



**SIMULAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS
NATURAL VIA ADSORÇÃO CONTÍNUA
MULTIESTÁGIO EM PENEIRA
MOLECULAR**

Stella Fernandes Simão

Thalita Passos Caldas Ramos

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D

Julho de 2015

SIMULAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL VIA ADSORÇÃO CONTÍNUA MULTISTÁGIO EM PENEIRA MOLECULAR

Stella Fernandes Simão

Thalita Passos Caldas Ramos

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química , como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiras Químicas.

Aprovado por:

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.

MyrllaGaldino Rodrigues Silva Santos, Eng.

Rodrigo Pinheiro Guimarães, Eng.

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc

Ofelia de Queiroz F. Araújo, Ph.D

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Julho de 2015

Ficha Catalográfica

Simão, Stella Fernandes

Ramos, Thalita Passos Caldas.

**SIMULAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL VIA ADSORÇÃO CONTÍNUA
MULTIESTÁGIO EM PENEIRA MOLECULAR.** Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xiv, 73 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientador(es): José Luiz de Medeiros

Ofélia de Queiroz F. Araújo

Gás Natural. 2. Adsorção. 3. Peneira Molecular. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araújo. I. SIMULAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL VIA ADSORÇÃO CONTÍNUA MULTIESTÁGIO EM PENEIRA MOLECULAR

A nossa família.

“Be the change you want to see in the world”
Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS– STELLA

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela família maravilhosa que me deu.

Aos professores José Luiz e Ofélia pela orientação fundamental na execução deste trabalho.

À minha mãe, Rejane, e meu pai, João, meus grandes exemplos. Obrigada por sempre acreditarem em mim e me proporcionarem total apoio na minha maratona acadêmica.

Aos meus queridos avós, que tanto contribuíram na minha criação e que são presentes na minha vida até hoje.

Ao meu namorado Daniel por estar ao meu lado há tantos anos, sempre me apoiando e incentivando em todos os momentos.

Aos meus queridos amigos do Colégio Santo Agostinho, que são verdadeiros irmãos para mim.

Aos professores da Escola de Química, em especial à professora Mônica Antunes, que tem grande parcela de “culpa” na minha decisão de retornar à graduação após a Química Industrial.

AGRADECIMENTOS- THALITA

Em primeiro lugar, obrigada a Deus pela vida, pela saúde e força que me permitem alcançar os meus objetivos.

Agradeço também aos professores José Luiz de Medeiros e Ofélia Queiroz F. de Araújo, que, diante de todos os desafios, estiveram presentes buscando a melhor alternativa, tornando essa realização possível.

Obrigada à minha mãe, Sandra, meu exemplo, que tanto amo e que nunca mediu esforços e cuidado para me ver feliz.

Agradeço a meu pai, Augustus, meu companheiro e protetor a que está sempre presente compartilhando as minhas alegrias e me dando a mão nos momentos difíceis, amenizando todos os impactos que os obstáculos possam ter.

Obrigada à minha irmã, Caroline, minha amiga, sem a qual eu nunca estaria completa.

Um agradecimento especial também aos amigos, irmãos de caminhada, que conquistei ao longo desses anos: aqueles que me acompanharam desde o início da vida acadêmica no Colégio Santo Agostinho e que são eternos, os que chegaram um pouco mais tarde na Escola de Química mas que são muito amados e indispensáveis e aqueles que de última hora apareceram na minha vida na P&G, me fortalecendo como profissional e alegrando minha rotina.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

SIMULAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL VIA ADSORÇÃO CONTÍNUA
MULTIESTÁGIO EM PENEIRA MOLECULAR

Stella Fernandes Simão

Thalita Passos Caldas Ramos

Julho, 2015

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D

O gás natural é um recurso cuja participação na matriz energética e petroquímica mundial vem crescendo nos últimos anos. No caso do Brasil, por exemplo, o Pré-Sal, tem proporcionado o aumento da produção desse energético no país. Dentre os desafios tecnológicos enfrentados por este setor, destaca-se o grande volume de gás natural associado à exploração que necessita ser tratado e transportado aos centros de consumo, o que nos traz a problemática deste estudo, visto que a desidratação é uma etapa importante do processamento deste recurso.

Dentre os processos de desidratação, este trabalho trata da avaliação do desempenho de peneiras moleculares (no caso, zeólita 4A) como adsorventes para remoção da água presente no gás natural. Diferentemente do modo de operação convencional (em batelada), escolheu-se simular este processo em modo contínuo e multiestágio, utilizando o programa Simad, desenvolvido por PASSOS e MEDEIROS (2001) no ambiente MATLAB.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivo	18
1.2	Motivação	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Contextualização do Gás Natural	20
2.2	Processamento do Gás Natural	21
2.3	Desidratação do Gás Natural	27
2.3.1	Desidratação do Gás Natural pela injeção de glicóis	27
2.3.2	Desidratação do Gás Natural por Adsorção	29
2.3.3	Desidratação do Gás Natural por Adsorção em Peneira Molecular	32
2.4	Isotermas de Adsorção	39
2.5	Teoria de processos de adsorção em modo contínuo	44
3	METODOLOGIA	45
3.1	Representação de Processos CSGA em Grafos Orientados.....	46
3.2	Hipóteses acerca do sistema termodinâmico	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Caso 1: $N=3$ e $\Omega=0,9997$	53
4.2	Caso 2: $N=8$ e $\Omega=0,9992$	57
4.3	Caso 3: $N=4$ e $\Omega=0,8$	62
5	CONCLUSÃO	68
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	ANEXO 1	71
	ANEXO 2	72
	ANEXO 3	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1	Histórico da produção anual de gás seco por região entre 1990 e 2009	16
Figura 1-2	Investimentos Mundiais em E&P (US\$ bilhões, valores correntes)	17
Figura 1-3	Prioridade de Utilização do Gás Natural	18
Figura 2-1	Movimentação macro do gás natural	23
Figura 2-2	Níveis de relacionamentos entre os atores do mercado de gás natural	23
Figura 2-3	Produtos derivados do Gás Natural	24
Figura 2-4	Estrutura básica do hidrato	25
Figura 2-5	Ponto de formação do hidrato	25
Figura 2-6	Diagrama de blocos do condicionamento do gás natural	26
Figura 2-7	Esquema da unidade de desidratação	29
Figura 2-8	Estrutura cristalina das zeólitas tipo A	34
Figura 2-9	Comportamento básico de um leito de adsorção em processo de desidratação de um gás	37
Figura 2-10	Leito de peneiras moleculares	39
Figura 2-11	Tipos de isotermas de adsorção	40
Figura 3-1	Processo de Adsorção Contínua Multiestágio	45
Figura 3-2	Representação em grafo de um estágio de equilíbrio n	46
Figura 4-1	Tela da iteração principal para o caso 1	53
Figura 4-2	Perfil de pressão de equilíbrio x Estágios (Caso 1)	54
Figura 4-3	Perfil de <i>Loading</i> (mol H₂O/kg sólido) na fase sólida x Estágios (Caso 1)	55
Figura 4-4	Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) em escala logarítmica x Estágios (Caso 1)	55
Figura 4-5	Perfil de fração molar na fase gasosa x Estágios (Caso 1)	56
Figura 4-6	Perfil de fração molar na fase gasosa (escala logarítmica) x Estágios (Caso 1)	57
Figura 4-7	Tela da iteração principal para o caso 2	58
Figura 4-8	Perfil de pressão de equilíbrio x Estágios (Caso 2)	59
Figura 4-9	Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) na fase sólida x Estágios (Caso 2)	60
Figura 4-10	Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) em escala logarítmica x Estágios (Caso 2)	60
Figura 4-11	Perfil de fração molar na fase gasosa x Estágios (Caso 2)	61
Figura 4-12	Perfil de fração molar na fase gasosa (escala logarítmica) x Estágios (Caso 2)	62
Figura 4-13	Tela da iteração principal para o caso 3	63
Figura 4-14	Perfil de pressão de equilíbrio x Estágios (Caso 3)	64
Figura 4-15	Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) na fase sólida x Estágios (Caso 3)	65
Figura 4-16	Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) em escala logarítmica x Estágios (Caso 3)	65
Figura 4-17	Perfil de fração molar na fase gasosa x Estágios (Caso 3)	66
Figura 4-18	Perfil de fração molar na fase gasosa (escala logarítmica) x Estágios (Caso 3)	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1 Equivalência energética de diferentes combustíveis líquidos _____	15
Tabela 2-1 Constituintes do gás natural _____	20
Tabela 2-2 Composição de gases naturais associados e não-associados _____	21
Tabela 2-3 Propriedades físicas do MEG, DEG, TEG E TREG. _____	28
Tabela 2-4 Propriedades dos adsorventes _____	32
Tabela 2-5 Diâmetro máximo da molécula adsorvida em peneiras moleculares _____	34
Tabela 2-6 Diâmetro crítico de algumas moléculas _____	35
Tabela 3-1 Classes de Arestas em grafos CSGA _____	47
Tabela 3-2 Vértices de objetos de composição _____	47
Tabela 3-3 Entradas de objetos de composição _____	48
Tabela 3-1 Características da peneira molecular zeólita 4A _____	51
Tabela 3-2 Parâmetros utilizados na Isoterma de Toth _____	52
Tabela 3-3 Sistema Termodinâmico _____	52
Tabela 3-4 Parâmetros definidos para as simulações _____	52

NOMENCLATURAS

- b: parâmetro da equação de Langmuir [bar];
- θ : fração de cobertura;
- N: quantidade de matéria adsorvida por massa de adsorvente [gmol/kg];
- m: retenção de saturação [gmaol/kg];
- P: pressão [bar];
- K_H : constante de Henry;
- c: constante [bar];
- s: constante [-];
- m: retenção de saturação [gmol/Kg];
- P^V : pressão de vapor do líquido saturado;
- \underline{V}^T : Conexões para movimentos volumétricos de gás [m^3];
- \underline{L}^T : Conexões para movimentos volumétricos de sítios adsorventes [m^3];
- \underline{F}^T : Entrada volumétrica de gás [m^3];
- \underline{G}^T : Entrada de sítios adsorventes [m^3];
- \underline{W}^T : Saída volumétrica de gás [m^3];
- \underline{U}^T : Saída de sítios adsorventes [mol];
- \underline{P}^T : Vetores de pressão para vértices (1xN);
- \underline{Y}^T : Matrix de frações molares da fase gasosa (ncxN) para vértices;
- \underline{T}^T : Vetor de temperaturas para vértices (1xN);
- $\underline{\theta}^T$: Matrix de frações de cobertura da fase adsorvente para vértices (ncxN);
- \underline{P}_F^T : Vetor de pressões (1xNF) para entradas de gás;
- \underline{Z} : Matriz de frações molares das entradas de gás (ncxNF);
- \underline{T}_F^T : Vetor de temperaturas para entradas de gás;
- $\underline{\eta}^T$: Matriz de frações molares das entradas de adsorvente;
- K_i : constante de Langmuir para a interação do adsorvente com o componente i;
- T_0 : temperatura de referência [K];
- Ω : volume de um leito na cascata [m^3];
- ε : porosidade do leito;
- E: Classe de aresta da fase gasosa;
- D: classe de aresta da fase adsorvente;
- T: temperatura do vértice (\underline{T}) ou a temperatura de entrada do gás (\underline{T}_F);

Ω : fração volumétrica Gás/(Gás + Sólido) por estágio;

N: número de estágios.

