciclos de remoção de nitrogênio do gás natural foram propostos, porém todos são variações da tecnologia de separação criogênica do ar.

O processo criogênico básico consiste na compressão do GN rico em  $N_2$  a cerca de 600psia e, então, da refrigeração e liquefação do gás por série de trocadores de calor, o gás de entrada é fracionado.

A maioria dos ciclos contempla uma redução de pressão do gás de alimentação para a faixa de 200-400psia de forma a buscar condições de fracionamento mais favoráveis, assegurar o resfriamento Joule-Thomson para estabilizar diferenças de temperatura satisfatórias para a troca de calor e promover o ciclo de regeneração do ciclo de resfriamento.

A mistura resfriada é introduzida no fundo da coluna de fracionamento. Como o nitrogênio é o componente mais volátil, o vapor é enriquecido em nitrogênio à medida que sobe na coluna sendo o produto de topo da coluna. Uma refrigeração a temperaturas ainda mais baixas é requerida para a condensação do nitrogênio de refluxo, necessário ao fracionamento, e na coluna.

As plantas de separação criogênicas necessitam de uma fonte de refrigeração. Esta fonte é que mantém as temperaturas criogênicas do sistema. A quantidade de refrigeração necessária é determinada pela troca de calor com o ambiente, perdas de refrigeração no terminal quente da “cold box” (uma vez que os produtos gasosos que saem da planta estão a uma temperatura menor que o ar), perda de refrigeração na condensação de água nos trocadores de calor e liquefação de produtos. A fonte de refrigeração a ser usada depende do ciclo e capacidade da planta, mas normalmente são líquidos resfriados como o próprio nitrogênio ou usando turbinas de expansão.

### 5.1.1 A remoção de contaminantes

A presença de contaminantes no gás a ser processado deve ser uma grande preocupação para o projeto de engenharia. A remoção do nitrogênio a temperaturas criogênicas pode acarretar no congelamento de alguns componentes criando dificuldades de escoamento e diminuindo a eficiência do processo.

A água é um exemplo de componente que deve ser totalmente removido. Este processo é geralmente feito com peneiras moleculares. O dióxido de carbono é removido, normalmente, com uma solução de aminas para níveis na faixa de 10-100ppm, assim como H<sub>2</sub>S e o mercúrio, quando existentes. Os hidrocarbonetos de maiores pesos moleculares também devem ser removidos antes do ciclo de refrigeração.

Com isso, a unidade de remoção do nitrogênio deve ser complementar à planta de processamento de GN já existente, onde já ocorre a remoção de contaminantes, refrigeração, separação das frações de hidrocarbonetos mais pesadas e a estabilização do GN. Essa integração conduz a um menor custo fixo. No entanto uma integração energética dos sistemas é necessária para a redução dos gastos com energia. A Figura 5.1 exemplifica os processos de pré-tratamento do GN, antes da chegada a unidade de remoção de nitrogênio.

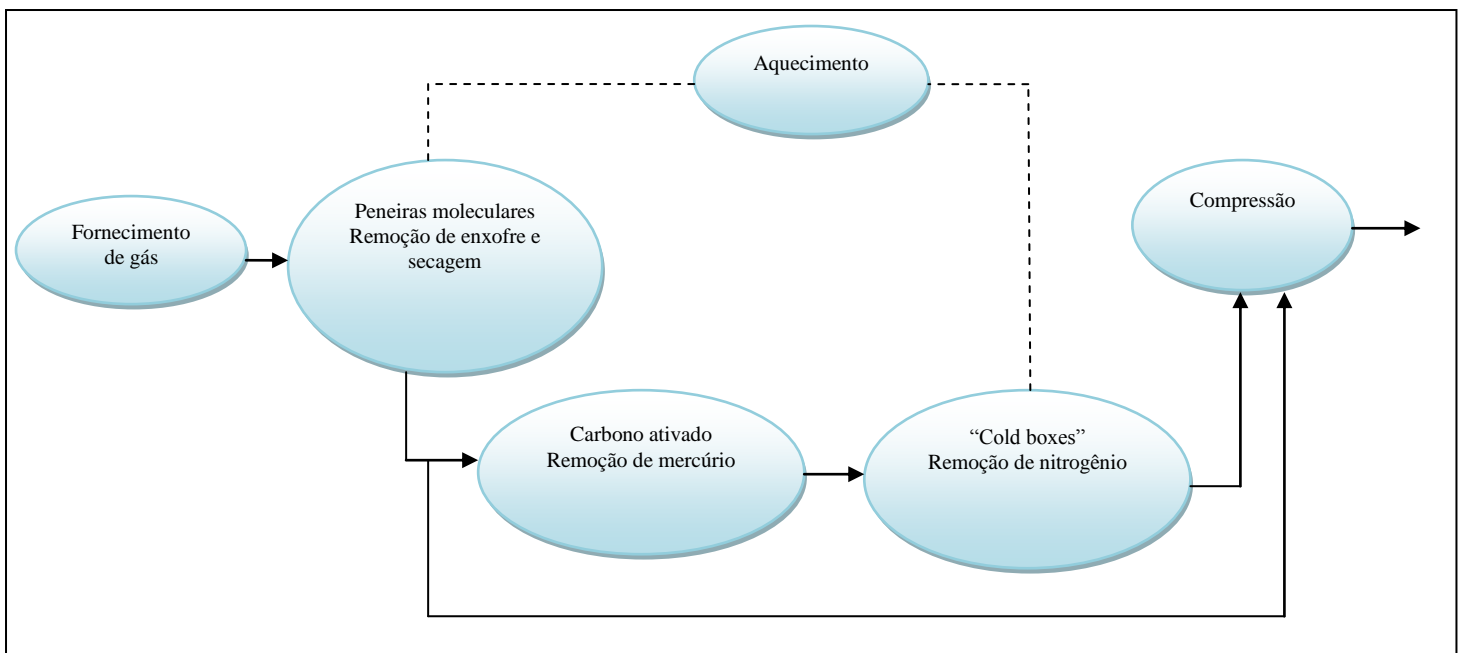


Figura 5.1: Planta de tratamento de GN. Baía de Connahs Quay. Fonte: Healy et al. (1999)

### 5.1.2 Inovações no processo convencional de criogenia

Conforme mencionado, a maioria dos processos patenteados é derivada do processo básico de separação criogênica do ar. No entanto, durante o mapeamento tecnológico, algumas modificações de processos mereceram destaque.

Em Healy et al. (1999) foi demonstrada a aplicação industrial de uma série de colunas de destilação a temperaturas criogênicas que vêm sendo usadas nos EUA, no Leste Europeu e no Reino Unido. Esse processo é, inclusive, mais tolerante a presença de CO<sub>2</sub> do que os sistemas menos sofisticados. É possível obter níveis de nitrogênio menores do que 5%, para gases de entradas com até 11% de nitrogênio em volume.

O processo, que consiste em um sistema duplo de colunas de destilação com uma coluna de pré-separação, diminui o consumo de energia, tem uma configuração simples de compressores e uma tolerância maior aos níveis de CO<sub>2</sub>. O dimensionamento e a configuração dos trocadores de calor, colunas, separadores e tubulações foi feito após avaliação da opção mais econômica. Por exemplo, a corrente de nitrogênio aquecida descartada na unidade criogênica é usada para regenerar as peneiras moleculares de remoção de água e compostos de enxofre, conforme ilustrado na Figura 5.1.

O processo criogênico é baseado em duas grandes separações. Na pré-separação, o gás de entrada é separado em duas correntes, uma rica em metano e outra enriquecida em nitrogênio, que passará no sistema duplo de colunas. A pré-separação permite uma recuperação de cerca de 50% do metano em uma temperatura de operação relativamente alta (-100°C). Isso reduz o trabalho de separação, minimizando os custos de operação e aumentando a tolerância a CO<sub>2</sub>. A etapa de pré-separação reduz o tamanho das colunas e dos trocadores de calor para o sistema de separação dupla (*cold Box*). A Figura 5.2 esquematiza essa unidade.

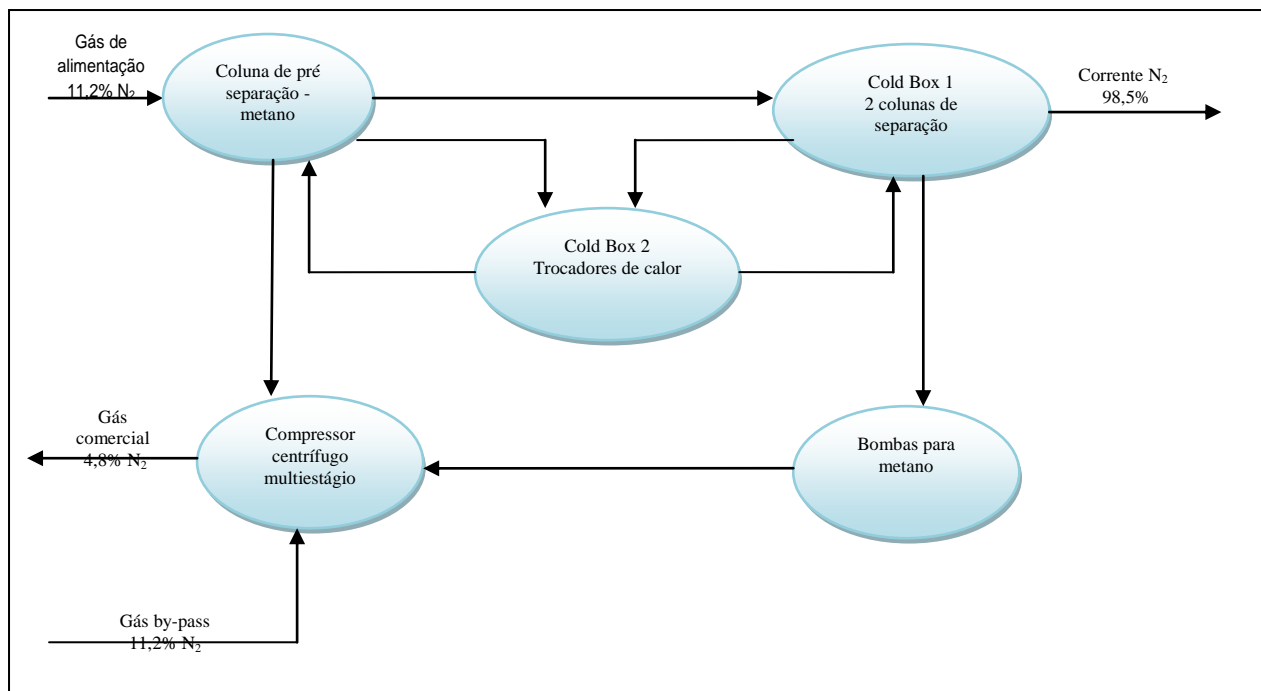


Figura 5.2: Esquema da unidade de rejeição de nitrogênio. Fonte: Healey et al. (1999)

Em temperaturas mais baixas, o gás, enriquecido em nitrogênio, é separado no sistema duplo de coluna a  $-185^{\circ}\text{C}$  em uma corrente com menos de 1,5mol% de metano e uma corrente rica em metano, a baixa pressão. Esse gás é bombeado a 10bar e, então, passa a distribuição. Um condensador de refluxo comum (*metane rebolier/nitrogen reflux*) une as duas colunas operando a 25bar e 1,5bar, respectivamente. Nesse condensador ainda há a separação de hélio que, apesar de não ser viável economicamente para a venda, deve ser removido para prevenir congelamentos no sistema duplo de colunas. (Healy et al., 1999).

A quantidade de colunas necessárias à separação do nitrogênio, aliada ao sistema de refluxo, é objeto de estudo de diversas patentes. A patente CA1.276.541 apresenta o impressionante resultado de reduzir a 2% em volume o percentual de nitrogênio para um gás de entrada com 50% em volume. Esse resultado foi obtido com apenas uma coluna de destilação com dois condensadores de tamanhos intermediários, um ciclo de aquecimento fechado com *reboilers* e refluxos parciais pela coluna. A corrente de nitrogênio de saída com apenas 0,5% de gás natural ainda possui pressão suficiente para ser re-circulada ou reinjetada no poço de gás ou petróleo. A Figura 5.3 representa o fluxograma desse processo. Nela é possível destacar os principais equipamentos. O principal trocador de calor responsável pela alimentação do separador gás/líquido (4) é o número 2. A coluna de destilação está representada pelo número 19. Os condensadores estão representados pelos números 37 e 48. O número 25 representa o reboiler e os números 26, 27 e 28 o sistema de compressores, responsáveis pelo ciclo de aquecimento fechado e pressurizado.

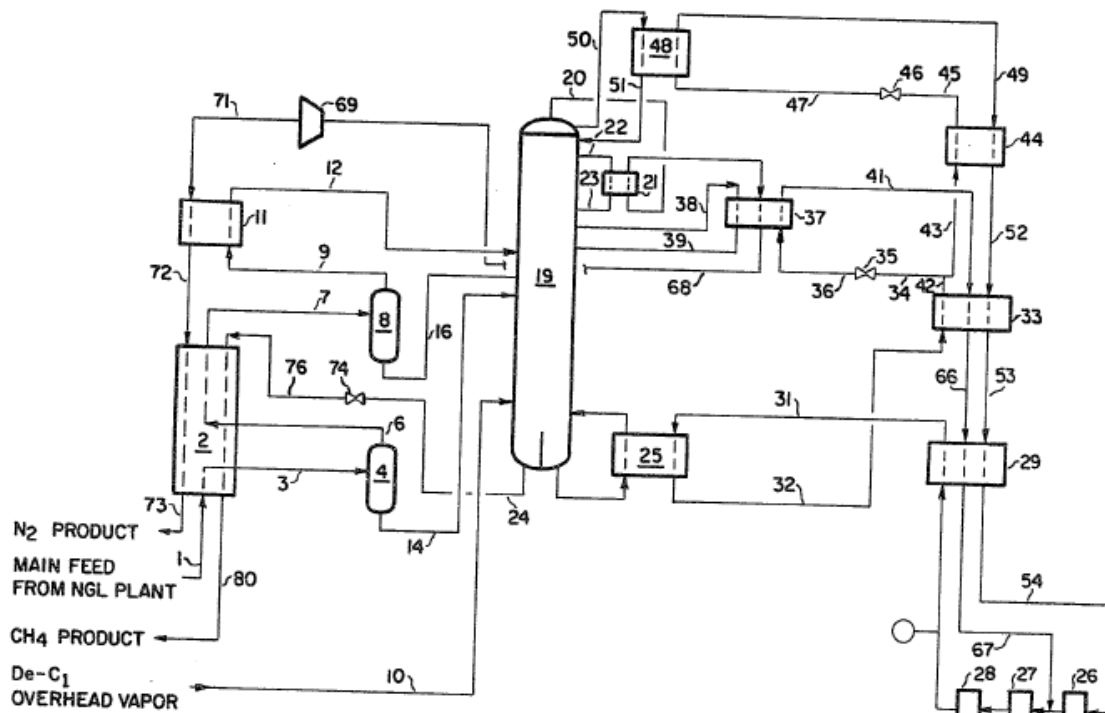


Figura 5.3: Fluxograma de um processo criogênico. Fonte: Patente CA1.276.541

Os outros equipamentos e correntes importantes representados no processo, na ordem em que aparecem, são: 1) corrente de alimentação principal da linha, 10) corrente de alimentação secundária sem metano, 3) corrente de alimentação após resfriamento, 4) separador gás-líquido, 6) corrente de vapor, 7) corrente de vapor resfriada em (2), 8) separador gás-líquido, 9) corrente de vapor, 11) trocador de calor, 12) corrente de vapor resfriada, 14) corrente de líquido do separador (4), 16) corrente de líquido do separador (8), 19) coluna de destilação, 20) corrente do produto de topo, 24) corrente de hidrocarbonetos mais pesados e gás natural liquefeito, 25) reboiler, 31) corrente quente do reboiler (25), 26, 27 e 28) compressores, 29, 23, 33, 37, 44 e 48) trocadores de calor.

A patente CA2.043.639 também utiliza apenas uma coluna de separação. No entanto utiliza sucessivas condensações parciais de nitrogênio para obter uma maior qualidade no refluxo de nitrogênio. Outra inovação da patente é a introdução do nitrogênio na coluna de separação por cascata. Isso permite manter a boa recuperação de metano, mesmo em correntes de alimentação que ainda possuam hélio ou outro componente de baixo ponto de ebulição. No entanto, a eficiência dessa coluna é menor do que a apresentada na patente CA1.276.541. A corrente de topo possui ainda cerca de 4% de metano.