1 INTRODUÇÃO

O gás natural vem ganhando destaque na área sócio econômica do país e a sua importância explica-se por razões diversas. De início, a sua versatilidade. À exceção do querosene para aviões a jato, ele é capaz de substituir todos os outros derivados de petróleo. Pode ser usado nos automóveis, alternativamente à gasolina e ao álcool carburante. Substitui o óleo combustível, o diesel, os carvões mineral e vegetal e o urânio nas centrais termoelétricas. É matéria-prima fundamental na indústria petroquímica, competindo com a nafta. Pode ser utilizado para a produção de solventes e fertilizantes, como a amônia e a uréia e respectivos derivados. Sua aplicação como redutor siderúrgico também constitui exemplo da sua ampla utilização no mercado moderno.

O gás natural possui diversas características que estimulam e facilitam seu emprego, justificando sua relevância no cenário mundial. Dentre os combustíveis fósseis, ele emite a menor quantidade de gás carbônico (gás de efeito estufa) por unidade de energia gerada, contribuindo para o meio-ambiente. Trata-se de uma queima limpa e eficiente, com baixas emissões não-carbônicas e sem deixar resíduos ou cinzas (MIT, 2011). Seu emprego é imprescindível na indústria de produtos especiais como porcelanas finas, onde o uso de óleo combustível pode comprometer a qualidade final do produto.

Em um país como o Brasil, onde a lenha e o carvão vegetal são utilizados em larga escala, o gás natural pode evitar o desmatamento de milhares de quilômetros quadrados do nosso território.

O gás natural é praticamente isento de enxofre, acarretando maior durabilidade aos equipamentos e instalações (menor corrosão), e sua queima não emite particulados (cinzas, nitretos, anidridos, etc.) causadores das deletérias chuvas ácidas. Quanto ao processo de queima deste energético, atinge-se uma redução nas emissões de CO₂ (gás de efeito estufa) de cerca de 25% em relação ao óleo combustível e de 40-50% se comparado aos combustíveis sólidos como o carvão. Todos esses requisitos acarretam mais baixo custo sobre os demais combustíveis.

A comparação do gás natural com outros combustíveis líquidos nos permite definir uma equivalência energética entre os mesmos. A tabela abaixo apresenta quantos metros cúbicos de gás são necessários queimar para obtermos a mesma quantidade de energia de um metro cúbico de combustível líquido.

Tabela 1-1: Equivalência energética de diferentes combustíveis líquidos

Combustível Líquido	Gás Natural Equivalente (m³ gás/m³ combustível) *
Petróleo Médio	1000
GLP	695
Gasolina	950
Óleo Diesel	1045
Óleo Combustível "A" (BPF)	1100
Óleo Combustível "B" (AFP)	1090

* m³ de gás referido a 20°C e 1 atm

FONTE: Adaptado de DOS SANTOS (2010)

Tais vantagens justificam a participação do gás natural na matriz energética mundial onde, na média, representa 20% do consumo de energia primária; na Holanda, por exemplo, alcança 40%.

Cabe ressaltar que nas últimas duas décadas a produção global de gás natural cresceu significativamente a nível mundial, aumentando em quase 42% e passando de 74 trilhões de pés cúbicos (Tcf) em 1990 para 105 Tcf em 2009. Trata-se de quase o dobro da taxa de crescimento da produção global de petróleo, que aumentou em apenas 22% no mesmo período. A maior parte do crescimento da produção de gás natural decorreu da rápida expansão da produção em áreas que não eram grandes produtoras antes de 1990. Esta evolução pode ser observada na figura 1-1, com destaque para o crescimento na produção de regiões como Oriente Médio, África, Ásia e Oceania (MIT, 2011).

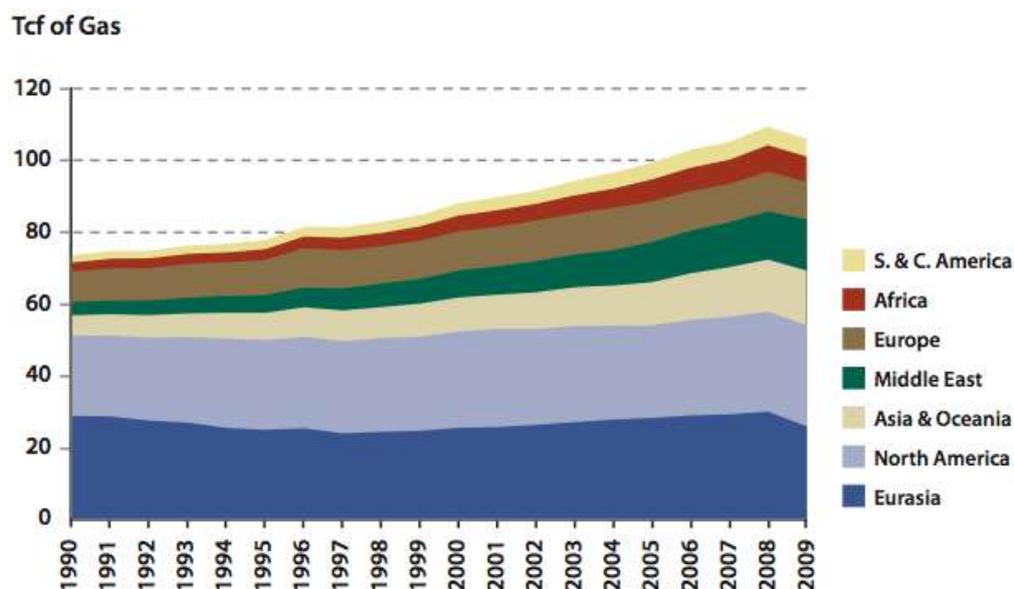


Figura 1-1 Histórico da produção anual de gás seco por região entre 1990 e 2009

Fonte: MIT (2011)

No Brasil, a produção de gás natural ainda é pequena, mas também vem crescendo. Nos últimos dez anos, apresentou um crescimento médio de 5,6% ao ano, atingindo 25,8 bilhões de m³ em 2012 (ANP, 2013). A perspectiva de utilização desse recurso no país é excepcional, não só devido à sua ainda modesta participação na matriz energética (3%), bem distante da mundial. Além disso, pela grande oferta de gás boliviano propiciado pelo gasoduto Bolívia-Brasil e, mais recentemente, pela descoberta feita pela Petrobrás na bacia de Santos que mais que quadruplica nossas reservas (655 bilhões de m³).

A título de exemplo de como são expressivas todas as cifras associadas à indústria de petróleo, pode-se observar a evolução dos dados relativos aos investimentos globais no segmento E&P da cadeia do petróleo (exploração de áreas para extração de petróleo e gás, desenvolvimento de campos e extração de petróleo e gás natural), mostrados abaixo na Figura 1-2; no período de 1995 a 2003, tais investimentos perfizeram cerca de US\$ 910,03 bilhões, o equivalente à média anual superior a US\$ 100 bilhões no período considerado², valor bastante representativo. Considerando que os dispêndios no segmento E&P de petróleo representam em média cerca de 70% dos investimentos na indústria petrolífera (ALVEAL, 2001; GABRIELLI, 2005), poder-se-ia estimar US\$ 1,3 trilhão de investimento na indústria petrolífera mundial no período considerado, perfazendo a representativa média anual de US\$ 144,45 bilhão.

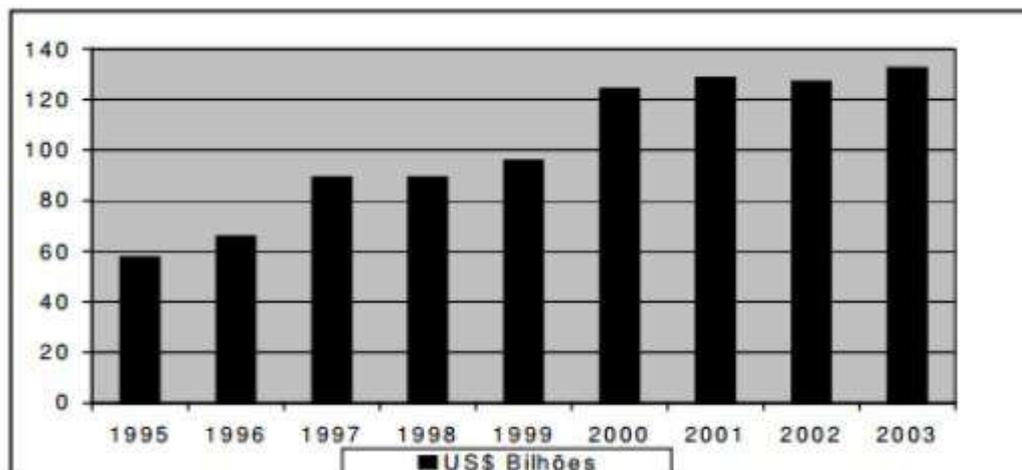


Figura 1-2– Investimentos Mundiais em E&P (US\$ bilhões, valores correntes)

Fonte: Oil and Gas Journal Online (2002)

Outra forma de demonstrar a envergadura econômica da indústria de petróleo é notar a importância das empresas do setor. Entre as 10 maiores companhias do mundo, três (Exxon Mobil, BP e Shell) são do setor de petróleo e gás; entre as 20 maiores, 5 são do setor (as três citadas acima, mais Total Fina Elf e Chevron); entre as cem maiores companhias do mundo, 10 são do setor de petróleo e gás (as cinco supracitadas, e ENI, Petrochina, China Petro&Chem, Gazprom e Petrobras) (FORBES, 2002).