Os resultados das patentes apresentadas e presentes em outros estudos demonstram a importância do sistema de refluxo nas colunas de separação para a pureza do nitrogênio do produto de topo e, com isso, as menores perdas de metano. Rach, 2007 mostra que empresas como BCCK's Engineering Inc. conseguiram se destacar no mercado com a criação de adaptações para os sistemas de refluxos em colunas já existentes, ou para novos processos.

A remoção criogênica do nitrogênio pode ser feita também em alguma parte do ciclo de liquefação do GN. A presença do nitrogênio em elevadas concentrações no ciclo de liquefação do metano pode aumentar a necessidade de resfriamento e resultar em vários problemas operacionais. Uma metodologia de remoção desse nitrogênio é a utilização de flash na corrente pressurizada de gás natural liquefeito. O gás que resulta desse processo pode ser utilizado como combustível para movimentar turbinas e compressores na própria unidade industrial.

### **5.1.3 Avaliação econômica**

A técnica criogênica requer, normalmente, grandes custos de implantação e operação devido ao enorme gasto de energia tanto nos sistemas de compressão e descompressão característicos dos processos de resfriamento. Além disso, os custos aumentam devido à necessidade de purificação do gás de entrada, de acordo com o citado anteriormente.

Outro grande problema dos sistemas criogênicos é a falta de flexibilidade da planta com a mudança da composição do gás, ao longo do tempo de vida útil na reserva de gás. Cada mudança de composição necessitaria de um novo redimensionamento da planta, para que os níveis de recuperação de metano se mantivessem.

O volume previsto para o processamento em uma unidade de remoção de nitrogênio influencia diretamente no processo decisório da viabilidade da instalação de uma unidade criogênica. Isso porque os custos de implantação são altos. No entanto, por ser uma economia de escala, grandes volumes têm vantagens no projeto. Para a viabilidade do projeto é necessário, também, a um longo período de amortização da dívida, pois o retorno do capital investido não é rápido.

## **5.2 O processo de adsorção**

A adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida. Esta propriedade tem sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. (Nóbrega, 2001)

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente, como mostrado na Figura 5.4.

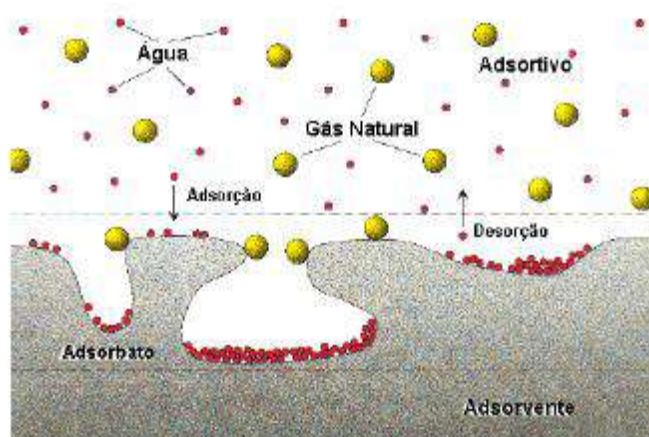


Figura 5.4: Nomenclatura da adsorção. Fonte: Nóbrega, 2001.

A interação entre o soluto e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção, a adsorção física e a adsorção química. Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de van der Waals, sendo um processo reversível que pode ocorrer com mais de uma camada de adsorbato. A adsorção química resulta de uma interação mais intensa entre o adsorvente e o adsorbato. Nela ocorre uma significativa transferência de elétrons, equivalente a da formação de uma ligação química entre o adsorbato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são monocamada.

O ponto chave dessa tecnologia é encontrar um adsorvente que seja seletivo ao nitrogênio, possibilitando a separação efetiva entre as moléculas de metano e nitrogênio. Para isso o adsorvente deve ser capaz de “enxergar” as diferenças

mínimas de tamanho entra as moléculas que possuem diâmetros moleculares muito parecidos. Além disso, o adsorvente deve ter uma grande área superficial para apresentar grande capacidade de adsorção.

### 5.2.1 Processos industriais

O processo mais conhecido mundialmente para a adsorção é o PSA (*pressure swing adsorption*). É um processo adiabático, usado para a remoção de impurezas de gases, que consiste em um leito fixo de adsorvente em um vaso de alta pressão.

O processo PSA pode ser basear em diferenças de afinidades entre os componentes da mistura e o adsorvente (separação por equilíbrio) ou por diferenças de difusividade no adsorvente (separação cinética) controlado pela diferença de coeficiente de difusão efetiva. Como a molécula de nitrogênio é ligeiramente menor do que a molécula do metano, e está em menor quantidade, os processos utilizam a seletividade difusional para a separação. Apesar de aparentemente simples, a técnica torna-se complicada devido aos baixos valores dos coeficientes de difusão e da concorrência da adsorção de ambas as moléculas. A escolha do adsorvente é crucial para que o processo tenha algum sucesso.

A separação pode ser conduzida a temperatura ambiente. A adsorção não deve ser muito forte para possibilitar a regeneração do adsorventes a temperaturas próximas da ambiente. A regeneração do adsorvente é acompanhada de um ciclo de despressurização, seguido da purga a baixa pressão do componente adsorvido. Para obter um processo contínuo, é necessário, no mínimo, duas colunas de adsorção. Devido a operação semi-batelada, o tamanho de uma unidade PSA, em termos de volume de adsorvente, é dado pelo tempo do ciclo de adsorção.

Genericamente, o processo PSA é composto por ciclos que incluem uma seqüência de processos, conforme ilustrado na Figura 5.5.

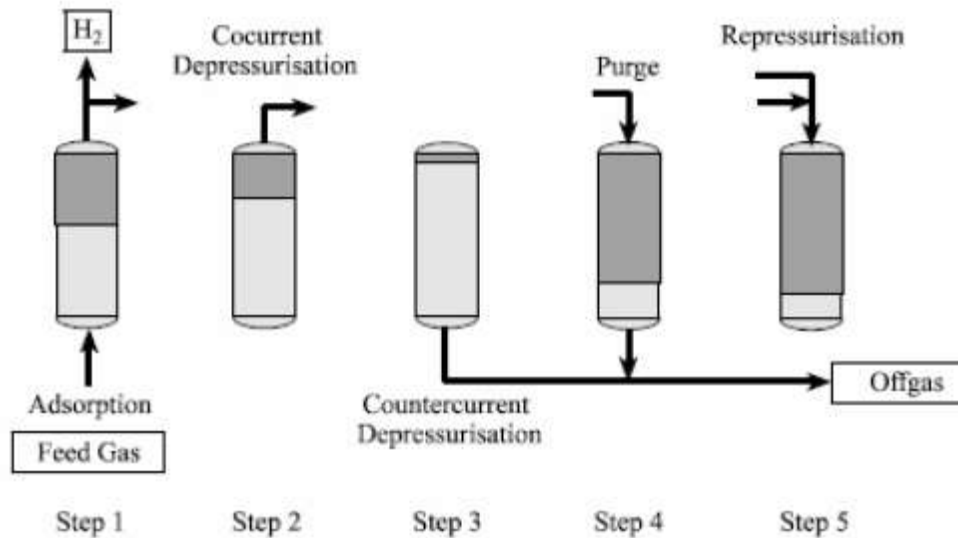


Figura 5.5: Etapas de um ciclo genérico PSA com 2 colunas. Fonte: Madeira et al., 2006.

O ciclo genérico consiste em 5 etapas em cada leito: a) pressurização do leito para ocorrer a adsorção e o escoamento do produto, b) depressurização a pressões intermediárias para saída de gases que não são adsorvidos, c) nova depressurização a baixas pressões do gás para purga do gás adsorvido e d) a repressurização do leito.

Sistemas que utilizam múltiplos leitos e menores tempos de ciclos têm sido objetos de patentes, bem como a utilização de adsorventes diferentes em leitos diferentes, cada um seletivo a um dos gases. Um desses processos é ilustrado na Figura 5.6 extraída da patente US6,315,817. O processo em questão utiliza primeiro um leito seletivo ao nitrogênio, que está em menor quantidade. No segundo leito, um adsorvente seletivo ao metano, que agora está em menor quantidade, de forma a diminuir a perda de metano na corrente de purga do primeiro leito.