Como mostram o Gráfico 1 e a Tabela 1, essas reservas concentram-se em poucas regiões e países. O Oriente Médio detém 41% das reservas mundiais e o bloco formado pela Europa e pelos países da ex-União Soviética, 33%. O crescimento da importância do Oriente Médio se deu a partir de grandes descobertas no Irã, após a guerra com o Iraque em 1988, e no Catar, após 1999. Entre 1980 e 2007, as reservas provadas mundiais de gás natural cresceram 114%, saltando de 82,5 trilhões de m³ para 177 trilhões de m³. No entanto, essas reservas concentram-se em poucas regiões e países.

É importante ressaltar que nem todo GN produzido é disponibilizado para a venda, pois a cadeia de produção, transporte e armazenamento também é sua consumidora. Essas parcelas de consumo podem ser reduzidas mas nunca extintas pois a filosofia de produção vigente é destinar GN para a manutenção da pressão de reservatório através da reinjeção, prolongando sua vida útil e também para consumo próprio da unidade produtora, i.e, utilizar o GN produzido para geração de energia elétrica de modo a suprir a necessidade de energia interna da UEP (unidade estacionária de produção).

PRIORIDADE DE UTILIZAÇÃO:
1 - Reinjeção em poços de petróleo, produção de GLP e gasolina natural;
2 - Substituição de GLP de uso residencial, comercial, industrial e outros;
3 - Utilização como matéria prima na indústria Petroquímica e de Fertilizantes;
4 - Substituição do óleo diesel nas frotas de ônibus urbanos e interurbanos, em frotas cativas de serviços públicos, e em veículos de transporte de cargas;
5 - Substituição de derivados de petróleo na indústria;
6 - Outros usos a critério da ANP.

Figura 1-3 – Prioridade de Utilização do Gás Natural

Fonte:DOS SANTOS (2010)

Atualmente, o caso do Pré-Sal se depara com desafios que podem ser divididos em logísticos e tecnológicos. Para o primeiro, temos não só a localização das reservas, consideravelmente distantes da costa brasileira, como também a profundidade dos reservatórios no oceano, podendo ultrapassar os 200m, o que impõe certas peculiaridades da formação geológica para a exploração. Quanto aos desafios tecnológicos, o setor se depara com um grande volume de GN associado à exploração que necessita ser tratado e transportado aos centros de consumo, visto que há o compromisso ambiental de não realizar a queima *offshore* para descarte do gás.

1.1 Objetivo

Este trabalho visa modelar a engenharia de sistemas da desidratação do gás natural via adsorção contínua multiestágioem peneiras moleculares através do sistema MatLab, simulando cenários de projeto de modo a apresentar a avaliar o seu desempenho e as variáveis críticas do processo.

1.2 Motivação

A importância do condicionamento do gás natural se deve à necessidade da remoção de compostos e materiais que alteram as características do mesmo e danificam os equipamentos utilizados no aproveitamento do gás, garantindo as condições de qualidade mínimas e visando realizar a transferência do mesmo de forma eficiente e segura, das áreas de produção até os centros processadores, evitando problemas como formação de hidratos, corrosão, ação de compostos agressivos, acidentes na manipulação, entre outros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contextualização do Gás Natural

O gás natural é uma mistura complexa de constituintes hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos encontrada no subsolo, na qual o metano tem uma participação superior a 70% em volume, densidade menor que 1 e poder calorífico superior entre 8.000 e 10.000 kcal/m³, dependendo dos teores de pesados (etano e propano principalmente) e inertes. A composição do gás natural pode variar bastante dependendo de fatores relativos ao campo em que o gás é produzido, processo de produção, condicionamento, processamento, e transporte. Na tabela 2-1, listam-se os constituintes típicos do gás natural.

Tabela 2-1 Constituintes do gás natural

Constituinte	Fórmula
Metano	CH ₄
Etano	C ₂ H ₆
Propano	C ₃ H ₈
Butanos	C ₄ H ₁₀
Pentano	C ₅ H ₁₂
Hexano	C ₆ H ₁₄
Nitrogênio	N ₂
Gás Carbônico	CO ₂
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S
Hélio	He

Fonte: Elaboração própria

O gás natural é um combustível fóssil e uma fonte de energia não-renovável. Esse recurso é encontrado em formações rochosas subterrâneas ou em reservatórios de hidrocarbonetos em camadas de carvão através de jazidas de petróleo, por acumulações em rochas porosas, isoladas do exterior por rochas impermeáveis, associadas ou não a depósitos petrolíferos. A maior parte do gás natural foi formado pelo tempo por dois mecanismos: os gases biogênicos e termogênicos. O gás biogênico é formado a partir de micro-organismos metanogênicos em pântanos ou aterros sanitários. O gás termogênico é formado a partir de material orgânico soterrado em grandes profundidades, com grande pressão atmosférica.

A tabela 2-2 ilustra a diversidade de composições do gás natural através de exemplos de reservas associadas e não associadas em diferentes partes do mundo.

Tabela 2-2 Composição de gases naturais associados e não-associados

Componente	Gás não-associado		Gás associado	
	Salt Lake EUA	Kliffside EUA	Abqaiq Arábia Saudita	Mar do Norte Reino Unido
Metano	95,0%	65,8%	62,2%	85,9%
Etano	0,8%	3,8%	15,1%	8,1%
Propano	0,2%	1,7%	6,6%	2,7%
Butanos	-	0,8%	2,4%	0,9%
Pentano e pesados	-	0,5%	1,1%	0,3%
Sulfeto de hidrogênio	-	-	2,8%	-
Gás carbônico	3,6%	-	9,2%	1,6%
Nitrogênio	0,4%	25,6%	-	0,5%
Hélio	-	1,8%	-	-

Fonte: MATAR e HATCH (2000)

Condicionamento de gás natural é um termo genérico que abrange vários processos unitários (físicos, químicos e mecânicos) pertencentes a um sistema global de tratamento primário da produção de óleo e gás.

Os processos unitários mais comumente utilizados no condicionamento de gás natural são os seguintes: Separação de óleo e gás; Depuração de gás; Filtração de gás; Dessulfurização; Remoção de CO₂; Desidratação; Compressão; Injeção de inibidor de hidrato.

Por sua vez, os principais compostos a serem removidos ou reduzidos a determinados teores estabelecidos por Normas ou padrões pelas etapas descritas acima são os seguintes: água; Compostos sulfurados (H₂S, CS₂, COS, etc); Dióxido de carbono (CO₂); Sólidos (areia, óxidos de ferro, produtos de corrosão); Líquidos (condensado de gás, produtos químicos).

Tal tema vem ganhando cada vez mais importância no Brasil devido ao grande crescimento do mercado de GN no país na última década, e à prospecção e produção de grandes volumes desse energético oriundos da exploração dos campos do Pré Sal, situados a mais de 350km da costa e em profundidades a partir de 2000m.

2.2 Processamento do Gás Natural

A cadeia produtiva do gás natural se divide em 5 etapas. A fase inicial é a de Exploração, a qual está dividida em pesquisa e perfuração. A pesquisa levanta os diversos

fatores que indicam a formação de grandes acumulações de hidrocarbonetos, tais como: presença de rochas geradoras responsáveis pela geração dos hidrocarbonetos; presença de rochas porosas e permeáveis que permitam receber os hidrocarbonetos em seus espaços vazios; presença de “armadilhas” que tenham a capacidade de armazenar grandes quantidades de hidrocarbonetos; e rochas selantes que não deixam os hidrocarbonetos se perderem na superfície. Uma vez identificados todos estes fatores, é feita a perfuração do poço.

Em um segundo momento, temos a fase de desenvolvimento e produção. Depois de confirmada a existência de acumulação de hidrocarbonetos, inicia-se a fase de desenvolvimento e produção. Até este ponto as indústrias de petróleo e gás natural caminham juntas. Nas unidades de produção, parte do gás é utilizada como gás lift para reduzir a densidade do petróleo, facilitando sua extração, e parte é reinjetada com duas finalidades: recuperação secundária (que aumenta a pressão interna do reservatório) ou armazenamento em poços de gás não associado. O restante pode ser consumido internamente na geração de eletricidade e vapor; queimado em flares, caso não haja infraestrutura suficiente que permita seu aproveitamento; escoado para Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN) ou diretamente consumido.

Em seguida, o processo se encaminha para a fase do Processamento, na qual a parcela do gás natural produzida é conduzida através de gasodutos até as Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN's) é processada e transformada em produtos finais para atendimento a clientes finais. Nestas UPGN's, ocorre a separação das frações mais leves do gás natural (metano e etano), e obtêm-se o gás natural seco, o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP formado por propano e butano) e a gasolina natural (pentano e mais pesados).

A quarta fase é a do Transporte: das UPGN's, o gás seco pode ser transportado até os pontos de entrega para as companhias distribuidoras ou, eventualmente, diretamente a um grande consumidor. O transporte do gás natural pode ser feito por meio de dutos, que é a forma convencional; através de cilindros de alta pressão, como o gás natural comprimido (CNC) ou no estado líquido, como gás natural liquefeito (GNL). Na fase líquida, pode ser transportado por meio de navios, barcaças e caminhões criogênicos, a -160°C . Nesta forma líquida, seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes, facilitando o armazenamento. Também nesse caso, para ser utilizado, o gás deve ser revaporizado em equipamentos apropriados.

E, finalmente, a fase de distribuição: a partir do transporte do gás natural, seja por quaisquer meios existentes, este combustível pode ser comprado pelas Concessionárias de Distribuição Estaduais e então vendido para os consumidores finais através dos ramais de distribuição. O gás natural pode ser utilizado de diversas formas. Desde a produção de calor e

frio para o consumo industrial e residencial até a geração de eletricidade em Usinas Termoeletricas e a utilização como matéria-prima pela indústria petroquímica.

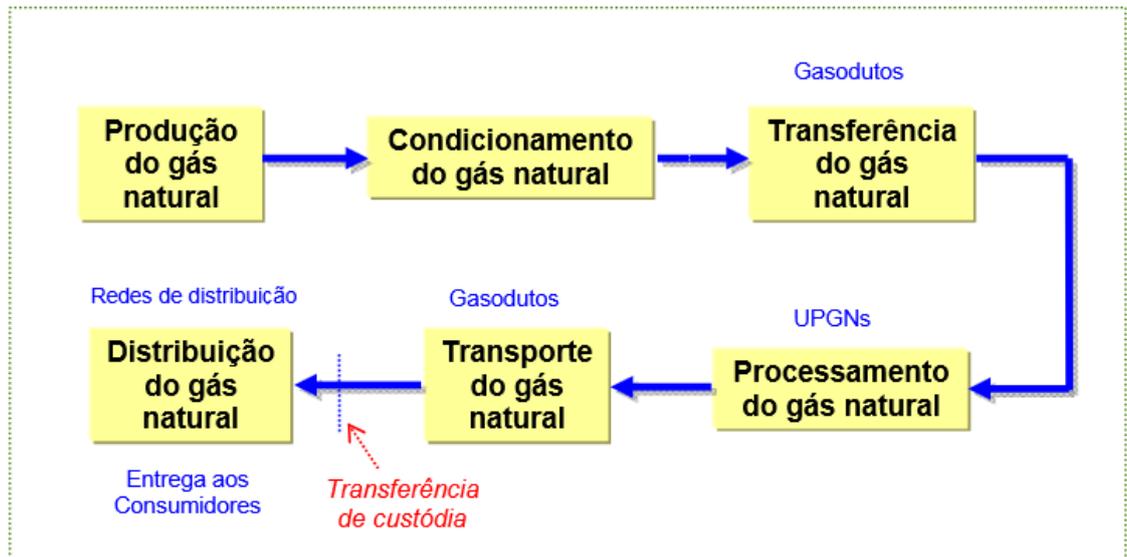


Figura 2-1 Movimentação macro do gás natural

Fonte: DOS SANTOS (2010)

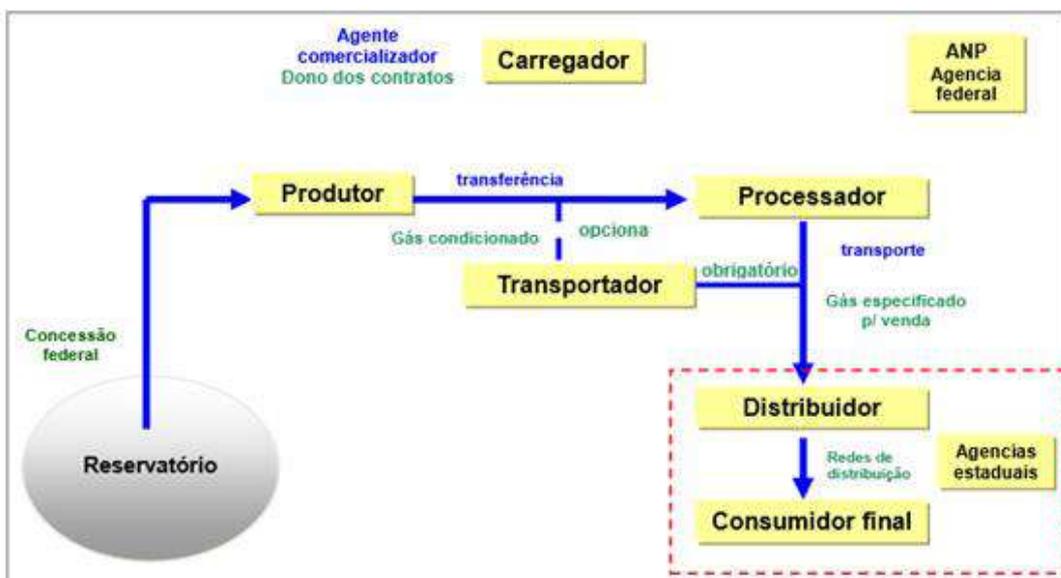


Figura 2-2: Níveis de relacionamentos entre os atores do mercado de gás natural

Fonte: DOS SANTOS (2010)

Com o advento da uniformização da especificação básica para a venda de gás no país, definido na regulamentação do setor, o processamento de gás natural passou a ser um

requisito fundamental e indispensável para o adequado aproveitamento deste combustível, seja em escala industrial, automotiva ou domiciliar.

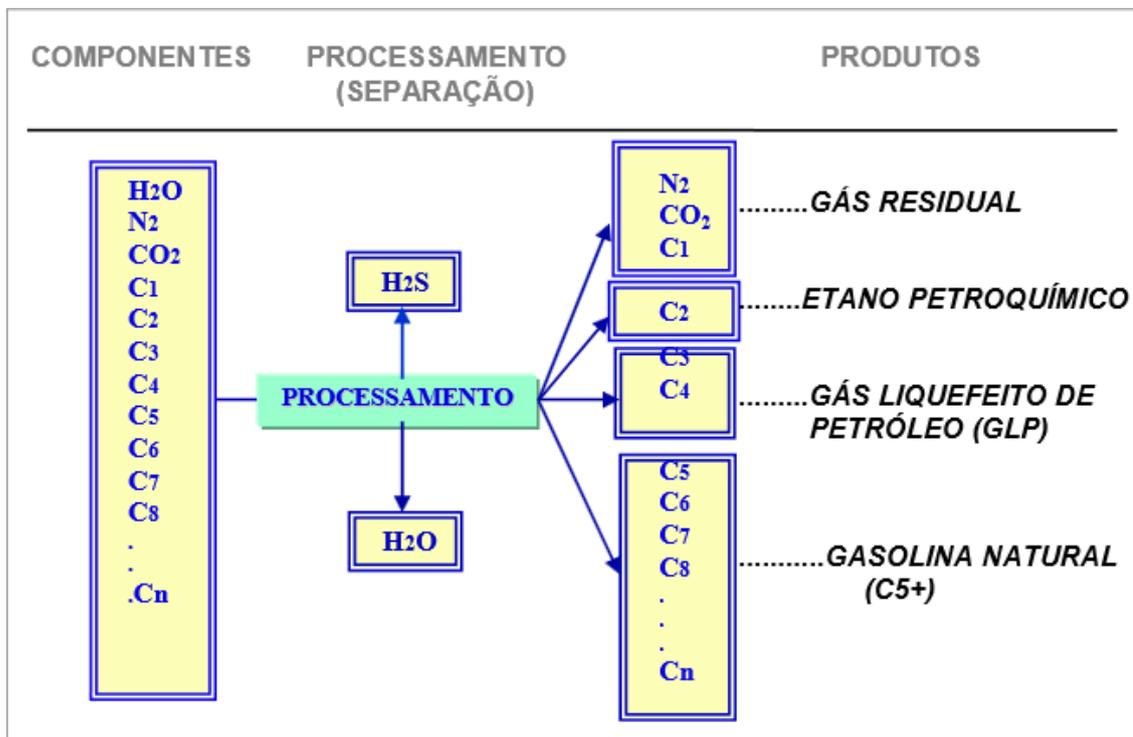


Figura 2-3 Produtos derivados do Gás Natural

Fonte: DOS SANTOS (2010)

Atualmente, o processo viável para o transporte do gás natural obtido pelos poços do Pré Sal é o envio do mesmo por um complexo de gasodutos *subsea*. Tal procedimento é realizado em grandes profundidades, o que implica na exposição a altas pressões externas, podendo atingir valores de 200 bar ou mais, e também a temperaturas baixas, entre 2 e 5°C. Essas condições favorecem a formação de hidratos de CH₄ e outros hidrocarbonetos leves (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, iC₄H₁₀, além de CO₂ e H₂S) na presença de água livre nos escoamentos, seja na forma líquida ou gasosa. As moléculas inorgânicas de caráter ácido formadas (CO₂ e H₂S) são outro ponto de preocupação pois há um efeito sinérgico que ambas desenvolvem com a água gerando um alto potencial corrosivo.

Os hidratos são uma solução sólida, visualmente similar ao gelo, de composição mal definida entre moléculas de hidrocarbonetos de baixa massa molar e água. São passíveis de se aglomerar nos dutos e sistemas valvulares, gerando entupimentos e bloqueios que acarretam riscos, perda de capacidade, paradas operacionais e perda de confiabilidade operacional.

Os hidrocarbonetos ficam encapsulados em uma estrutura cristalina de hidrato, isto é, presos no interior da estrutura. Isto explica o favorecimento da formação de hidratos com moléculas de metano e etano (moléculas de pequeno tamanho).

A estrutura formada pelas moléculas de água e hidrocarbonetos na constituição de um bloco de hidrato depende de características físicas do sistema, tais como pressão e temperatura do ambiente hidratado, conformação física deste ambiente (pontos mortos ou de baixa velocidade de escoamento), características químicas dos constituintes, tais como a composição do gás natural, presença e quantidade de contaminantes (ácidos orgânicos, H₂S, CO₂, sais, e outros), e também a quantidade de água presente.