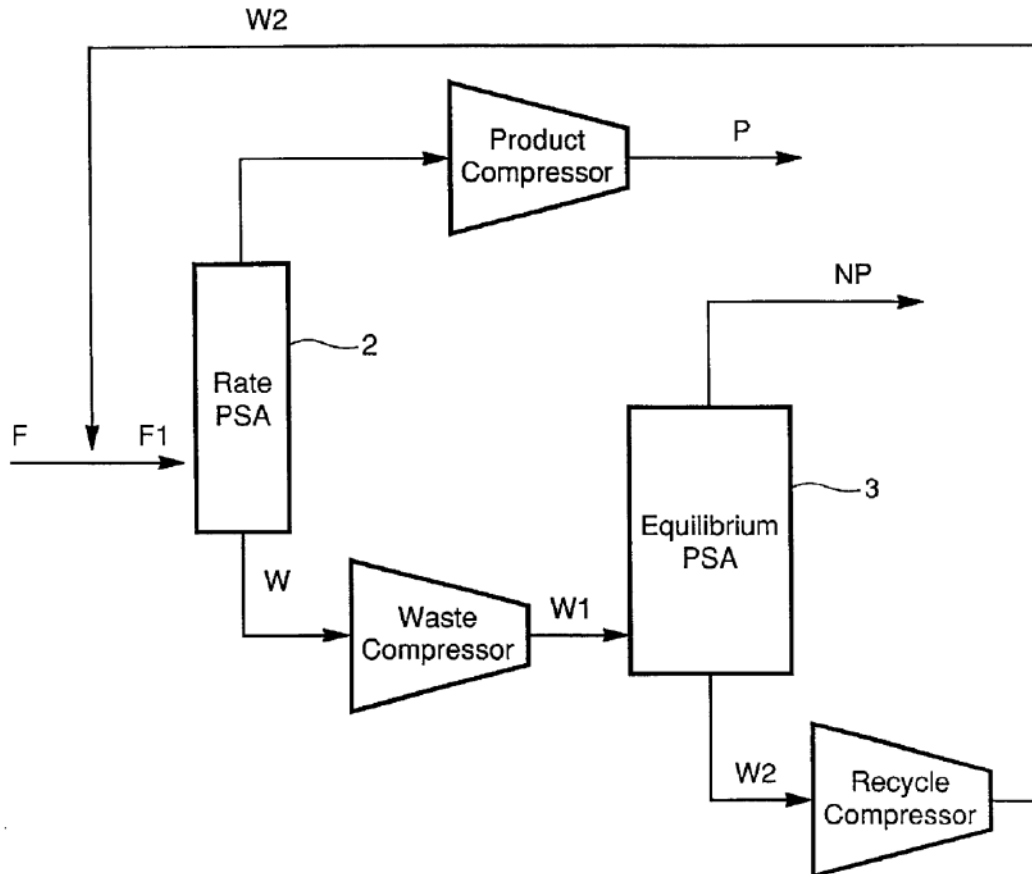


Figura 5.6: Processo PSA com diferentes adsorventes. Fonte: Patente US6,315,817.

Diversas fontes na literatura como Fatehi et al. (1995), Delgado et al. (2006) e Cavenati et al. (2006) propõem modificações nos parâmetros essenciais do processo. Esses parâmetros são o tempo de ciclo, o comprimento do leito e a diferença de pressão entre os estágios de pressurização e purga. O tempo do ciclo foi identificado como um dos fatores mais determinantes devido as características da maioria dos adsorventes de serem seletivos ao nitrogênio cineticamente, porém os adsorventes são seletivos por afinidade de equilíbrio ao metano.

Além do PSA, os processos de adsorção podem ser conduzidos em TSA (*temperature swing adsorption*) e VSA (*vacuum swing adsorption*). O primeiro consiste em ciclos com variação de temperatura. É menos utilizado que o PSA, devido a ciclos mais demorados e mais dispendiosos em energia. No entanto, o processo TSA possui aplicações específicas para alguns adsorventes como a sílica-gel que apenas é regenerada através do calor. O VSA consiste em ciclos com a utilização de vácuo para a adsorção. Possui custo mais alto por precisar de compressores mais potentes.

## 5.2.2 A escolha do adsorvente

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, com microporos de baixa variação de diâmetros e superfície interna acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto. (Nóbrega, 2001)

Para ser utilizado comercialmente, um adsorvente deve reunir uma gama de características favoráveis. Além das mais óbvias, diretamente ligadas a viabilidade do processo, eficiência, seletividade e custo, um adsorvente ainda necessita ter uma resistência mecânica adequada, perda de carga admissível, inércia química e densidade. Porém, a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando, em consequência, áreas de adsorção elevadíssimas.

As pesquisas na área da adsorção para a remoção de nitrogênio do gás natural têm concentrado suas atenções na escolha do adsorvente. Isso porque, conforme já mencionado, a molécula de nitrogênio e do metano têm diâmetros muito próximos o que dificulta uma grande seletividade em relação a um deles. O nitrogênio por ser menor consegue ser mais rapidamente adsorvido nos poros do adsorvente. Peneiras moleculares e zeólitas com nanoporos têm sido usadas preferencialmente para esse mecanismo de adsorção. Como a molécula do metano tem maior polarização do que a molécula do nitrogênio, a seletividade por equilíbrio, na maioria dos adsorventes conhecidos, favorece a adsorção do metano, principalmente adsorvente cujos poros são maiores como os carbonos ativados, alumina ativada, sílica gel, peneiras moleculares e zeólitas de grandes poros. Para os processos de remoção de nitrogênio do gás natural, é desejável que o adsorvente escolhido seja seletivo ao nitrogênio, pois esse é o componente em menor proporção na mistura. Nesse sentido, duas classes de adsorvente vêm recebendo maior destaque: as peneiras moleculares e as zeólitas.

As peneiras moleculares são os adsorventes mais usados em escala comercial. A Engelhard Co., principal empresa nessa área, possui duas linhas de adsorventes comerciais com seletividade ao nitrogênio. No entanto, há limitações para o uso desses adsorventes em relação ao volume de gás processado e a quantidade de nitrogênio. Ambos os adsorventes utilizam titanossilicatos e a exclusão do metano,

devido ao seu tamanho molecular esquematicamente mostrada na Figura 5.7. O adsorvente mais conhecido e comercializado com bons resultados é o ETS-4.

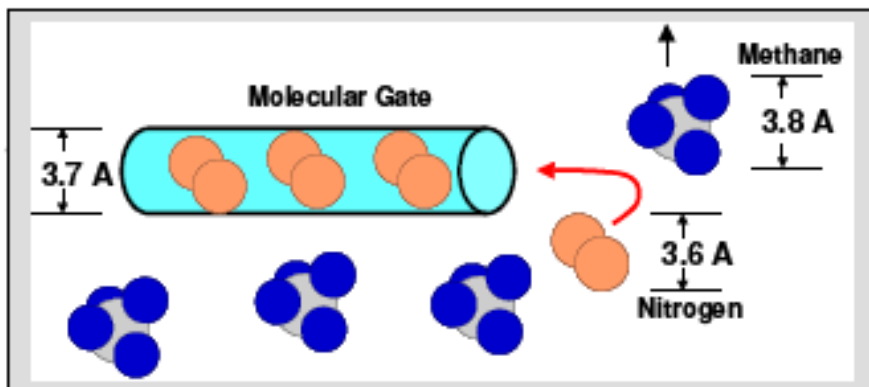


Figura 5.7: Propaganda do adsorvente *Molecular gate* da EngelHard Co. Fonte: [www.engelhard.com](http://www.engelhard.com)

Outros adsorventes do tipo peneiras moleculares como chabazita, modernitas e as SAPOs (silicoaluminofosfatos nanoporos) não têm obtido o mesmo sucesso na seletividade em relação ao nitrogênio quando comparados ao ETS-4. No entanto, as pesquisas utilizando o dopamento de cátions como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  têm mostrado avanços na seletividade, apesar de ainda muito baixa. (Delgado et al., 2006; Grey et al., 2001; Ramos, 2007)

Jayaramann et al. (2004) e Kouvelos et al. (2007) obtiveram bons resultados utilizando outra classe de adsorventes microporosos: as zeólitas, mais precisamente, as clinoptilolitas. As clinoptilolitas são uma classe de zeólitas naturais amplamente encontrados no mundo. Dependendo da região em que é encontrada, sua composição mineral pode ser modificada, o que dificulta seu uso industrial. Pesquisas na área de dopamento de cátions têm sido realizadas com resultados promissores.