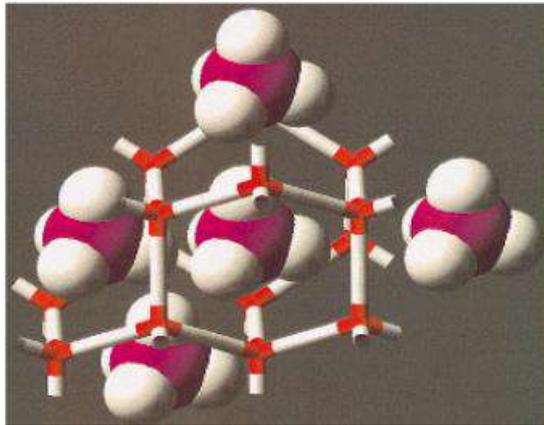


Figura 2-4: Estrutura básica do hidrato

Fonte: DOS SANTOS (2010)

Em condições normais, o hidrato se forma em pontos de mudança de fluxo ou restrições causadas por acessórios de tubulação, isto é, pontos de mudança de fluxo das tubulações ou pontos de instalação de acessórios. A figura 2-5 retrata um exemplo.

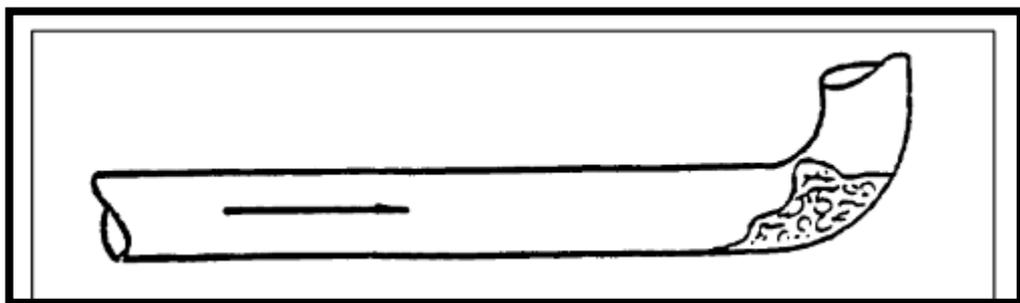


Figura 2-5: Ponto de formação do hidrato

Fonte: DOS SANTOS (2010)

A identificação prática da formação de hidrato passa pelo conhecimento das limitações operacionais da planta de processo no que diz respeito à temperatura de formação de hidrato. A formação de hidrato é detectada quando o sistema necessita de uma maior pressão à montante, isto é, para que a transferência ocorra. Ao final da mesma, o sistema faz a passagem de um instrumento chamado PIG da plataforma offshore até a costa, para que o mesmo remova todo o resíduo do último envio.

Dessa forma, inúmeros estudos visam à desidratação do GN, otimizando e aprimorando o transporte do mesmo às costas brasileiras.

Os poços de Pré Sal utilizam materiais para revestimento interno nos dutos que tem como objetivo minimizar os efeitos corrosivos gerados pelas moléculas inorgânicas e diminuir a perda de temperatura do fluido dentro do tubo.

A figura 2-6 descreve as etapas do processamento do gás natural do reservatório até o seu destino final.

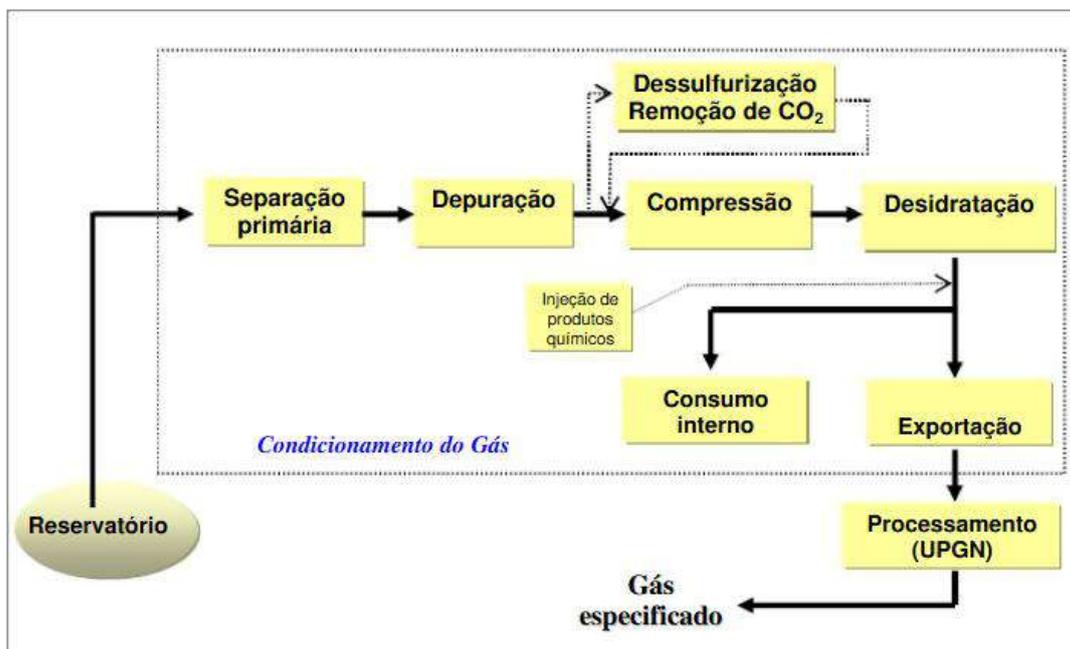


Figura 2-6: Diagrama de blocos do condicionamento do gás natural

Fonte: DOS SANTOS (2010)

2.3 Desidratação do Gás Natural

O presente trabalho estudará a etapa de desidratação de gás natural. A função da mesma é especificar o teor de umidade do gás (a níveis abaixo de 10^{-5} de fração molar) tratado para fins de escoamento para terra, gás lift e gás combustível, evitando a formação de hidratos nestes sistemas. O gás natural oriundo de qualquer formação encontra-se saturado com vapor d'água e, conforme o gás vai se aproximando da superfície dentro da linha de produção do poço, começa a ocorrer formação de água livre.

2.3.1 Desidratação do Gás Natural pela injeção de glicóis

Dentre os diferentes processos de desidratação de gás, o mais comum é a absorção, no qual o vapor d'água presente na corrente gasosa é absorvido em uma corrente de solvente líquido.

Um número considerável de líquidos têm a habilidade de absorver água de gases. Entretanto, para que possam ser utilizados em processos comerciais, é preciso que apresentem certas características. Dentre elas, destacam-se: ser altamente higroscópico, não solidificar em soluções concentradas, não ser corrosivo, não formar precipitados com os constituintes do gás, ser facilmente regenerado a uma alta concentração, ser facilmente separado, ser essencialmente insolúvel em hidrocarbonetos líquidos e ser relativamente estável na presença de compostos sulfurados e gás carbônico em condições normais de operação (CAMPBELL, 1992).

Os compostos que melhor atendem a esses requisitos pertencem à família dos glicóis. O glicol é um álcool comercializado nas seguintes formas: MEG (monoetilenoglicol), DEG (dietilenoglicol), TEG (trietilenoglicol) e TREG (tetraetilenoglicol). As particularidades de cada um serão analisadas a seguir.

O MEG possui alto equilíbrio de vapor com o gás, então pode haver perdas do glicol quando em contato com o gás na torre de absorção. Dessa forma, ele é utilizado para a desidratação de gás natural a temperaturas abaixo de 10°C (MOKHATAB *et al*, 2006).

O DEG também possui alta pressão de vapor, gerando perdas no processo de desidratação. Possui ainda baixa temperatura de degradação (164°C), o que dificulta sua regeneração a purezas mais elevadas, restringindo suas aplicações (MOKHATAB *et al*, 2006).

Apesar de o DEG ser mais barato, o TEG é o agente desidratante mais utilizado nas unidades de condicionamento de gás natural pois possui uma menor perda por arraste, oferece uma maior redução do ponto de orvalho e uma melhor regeneração a altas concentrações.

O TREG, por fim, possui uma maior viscosidade e é mais caro que os demais. Sua única vantagem é a menor pressão de vapor, o que reduz a perda por arraste. Dessa forma, ele é utilizado quando o gás a ser desidratado possui uma temperatura mais elevada (acima dos 50 °C).

Tabela 2-3 Propriedades físicas do MEG, DEG, TEG E TREG.

	MEG	DEG	TEG	TREG
Massa molecular	62,07	106,12	150,17	194,32
Densidade a 20°C (Kg/m³)	1112,48	1115,53	1121,29	1245,43
Viscosidade a 20°C (mPa.s)	20,9	35,7	47,9	60
Pressão de vapor (mmHg a 25°C)	0,12	<0,01	<0,01	<0,01
Temperatura de degradação (°C)	163	162	206	226

Fonte: Adaptado de KLM (2012)

A desidratação realizada por glicol é um processo que promove o contato íntimo entre duas fases, uma gasosa (gás natural) e outra líquida (a solução de glicol). O gás natural úmido (isento de água líquida), com elevado ponto de orvalho, entra na torre contactora (também chamada de torre absorvedora) e recebe em contracorrente a solução de glicol proveniente do sistema de regeneração. O contato entre o gás e a solução de glicol se dá intimamente através do leito recheado (constituído por recheio tipo sela intalox de aço inox, ou recheio estruturado, também de aço inox), e à medida que esta solução desce pela torre, absorve a umidade do gás natural.

No topo da torre absorvedora, um eliminador de névoa remove partículas líquidas de glicol arrastadas pela corrente de gás. O gás seco que sai pelo topo desta torre possui um teor de umidade em torno de 150 ppmv.v. e ponto de orvalho em torno de -1 °C, nos projetos mais recentes. O glicol, que absorve a umidade do gás, sai pelo fundo da torre, passa por filtros para remoção de contaminantes e escoar para o sistema de regeneração para retirada da água absorvida.

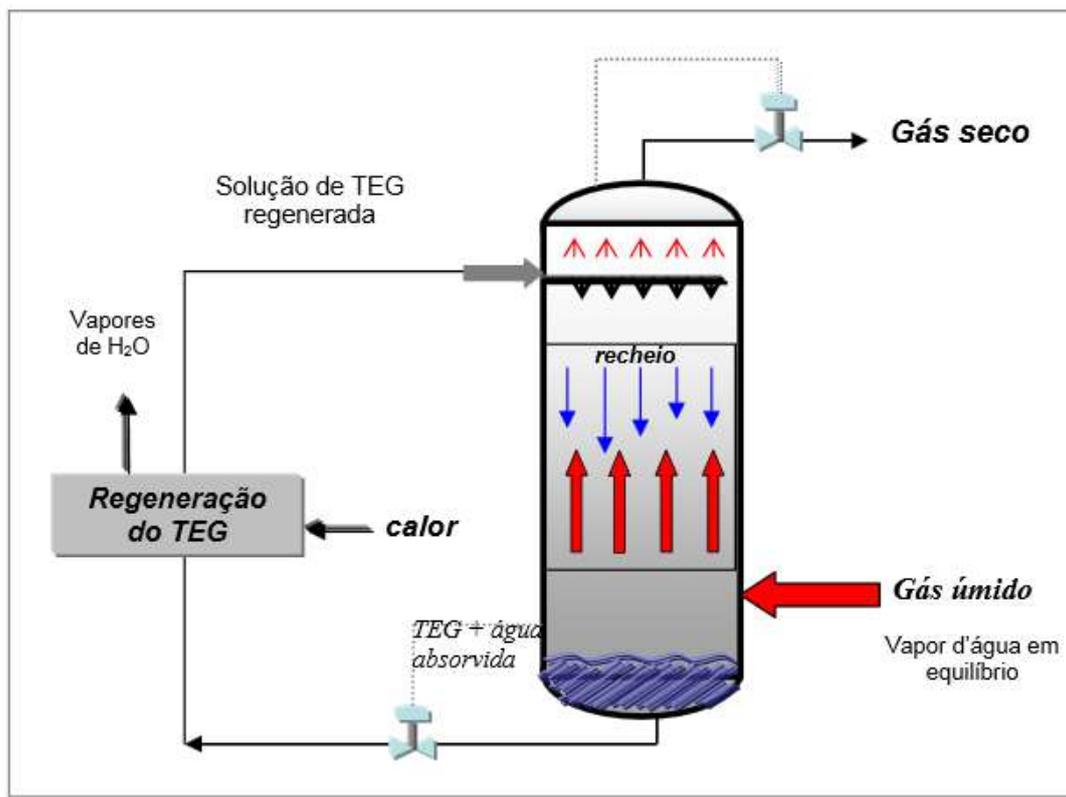


Figura 2-7: Esquema da unidade de desidratação

Fonte: DOS SANTOS (2010)

No processo de regeneração, a corrente de glicol rica em água é inicialmente expandida e aquecida; em seguida, entra em um tanque de flash onde os hidrocarbonetos mais voláteis são vaporizados. Antes de entrar na torre regeneradora, o glicol rico passa por um filtro para remoção de contaminantes e por um trocador de calor no topo da coluna de absorção, onde troca calor com o glicol pobre (quente), de modo a reduzir a demanda energética da planta. Na sequência, o glicol rico entra na torre regeneradora, onde a água é removida por destilação.

2.3.2 Desidratação do Gás Natural por Adsorção

A adsorção é um fenômeno que descreve processos em que moléculas de um gás se fixam na superfície de um sólido por forças de superfície. Nesse contexto, denomina-se adsorbato a substância que é absorvida e adsorvente a substância que adsorve.

No caso da desidratação do gás natural por adsorção, a água forma um filme extremamente fino sobre a superfície do adsorvente (ou dessecante) devido à existência de forças de atração, mas não há reação química. É a chamada adsorção física.

A adsorção física é um fenômeno reversível não específico e normalmente ocorre a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. Por essa razão, é importante a grande área superficial externa e interna associada à estrutura porosa dos adsorventes. Dessa forma, a capacidade de adsorção está relacionada ao tipo e tamanho dos poros, bem como a sua distribuição e a natureza da superfície do adsorvente. Segundo IUPAC (1982), os poros são classificados em função do diâmetro: Macroporos ($d > 50\text{nm}$); Mesoporos ($2 < d < 50\text{nm}$) e Microporos ($d < 2\text{nm}$).

Em comparação com a desidratação por injeção de glicóis, a utilização de dessecantes sólidos é tipicamente mais efetiva, uma vez que consegue reduzir a concentração de água no gás para valores abaixo de 0,1 ppmV. Entretanto, utiliza-se geralmente uma unidade de desidratação com glicóis à montante para reduzir o teor inicial de água até valores em torno de 60 ppmV de forma a minimizar a quantidade de dessecante sólido necessária para a desidratação final do gás (MOKHATAB *et al*, 2006).

Uma grande variedade de materiais adsorventes estão disponíveis no mercado para aplicações específicas. Além daqueles adequados apenas para a desidratação do gás, há outros que também são capazes de remover hidrocarbonetos pesados. Diante da quantidade de opções e das especificidades de cada aplicação, a seleção do adsorvente adequado é uma tarefa complexa.

Nos casos de desidratação do GN, são exigidos certos requerimentos na escolha dos adsorventes de forma a garantir um bom desempenho do processo. Dentre as características desejáveis, destacam-se: (i) alta capacidade de adsorção de água na condição de equilíbrio, reduzindo a quantidade necessária em processo; (ii) elevada seletividade à água, minimizando a remoção indesejada de componentes hidrocarbonetos da fase gasosa; (iii) facilidade de regeneração, i.e, menores temperaturas exigidas para a dessorção, o que traduz a necessidade de uma menor quantidade de energia e assim, menores custos; (iv) alta porosidade do leito sólido, reduzindo a perda de carga no escoamento da fase gás e, dessa forma, a variação de pressão entre a entrada e a saída da unidade; (v) elevada resistência mecânica, garantindo uma grande resistência do material frente às variações de pressão, temperatura e vazão ao longo do processo.

Qualquer adsorvente comercial possui uma área superficial total de 500 a 800 metros quadrados por grama e pode ser segurado na palma da mão. Essa impressionante área

aparente é atingida através da produção de um material com elevada superfície interna e desprezível superfície externa (CAMPBELL, 1996).

Os dissecantes mais comumente utilizados em desidratação são sílica gel, alumina ativada e peneiras moleculares.

Sílica gel é um nome genérico dado a um gel produzido a partir de ácido sulfúrico e silicato de sódio, sendo representado pela fórmula $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Trata-se de um dissecante muito utilizado tanto na desidratação de gases e líquidos como na recuperação de hidrocarbonetos do gás natural.

No caso da desidratação do gás natural, o tipo Sorbead deve ser utilizado, uma vez que é o tipo de sílica gel estável em água. Dentre suas características, estão a alta capacidade de adsorção, elevada performance dissecante e baixo ponto de orvalho (-158°F). Sua vida longa reduz os custos operacionais e sua alta performance aumenta a segurança operacional das plantas de tratamento de gás natural (MOKHATAB *et al*, 2006).

Além da sílica gel, existem muitos tipos de alumina que podem ser utilizados como dissecantes. A alumina ativada é uma forma de alumina sintética ou naturalmente ocorrente que é ativada através do aquecimento. Se aplicada corretamente, ela pode produzir um ponto de orvalho abaixo de -158°F (MOKHATAB *et al*, 2006).

Por fim, peneiras moleculares são aluminossilicatos metálicos de estrutura cristalina, muito similares a argilas naturais. São as chamadas zeólitas.

A tabela abaixo compara as principais características dos materiais adsorventes apresentados acima.

Tabela 2-4 Propriedades dos adsorventes

	Diâmetro nominal do poro (A)	Formato	Resistência Mecânica	T de regeneração	Adsorção em água
Sílica - Gel	> 3,0	Granular ou esférico	Alta	Média	Baixa
Alumina	> 8,0	Granular ou esférico	Elevada	Baixa	Média
Zeólitas	3,0 - 8,0	Cilíndrico, granular ou esférico	Elevada	Média	Altamente seletivos

Fonte: Elaboração própria

Tendo em vista um projeto ótimo de um sistema de desidratação do GN com alta capacidade de adsorção e comparando os diâmetros críticos das principais moléculas envolvidas (H_2O e CH_4), o material que será avaliado neste trabalho são as zeólitas.

2.3.3 Desidratação do Gás Natural por Adsorção em Peneira Molecular

As peneiras moleculares comerciais geralmente pertencem à classe mineral das zeólitas. Estas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio.

As zeólitas podem ser naturais. São, assim, formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. No Brasil, até o momento, não se tem notícia de depósitos naturais de zeólitas em exploração comercial, existindo apenas vários estudos sobre ocorrências que não apresentaram possibilidades de aproveitamento econômico. As zeólitas sintetizadas são originadas a partir de soluções aquosas saturadas, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a $300^\circ C$) e pressão pré-determinadas.

As peneiras moleculares são zeólitas que, por sua vez, são compostos de alumínio e silício (aluminossilicatos) com alto grau de ordenação a nível microscópico. São adsorventes comerciais sintéticos de estrutura cristalina similar a zeólita natural e com aparência de uma argila porosa, além de possuir como sua característica a uniformidade na dimensão de seus poros.

As peneiras moleculares podem ser classificadas em diferentes tipos. As peneiras 4A são compostas de Na_2O , Al_2O_3 e SiO_2 . Já os tipos 3A e 5A são produzidos por troca iônica de cerca de 75% dos íons Na por íons de cálcio e potássio. Similarmente, o tipo 10X é produzido a partir do 13X por troca iônica de cerca de 75% dos íons de sódio e cálcio. Todos os tipos possuem um pH em torno de 10 e são estáveis na faixa de pH de 5 a 12 (CAMPBELL, 1992).