Os resultados mais interessantes na seletividade do nitrogênio, Kouvelos et al. (2007), demonstram que quando a  $0^{\circ}C$  essa seletividade é invertida em favor do nitrogênio (Figuras 5.8 e 5.9).

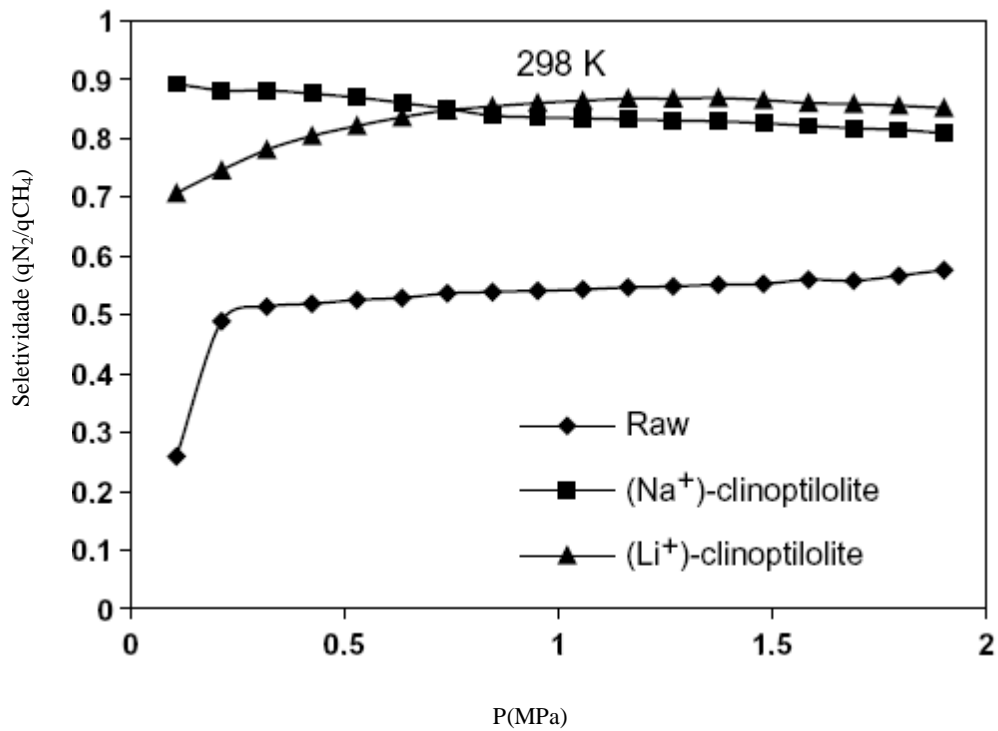


Figura 5.8: Seletividade (quantidade adsorvida de N<sub>2</sub>/ quantidade adsorvida de CH<sub>4</sub>) a 298K. Fonte: Kouvelos et al. (2007)

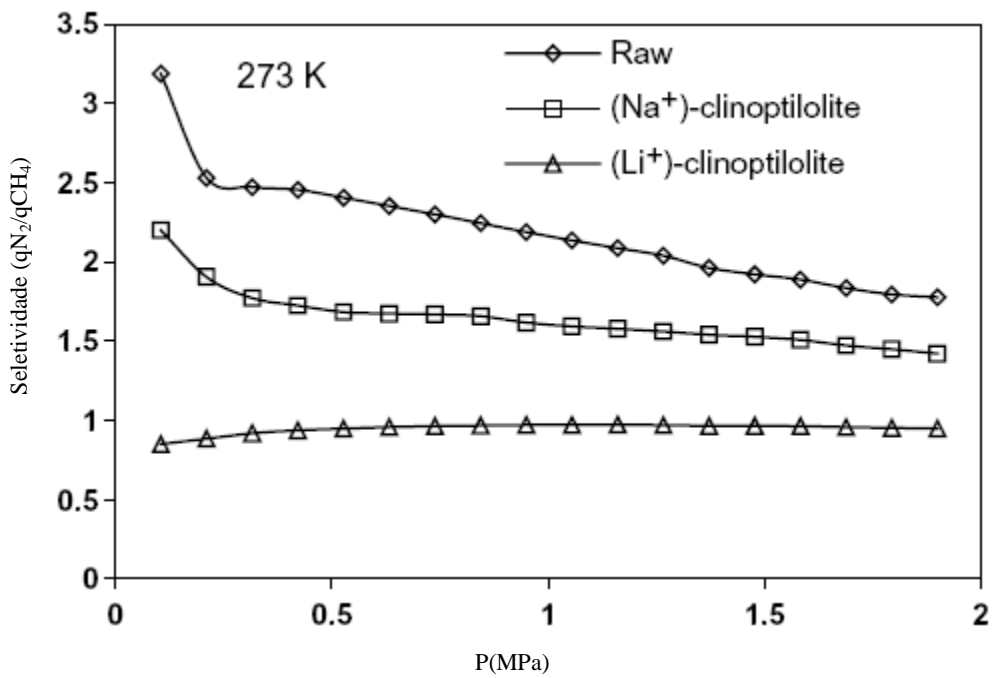


Figura 5.9: Seletividade (quantidade adsorvida de N<sub>2</sub>/ quantidade adsorvida de CH<sub>4</sub>) a 273K. Fonte: Kouvelos et al. (2007)



A explicação para a reversão da seletividade reside no fato que a redução da temperatura favorece a adsorção, pois essa é um processo exotérmico e favorece mais para aquele componente com menor calor de adsorção.

A diminuição da temperatura diminui a difusividade, o que induz a determinação de outro fator importante: o tempo de adsorção ou tempo de ciclo do processo. Como a molécula de metano tem sua velocidade mais reduzida com a diminuição da temperatura do que a molécula de nitrogênio, a adsorção do nitrogênio acontece antes da adsorção do metano. Assim, ciclos de adsorção mais curtos conduzem a uma melhor separação entre as moléculas.

### **5.3 Processos de separação por membranas**

O método de separação por membranas é considerado muito bem adaptável aos casos de remoção de nitrogênio do gás natural, devido a sua grande flexibilidade a mudanças na corrente de alimentação.

Este método se baseia na diferença de capacidade dos gases em questão permearem a membrana. A habilidade da membrana em ser permeável por um gás é medida em termos de permeabilidade. A permeabilidade é definida como a taxa que o gás permeia a membrana de 1cm de espessura sob uma diferença de pressão de 1cmHg. A permeabilidade depende da difusão e da solubilidade do gás na membrana.

Assim, a relação entre os coeficientes de difusão e de solubilidade expressa a seletividade da membrana em relação aos componentes da mistura de gás.

#### **5.3.1 A escolha do material da membrana**

A escolha do agente de separação tem sido a principal discussão dessa monografia. Para os processos com membranas não será diferente. Lokhandwala et al. (1999) demonstrou que, para um processo com membranas ser considerável industrial a médios e grandes volumes, a seletividade da membrana ao nitrogênio deveria ser maior do que 5. No entanto, ainda não é descrito na literatura materiais que consigam atingir esse patamar de seletividade.

O uso de membranas na separação nitrogênio/gás natural, em termos de difusividade, enfrenta as mesmas dificuldades de adsorção devido a diferença de tamanho entre a molécula de nitrogênio e gás natural, dificultando a escolha de materiais que sejam seletivos ao nitrogênio por esse mecanismo. No entanto, o

metano é cerca de três vezes mais solúvel em certos materiais por ser mais condensável.

Em todos os polímeros, o coeficiente de difusão do gás diminui com o aumento do tamanho molecular. As moléculas maiores interagem mais com os poros da membrana, em relação as de menores tamanhos moleculares. Com isso, o mecanismo de difusão é desfavorecido para moléculas maiores. Já o mecanismo de sorção pode ser favorecido pelo aumento do tamanho molecular. Devido essa capacidade de adaptação, as matrizes poliméricas são usadas em vários dos novos estudos descritos na literatura. Lokhandwala et al. (2001) cita a utilização de matérias cerâmicas, usados como peneiras moleculares, porém sem sucesso já em escalas pilotos.