As propriedades das zeólitas, que são de grande importância para os processos industriais, envolvem a sua baixa densidade, alto grau de hidratação, estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, entre outros. Para o projeto em questão, a característica destacada é a sua estrutura, a qual apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, onde se encontrarão os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande quando comparada à sua superfície externa, possibilitando uma alta eficiência de adsorção e transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, tal transferência é limitada pelo diâmetro dos poros.

O tipo A engloba zeólitas cuja estrutura cristalina consiste em espaços intracristalinos conforme mostrados na figura 2-8, onde toda adsorção acontece. O diâmetro de poro efetivo é determinado pelo cátion e sua posição na estrutura. O diâmetro máximo das moléculas que podem entrar na estrutura cristalina e serem adsorvidos estão descritos na tabela 2-5 (CAMPBELL, 1992).

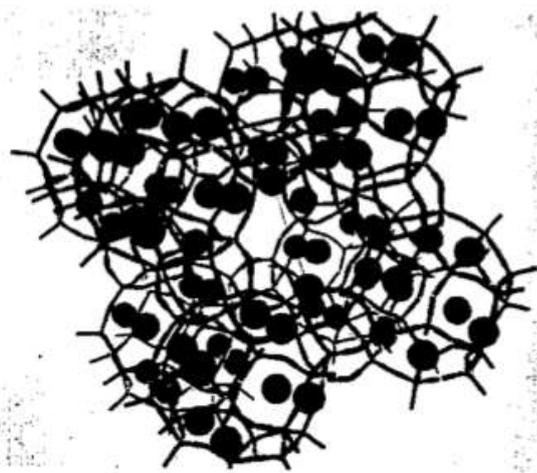


Figura 2-8 Estrutura cristalina das zeólitas tipo A

Fonte: CAMPBELL (1992)

Apesar de apresentarem características de adsorção bastante similares, as peneiras tipo X se diferenciam do tipo A pelas características internas da estrutura cristalina. Elas podem adsorver todas as moléculas adsorvidas pelo tipo A com maior capacidade, além de moléculas maiores, como aromáticos (CAMPBELL, 1992).

Tabela 2-5 Diâmetro máximo da molécula adsorvida em peneiras moleculares

Tipo	Diâmetro da Molécula (°A)
3A – Zeólita de Potássio	3
4A – Zeólita de Sódio	4
5A- Zeólita de Cálcio	5
10X – Zeólita de Cálcio	8
13X – Zeólita de Sódio	10

Fonte: Adaptado de CAMPBELL (1992)

A seleção do tipo de zeólita a ser utilizada, portanto, deve passar pela comparação do diâmetro máximo de molécula que é adsorvida pelo material e da corrente que passará pela separação. A tabela 2-6 complementa a tabela 2-5 nessa escolha, uma vez que fornece o diâmetro crítico de algumas moléculas.

Tabela 2-6 Diâmetro crítico de algumas moléculas

Molécula	Diâmetro Crítico (°A)
Hélio	2,0
Argônio	3,8
Acetileno	2,4
Hidrogênio	2,4
Água	2,8
Monóxido de Carbono	2,8
Dióxido de Carbono	4,0
Dióxido de Enxofre	4,1
Nitrogênio	3,0
Oxigênio	2,8
Metano	4,0
Etileno	4,2
Etano	4,4
Propano	4,9
Sulfeto de Hidrogênio	3,6
n-Parafinas	4,9
Propileno	5,0
Benzeno	5,8

Fonte: Adaptado de KNAEBEL (2005)

Observando as duas tabelas apresentadas, pode-se concluir que os dois tipos de peneiras moleculares indicados à desidratação do gás natural são 3A e 4A, uma vez que são capazes de adsorver a molécula de água, mas não o etano (principal constituinte do gás natural).

Destaca-se ainda que as zeólitas são indicadas para altas temperaturas pois sua diminuição de capacidade é consideravelmente menor do que alumina ou sílica gel acima de 38 °C (CAMPBELL, 1992).

As principais vantagens das peneiras moleculares, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e

composição da estrutura. Dessa forma, é possível atingir concentrações de água abaixo de 0,1 ppm.

O processo de desidratação das correntes de gás natural por adsorção com peneira molecular é exemplificado em Guamaré. As colunas de desidratação são recheadas com peneira molecular, onde este composto com grande área superficial possui características higroscópicas. O sistema de secagem em Guamaré é composto de três colunas, das quais duas operam adsorvendo água do gás natural a pressão de alimentação de 69,5 kgf/cm² e a temperatura de 50 °C, e a terceira coluna atua em processo de dessorção ou em “stand by”.

Na entrada do vaso o gás natural apresenta uma concentração de água de aproximadamente 4000 ppm, característica do próprio gás. Toda a água livre existente no gás é separada do processo e enviada para um depurador de gás. Em cada uma das colunas há uma saída lateral, onde estão presentes pontos para analisadores de umidade. Nesta análise é verificado o ponto de orvalho do gás natural após passar por todo o leito principal. O aumento do ponto de orvalho significa que a peneira molecular está saturando e deve iniciar a regeneração. Na operação de regeneração é usado próprio gás natural seco, que ao sair das colunas de secagem, é encaminhado para um soprador de gás, onde a pressão é elevada de 69,5 kgf/cm² para 72,0 kgf/cm² e a temperatura de 50 °C passa a 53,5 °C. Logo depois o gás é aquecido por uso de óleo térmico até atingir 240 °C, e então é enviado para a coluna de dessorção para a regeneração do leito. O gás usado na regeneração flui para o resfriador “cooler”. Este trocador visa condensar os vapores de água removidos pela corrente gasosa do leito de peneira molecular. Esta corrente de gás úmido, agora já condensada é separada e enviada para a coluna e parte gasosa segue novamente para secagem junto com o gás de carga da peneira molécula.

Durante a operação normal no ciclo de desidratação (adsorção), existem três zonas distintas no leito: a zona de equilíbrio, a zona de transferência de massa (MTZ) e a zona ativa (figura 2-9).

Na zona de equilíbrio, o dissecante está saturado com água. Ou seja, foi atingida sua capacidade de equilíbrio em função das condições de entrada do gás e, portanto, não há adsorção adicional de água.

Toda a transferência de massa se dá na zona MTZ, onde há um gradiente de concentração.

Por fim, na zona ativa, o dissecante possui sua plena capacidade de adsorver água, contendo somente resíduos de água após o ciclo de regeneração.

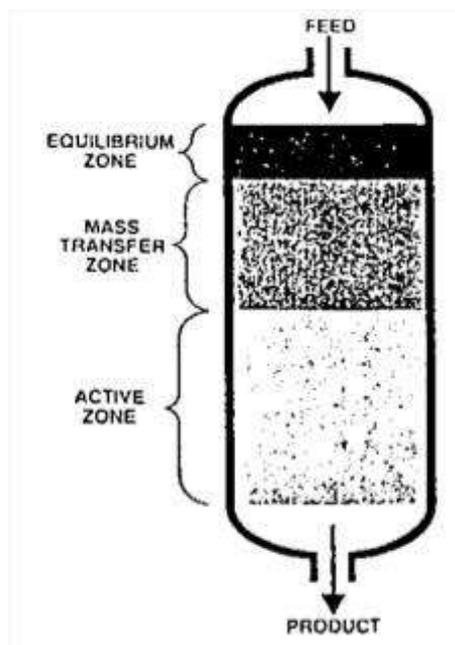


Figura 2-9: Comportamento básico de um leito de adsorção em processo de desidratação de um gás

Fonte: CAMPBELL(1992)

No processo de desidratação, o leito vai se saturando com água e a Zona de Equilíbrio vai se expandindo para baixo. Um leito bem dimensionado apresenta uma Zona de Transferência de Massa (MTZ) de pouca espessura. A alimentação deve ser interrompida quando a MTZ atinge a região de LUB. No início da dessorção (ou regeneração do leito) o topo do leito começa a “secar” primeiro. Com o passar do tempo, o vácuo vai removendo a água retida no leito até “secá-lo totalmente”. Mesmo com a aplicação de um gás de purga o leito ainda irá reter de 1 a 2% do seu peso em água, e em escala industrial com 5% é considerado saturado.

São recomendados leitos altos e estreitos, sem ultrapassar a capacidade de empilhamento da peneira molecular. O fluxo deve ser turbulento, sem exceder à máxima velocidade evitando atrito entre as esferas. Despressurização e repressurização suaves evitando movimentação do leito e estresse excessivo da peneira molecular, respeitando a taxa de 50 psi/seg.

O leito deve ter baixa perda de carga. O tamanho das esferas de Peneira Molecular devem ser compatíveis com a perda de carga disponível no leito. Peneiras Moleculares de menores diâmetros adsorvem melhor mas geram grande perda de carga.

A vida útil de um leito de adsorção pode durar de 8 a 15 anos desde que certas condições sejam seguidas como a garantia de uma perfeita regeneração, evitando a saturação

prematura. Além disso, temperaturas de operação muito altas devem ser evitadas, o leito também não deve ser contaminado (hidrocarbonetos, soda, etc...), deve-se preferir ciclos longos a ciclos curtos, evitar ocorrência de duas fases no fluxo e também evitar impactos no leito.

Após um ciclo de operação, o leito da peneira fica saturado em água, sendo necessário então se iniciar a etapa de regeneração da peneira. Enquanto um leito está sendo regenerado, o outro está em operação normal, desidratando o gás natural carga da unidade.

A regeneração é feita por uma corrente de gás seco a cerca de 220 °C, que é injetada no leito saturado da peneira. A alta temperatura do gás vaporiza e retira a água do leito da peneira. É utilizado um forno para aquecimento do gás utilizado na regeneração. Os equipamentos auxiliares: filtro de poeira, compressor de gás regenerado, resfriador de gás de regeneração e vaso separador completam o sistema de regeneração das peneiras. O gás utilizado na regeneração, após o tratamento nestes equipamentos auxiliares, retorna à corrente principal de carga da unidade. A figura 2-10 apresenta uma maquete do leito das peneiras moleculares que é montado dentro dos reatores de desidratação de gás.