As membranas utilizadas em processos de separação são formadas por várias camadas conforme esquematizado na Figura 5.10. A estrutura geral da maioria das membranas é constituída por uma camada seletiva do material, que promove a separação, um suporte microporoso, que permite que a camada seletiva permeie por todo o suporte. e uma camada fina, para conferir resistência mecânica. As diferentes camadas são utilizada para aumentar a resistência da membranas na utilização devido, principalmente, a diferença de pressão que deve se estabelecer durante o processo de separação.

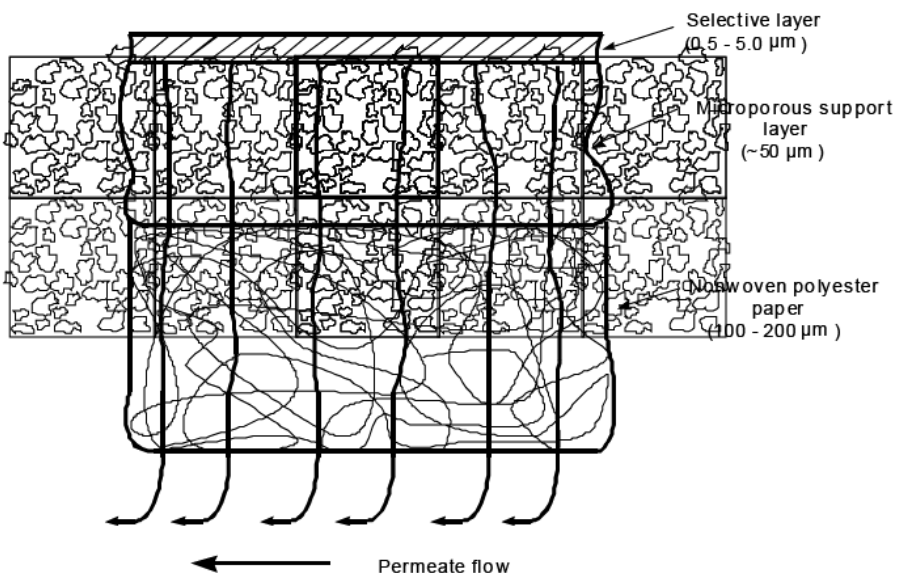


Figura 5.10: Representação esquemática de uma membrana. Fonte: Lokhandwala et al. (2001).

Apesar de extremamente fina, seriam necessários muitos metros quadrados de membranas para que o processo de separação ocorresse em grande escala. Para um pouco esse inconveniente e viabilizar sua aplicação industrial, as membranas são compactadas em módulos. O módulo que possui a melhor aplicação industrial é o módulo espiral, onde a separação ocorre no interior da membrana (Figura 5.11).

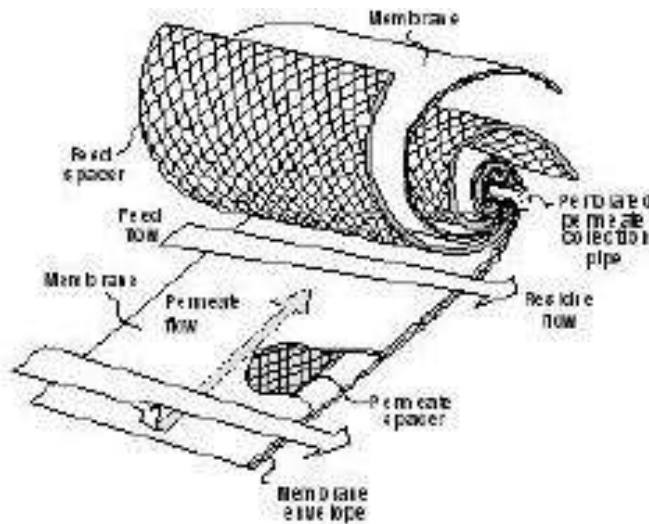


Figura 5.11: Módulo espiral de disposição de membranas. Fonte: Lokhandwala et al. (2001).

### 5.3.2 O processo industrial

Devido a seletividade das membranas, o processo industrial com membranas ainda é comercialmente limitado. Em casos que o percentual de nitrogênio ultrapassa 20%, são requeridos tantos estágios de separação que área ocupada pelo processo, bem como a quantidade de equipamentos, anulariam os ganhos econômicos.

Dos processos relatados em patentes e em artigos científicos, a maioria se diferencia pelo número de estágios de separação utilizados que é dependente da quantidade de nitrogênio no gás de entrada (Figura 5.12)

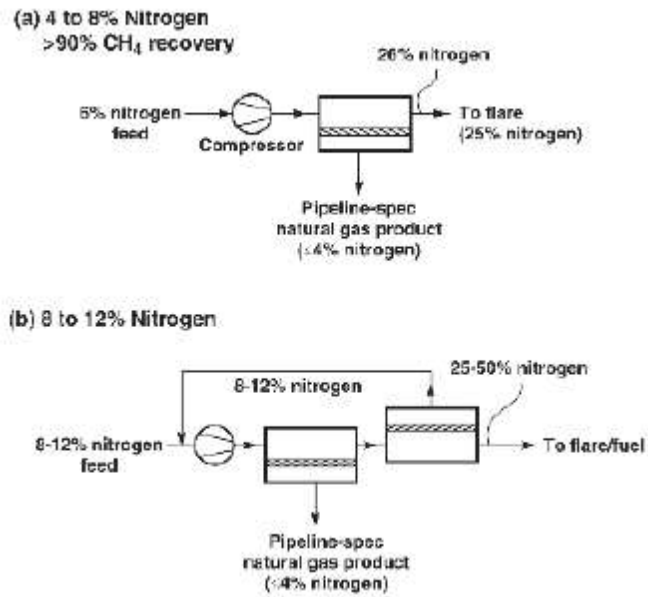


Figura 5.12: Proposição de fluxogramas de processo. Fonte: Patente US6,565,626.

Um fator que se mostra determinante na eficiência do processo de membranas é a temperatura da corrente de alimentação. Isso porque o processo de sorção do metano na membrana é favorecido pela redução da temperatura. Assim, a baixas temperaturas (na faixa de  $-25^{\circ}\text{C}$ ) têm se obtido seletividades em torno de 4,5. Com isso, é necessária a adição de trocadores de calor nos fluxogramas de processo para o resfriamento da corrente de entrada. (Figura 5.13)

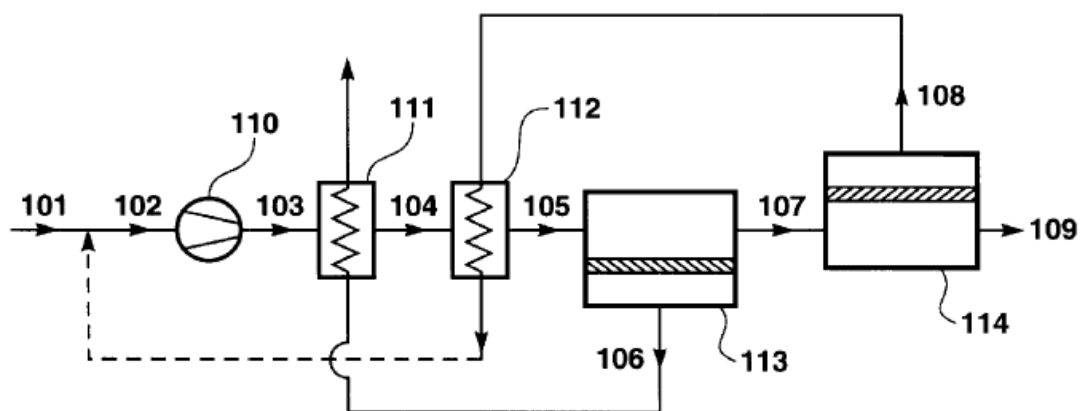


Figura 5.13: Proposição de fluxograma de processo. Fonte: Patente US6,565,626.

## 5.4 Processos de absorção

Na absorção, uma mistura de gases fica em contato com um líquido, o absorvente, que, seletivamente, dissolve um ou mais componentes da mistura gasosa.

A sua aplicação nos processos de remoção de nitrogênio ainda é experimental e muito embrionário. No universo de artigos científicos pesquisados, nenhum apontou a absorção como uma tecnologia viável para o processo estudado. Entre as patentes pesquisadas, apenas cinco se ocupavam dessa tecnologia.

O processo descrito nessas patentes varia entre o PSA e o TSA, já explicados no Item 5.2. A Figura 5.14 ilustra um dos fluxogramas patenteados no documento US6,077,457 que é um híbrido entre o PSA e TSA, que consegue obter os melhores resultados. Essas técnicas são utilizadas na recuperação do solvente utilizado na absorção.

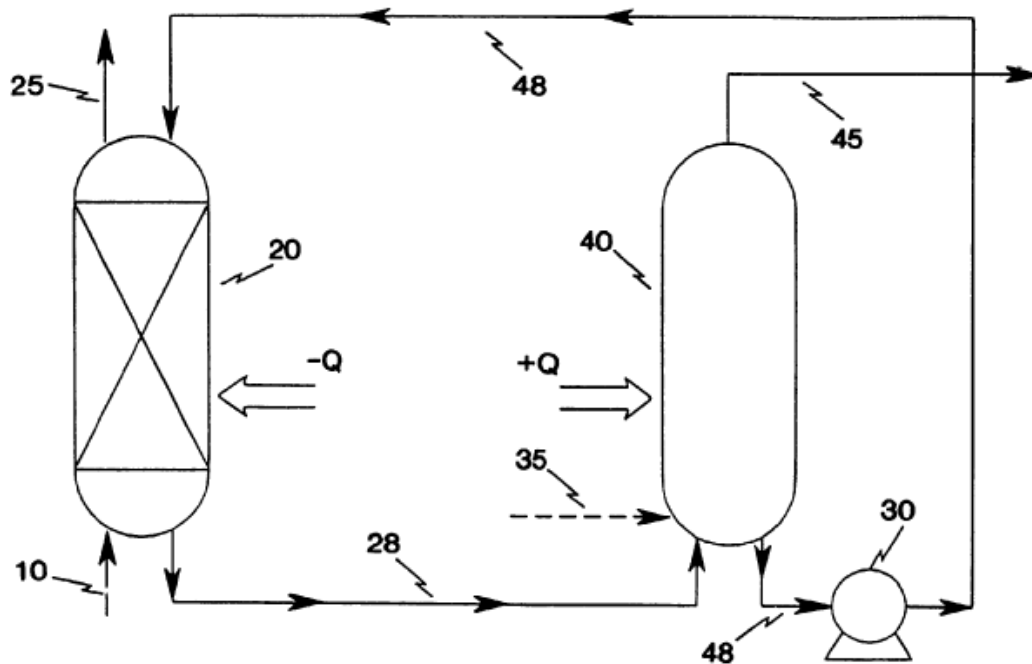


Figura 5.14: Fluxograma híbrido PSA e TSA. Fonte: Patente US6,077,457

Os absorventes relatados são amônia líquida, a  $-100^{\circ}\text{F}$ , e uma solução de complexos de metais de transição com três, quatro ou cinco ligantes. Ambos solventes absorvem preferencialmente o nitrogênio.

## 5.5 Principais conclusões

Em virtude dos dados apresentados é possível obter-se um resumo do estado da arte de cada processo de remoção de nitrogênio.

- Tecnologia criogênica: Desenvolvimento consolidado e eficiência comprovada comercialmente. Porém, é altamente custosa e apresenta desvantagens de flexibilidade industrial e alto gasto energético. Deve ser sempre utilizada em plantas que já removam outros contaminantes do gás natural. As inovações do processo são normalmente em relação a eficiência dos equipamentos já utilizados.
- Processo de adsorção: Ainda em estado de desenvolvimento na busca por um bom adsorvente, que adsorva preferencialmente ao  $N_2$ , possibilitando os reais ganhos da tecnologia. É facilmente implementado e funciona com baixos gastos energético. Ainda não é aplicável para grandes volumes.
- Processos com membranas: Ainda em desenvolvimento. Não possui ainda um bom agente separador que possibilite ampla aplicação industrial. No entanto, já é viável para reservas de baixos volumes, principalmente em casos em que a contaminação do nitrogênio não ultrapassa 10% em volume.
- Processos de absorção: Ainda em fase experimental e embrionários.

## 5.6 Proposta de uma Unidade Removedora de Nitrogênio

Com base nos dados apresentados, esse trabalho sugere uma unidade de remoção de nitrogênio que possa ser aplicada industrialmente.

Para a composição do gás da alimentação da URN proposta, considerou-se o percentual de nitrogênio médio de 13%, que é o mesmo percentual do gás processado pelas UPGNs do Amazonas.

O gás com 13% de nitrogênio é alimentado, após compressão, em uma coluna de separação criogênica de baixa eficiência de separação. Nessa coluna ocorrerá a

primeira separação entre nitrogênio e metano. Como o nitrogênio é o composto mais volátil, a corrente de topo estará enriquecida com nitrogênio em cerca de 70% em volume. No produto de fundo ainda haverá bastante nitrogênio não atingindo as especificações.

O produto de topo será enviado para uma nova separação. A nova separação ocorrerá por adsorção em dois vasos preenchidos com adsorvente seletivo com metano, pois nessa etapa o metano quem está em menor quantidade de precisará ser removido. Como adsorvente, poderá ser usado qualquer adsorvente seletivo ao metano. Dentre os estudados, o que apresenta melhor seletividade ao metano a chabazita, cuja seletividade ao metano em relação ao nitrogênio é, em torno de, 4,5. O processo deve conter dois vasos de adsorção para que possa trabalhar em semi-batelada. O produto da purga, ou seja, o adsorvido deve ser misturado a corrente de fundo da torre de pré-separação. As condições de mistura devem ser tais que o gás remanescente tenha, no máximo, 4% de  $N_2$ . O gás não adsorvido com mais de 90% em volume de nitrogênio pode ser usado como refrigerante da torre. O esquema da unidade proposta encontra-se na Figura 5.15.

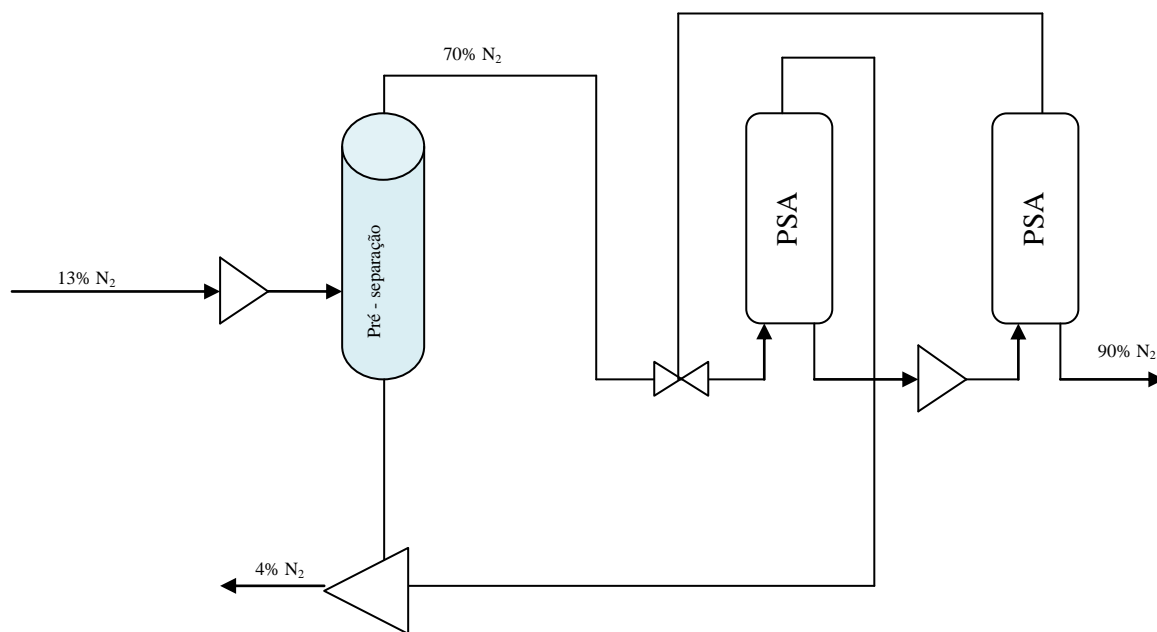


Figura 5.15: Fluxograma proposto. Fonte: Elaboração própria.

# Capítulo 6: Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

---

Essa dissertação teve como principal objetivo o mapeamento tecnológico dos processos de remoção de nitrogênio de gás natural e a proposição de um fluxograma baseado nesse estudo. Inúmeras conclusões podem ser extraídas desse trabalho. No entanto, optou-se por várias conclusões parciais ao final de cada capítulo.

Apesar disso, ainda é possível inferir conclusões mais gerais do que as apresentadas:

- ✓ Entre os processos apresentados, o processo de adsorção utilizando diferenças de pressão entre os estágios apresenta o resultado mais promissor em todos os aspectos.
- ✓ A dificuldade na separação molecular entre o nitrogênio e o metano é comprovada pelos números quando se pesa o número de novos materiais e métodos de preparação destes no sentido de conseguir uma melhor seletividade ao nitrogênio. No entanto, poucos são os estudos que conseguiram sucesso aplicável industrialmente nessa área.
- ✓ Dentre os adsorventes apresentados, a clinoptilolita apresenta os melhores resultados e ocorre largamente em várias regiões mundiais o que é vantajoso para sua aplicação industrial.
- ✓ É possível verificar que todos os processos atuam melhor a baixas temperaturas para seletividade ao nitrogênio.
- ✓ Os Estados Unidos são o país mais desenvolvido em termos de pesquisas na separação do nitrogênio do gás natural. Sua superioridade é comprovada através dos artigos científicos e das patentes.
- ✓ Não é possível apontar uma empresa ou instituto de pesquisa que seja soberano nas pesquisas do processo de remoção do nitrogênio porque a lógica das pesquisas é dividida por tipo de processo utilizado para a remoção do nitrogênio. Dentro dessa divisão destacam-se a Air



Products and Chemistry, na área de criogenia, a Engelhard Co., na área de adsorção e o Membrane Technology and Research Institute, na área de separação com membranas.

- ✓ Apesar da remoção do nitrogênio do gás natural produzido no campo de Urucu vir sendo considerado com ponto importante para o Brasil conseguir atingir a auto-suficiência em relação ao gás natural, é muito baixa a participação de pesquisadores brasileiros na publicação de artigos e patentes.

Como sugestão para novos trabalhos é possível destacar:

- ✓ Continuação do mapeamento tecnológico utilizando outras bases de dados, tanto para artigos como para patentes.
- ✓ Simulação e otimização do fluxograma proposto em relação aos teores de metano e nitrogênio levando em consideração a avaliação econômica e as especificações.
- ✓ Desenvolvimento do fluxograma otimizado em escala experimental para confirmação dos resultados supostos.

## Referências bibliográficas

---

ALVARADO, D.B.; ASARO M.F.; BOMBEN J.N.; DAMLE A.S.; e BHOWN, A.S. Nitrogen removal from low quality gas. Abril, 2000. Disponível em: [www.mtr.com](http://www.mtr.com). Acessado em 24 julho 2008.

BORGHETTI, J.S. Formação do mercado de gás natural no Brasil. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Maio,2004.

BUTWEEL, K.F.; DONALD, W.B. e KUZNICHI. Selective removal nitrogen from natural gas. Patente no. US6,315,817.

CAVENATI,S; GRANDE, C.A. e RODRIGUES, A.E. Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. Chemical Engineering Science, vol. 61, pp. 3893 – 3906, 2006.

CORDEIRO, T. e CARVALHO, R. Projeto experimental zona verde de Manaus: aplicação veicular do gás de Urucu em Manaus. Apresentação Laboratório de Ensaios Veiculares – CENPES – Petrobrás. Disponível em: [www.portalgasenergia.com.br](http://www.portalgasenergia.com.br). Acessado em 15 julho 2007.

DELGADO, J.A.; UGUINA, M.A. e RUIZ, B. Modelling of the fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets. Separation and Purification Technology, vol. 50, pp. 192–203, 2006.

ENGELHARD. Adsorption process for natural gas treatment: a technology update. Disponível em [www.engelhard.com](http://www.engelhard.com). Acessado em 05 abril 2008.

FATEHI, A.I.; LOUGHLIN, K.F. e HASSAN, M.M. Separation of methane-nitrogen mixtures by pressure swing adsorption using a carbon molecular sieve. Gas separation and purification, vol. 9, no. 3, pp 199-204, 1995.

GREY, T.J.; TRAVIS, K.P. e NICHOLSON,D. A comparative simulation study of the adsorption of nitrogen and methane in siliceous heulandites and chabazite. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 48, pp. 203-209, 2001.

HEALY, M.J; FINN, A.J. e HALFORD, L. U.K nitrogen removal plant starts up. Oil and gas Journal, vol. 97, no.5, pp. 36-42, 1999.

JAYARAMAN, A.; CHINN, D., MUNSON, C.L. e YANG, R.T. Tailored Clinoptilolites for Nitrogen/Methane Separation. *Industry and Engineering Chemical Research*, vol.44, pp. 5184-5192, 2005.

KOUVELOU, E.; KESORE, K.; STERIOU, T.; GRIGOROUPOULOU, H.; BOULOUBASIS, D.; THOEPHILOU, N.; TZINTZOS, S. e KANELOPOULOS, N. High pressure N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption measurements in clinoptilolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 99, pp. 106-111, 2007.

LAUREANO, F. A indústria do gás natural e as relações contratuais: uma análise do caso brasileiro. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Maio, 2005.

LI, P. e TEZEL, H.F. Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by  $\beta$ -zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 98, pp. 94-101, 2007.

LIMA, Paulo César Oliveira. Gás natural: uma importante energia alternativa para o Brasil. Estudo. Maio, 2004.

LOKHANDWALA, K e JARIWALA, A. Nitrogen rejection membranes to increase gas heating value. 1999. Disponível em: [www.mtr.com](http://www.mtr.com). Acessado em 24 julho 2008.

LOKHANDWALA, K e JARIWALA, A. Nitrogen rejection membranes to increase gas heating value: an complete study. 2000 Disponível em: [www.mtr.com](http://www.mtr.com). Acessado em 24 julho 2008.

MADEIRA, A.C.F.; SEIDL, P.; BORSCHIVER, S. Choice of technologies for reduction of nitrogen rate in natural gas. Apresentado no XXII IACChE - Interamerican Confederation of Chemical Engineering. Abril, 2006.

MAPLE, M. J. E WILLIAMS, C.D. Separating nitrogen/methane on zeolite-like molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, pp. 627-631, 2008.

NOBREGA, G.A. Determinação do teor de umidade do gás natural utilizando um dispositivo com adsorção. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. NUPEG. Julho, 2001.

PEREIRA, W.P. Análise econômica da introdução do Gás Natural devido a implantação do Gasoduto Coari-Manaus. Disponível em: [www.piatam.com.br](http://www.piatam.com.br). Acessado em 15 outubro 2008.

PILLAI, R.S.; PETER, S.A.; JASRA, R.V. Adsorption of carbon dioxide, methane, nitrogen, oxygen and argon in NaETS-4. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, pp. 268-276, 2008.

PORTAL ANP. Disponível em: [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br). Acessado em 15 outubro 2008.

RACH, N. N-removal technology improved to process West Texas gas. *Oil and Gas Journal*, vol. 105, no.3, pp. 49-50, 2007.

RAMOS, M.E. Adsorption of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by Ion-Exchanged Silicoaluminophosphate Nanoporous Sorbents: Interaction with Monovalent, Divalent, and Trivalent Cations. *Industry and Engineering Chemical Research*, vol 46, pp. 4991-5002, 2007.

RANGEL, L.P e BUCHLER, P.M. Estudo do nitrogênio da combustão do gás natural. *Química Nova*, Vol. 28, No. 6, 957-963, 2005

RODRIGUES, B. Gasoduto virtual: uma alternativa para expansão do uso do gás natural. Trabalho de Conclusão de Curso de Administração de Empresas apresentado à Universidade Paulista. 2004

RUTH, D. Nitrogen rejection fractionation system for variable nitrogen content natural gas. Patente no. CA1.276.541.

SAUDERS, J. e MALONEY, J. Methane recovery process. Patente no. CA2.043.696.

SIRCAR, S; GOLDEN, T.C e RAO, M.B. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, vol. 34, No. 1, pp. 1-12, 1996.

YOUNG, S.M. e MALONEY, J.J. Enhanced reservoir value through nitrogen rejection. Disponível em [www.niject.com](http://www.niject.com). Acessado em 23 ago 2008.

ZHU, Y.; SHI, B. e FANG, C. The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations. *Chemical Geology*, vol. 164, pp 321–330, 2000.