Em 2001, Jullian; Lebas e Thomas desenvolveram um processo de desidratação e recuperação do adsorvente (zeólitas Y, peneira molecular ou carvão ativado) para o processo de desidratação do gás natural. O método envolve a mudança de temperatura entre os processos, ou seja, para cada operação tem-se um valor de temperatura. No caso da adsorção, a temperatura é 25 °C e para a dessorção a temperatura é 100 °C, de maneira que a diferença entre elas seja suficiente para assegurar a adsorção e a dessorção. O processo é adequado para gás com concentração de 0 a 500 ppm de água.

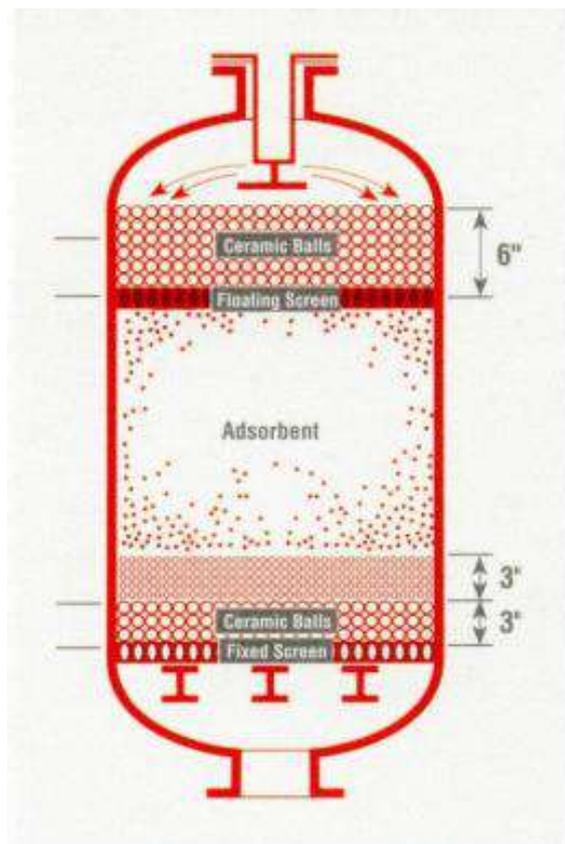


Figura 2-10: Leito de peneiras moleculares

FONTE: Apostila de Processamento de Gás Natural (2010)

2.4 Isotermas de Adsorção

A escolha do adsorvente apropriado para uma determinada separação é um problema complexo. Para guiar essa escolha, utiliza-se como base científica a isoterma de equilíbrio. Considerando as isotermas de equilíbrio de todos os constituintes da mistura gasosa na pressão e temperatura de operação, é possível avaliar a afinidade e a capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorvato (YANG, 2003).

Isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem a adsorção a temperaturas constantes. Mais especificamente, equacionam a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente em função da concentração do adsorvato presente em solução (a uma determinada temperatura).

O equilíbrio é atingido quando a quantidade de soluto adsorvida é igual à quantidade dessorvida. Então, as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida permanecem constantes.

Segundo a IUPAC (1982), a maioria das isotermas podem ser agrupadas em seis tipos, conforme a figura 2-11.

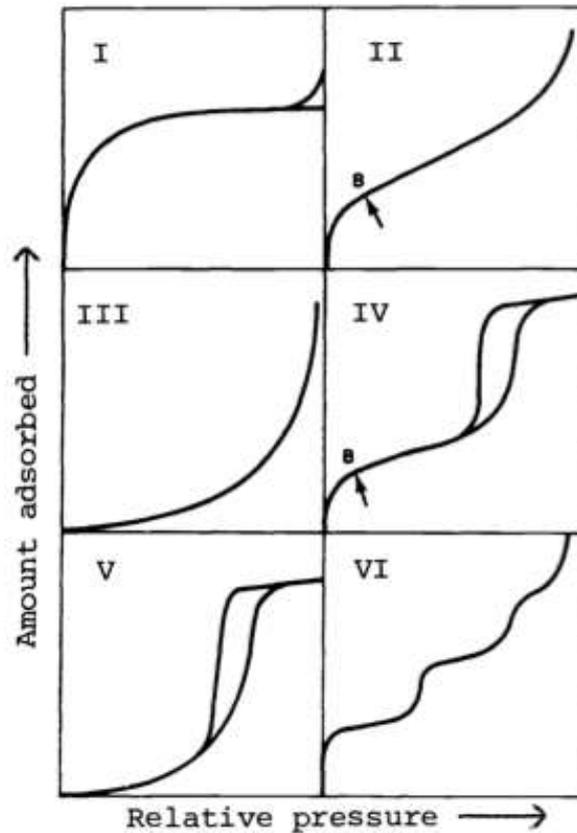


Figura 2-11: Tipos de isotermas de adsorção

Fonte: IUPAC (1982)

A isoterma Tipo I é dada por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo carvão ativado, zeólitas e certos óxidos porosos. Nesse caso, a adsorção é limitada pela acessibilidade ao microporo e não pela área superficial. Trata-se do tipo mais comum de isoterma e é conhecida como Isoterma de Langmuir.

A isoterma Tipo II é obtida por adsorventes não porosos ou macroporosos e representa a adsorção mono e multicamada. No ponto B (início da seção intermediária quase linear da isoterma) tem-se o estágio no qual a cobertura da monocamada está completa e a adsorção multicamada está prestes a começar.

A isoterma Tipo III não é comum. O melhor exemplo conhecido é o da adsorção de vapor d'água em carbonos não porosos.

A isoterma tipo IV é obtida para adsorventes industriais mesoporosos e retrata a condensação capilar que ocorre neste tipo de poro.

A isoterma tipo V é incomum, mas é obtida para determinados adsorventes porosos. Neste caso, a interação adsorvente-adsorvato é fraca.

Por fim, a isoterma tipo VI representa a adsorção multicamada em etapas em uma superfície uniforme não porosa. A altura do degrau no gráfico representa a capacidade de adsorção para cada camada adsorvida.

A seguir serão destacadas algumas isotermas muito utilizadas para avaliar processos de adsorção.

2.4.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a mais simples, porém mais utilizada para aplicações práticas. O modelo de Langmuir descreve quantitativamente a adsorção em monocamada e foi inicialmente desenvolvida para a adsorção de gases em carvão ativado. As seguintes hipóteses foram feitas (CARPINÉ, 2011):

- As moléculas são adsorvidas em sítios de adsorção;
- A adsorção máxima é dada pela saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente;
- O adsorvente possui uma capacidade finita de adsorção para o adsorvato;
- Energeticamente, a superfície é uniforme;
- As moléculas já adsorvidas não interferem na adsorção dos demais sítios.

A isoterma de Langmuir para a adsorção de um componente puro é dada pela seguinte equação:

$$\theta = \frac{N}{m} = \frac{b * P}{1 + b * P}$$

Onde:

b: parâmetro da equação de Langmuir [bar];

θ : fração de cobertura;

N: quantidade de matéria adsorvida por massa de adsorvente [gmol/kg];

m: retenção de saturação [gmaol/kg];

P: pressão [bar].

Pode-se notar que a pressões baixas a isoterma reduz-se à Lei de Henry:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{N}{P} = b * m = K'_H$$

A isoterma de Langmuir pode ser usada para sistemas multicompostos na seguinte forma:

$$\frac{N_i}{m_i} = \frac{b_i * P_i}{1 + \sum_{j=1}^{nc} b_j * P_j}$$

2.4.1.2 Isoterma Unilan

Esta equação pertence a uma família de isotermas de três constantes que leva em conta as heterogeneidades do sólido e não considera as interações adsorvato-adsorvato.

A equação de Distribuição Uniforme de Langmuir (UNILAN) é:

$$N = \frac{m}{2 * s} * \ln \left(\frac{c + P * e^{+s}}{c + P * e^{-s}} \right)$$

Onde:

c = constante * eE/RT [bar]

s = 31/2 σ /RT [-]

m = retenção de saturação [gmol/Kg]

Importante notar que “c” cresce exponencialmente com 1/T e “s” cresce linearmente com 1/T. De acordo com MYERS (1984), “m” decresce com T de acordo com a relação $m=V/v^0$, onde V é o volume do poro do sólido e v^0 é o volume molar do adsorvato no estado líquido saturado.

2.4.1.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Buscando melhorar a isoterma de Langmuir, pode-se utilizar uma formação de potências, conforme a seguinte equação empírica:

$$\theta = \frac{N}{m} = \frac{b * P^t}{1 + b * P^t}$$

Trata-se de uma equação inconsistente em termos da termodinâmica, já que não se aproxima da Lei de Henry a baixas pressões. Por outro lado, os resultados para sistemas binários obtidos a partir desta isoterma são bastante promissores.

2.4.1.4 Isoterma de Toth

A isoterma de adsorção de Toth é expressa pela seguinte equação:

$$N = \frac{m * P}{(b + P^t)^{1/t}}$$

onde “b” [bar]^t, “m” [gmol/kg] e “t” [-] são parâmetros que variam com a temperatura.

2.4.1.5 Isoterma de BET

A Isoterma de BET considera a formação de mais de uma camada de adsorção. Cada molécula adsorvida na primeira camada fornece um sítio para a molécula da próxima camada. Dessa forma, a partir da segunda camada, as moléculas estão em contato com outras moléculas iguais e não mais com os átomos do sítio ativo. O comportamento das camadas, portanto, é modelado como o de um líquido saturado (PASSOS, 2002). A equação resultante é:

$$\frac{N}{m} = \frac{b * \left(\frac{P}{P^*}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P^*}\right) * \left(1 - \frac{P}{P^*} + b * \frac{P}{P^*}\right)}$$

onde P^V corresponde à pressão de vapor do líquido saturado.

2.5 Teoria de processos de adsorção em modo contínuo

Os processos contínuos de separação por adsorção gás-sólido, apesar de não serem usuais (os processos em batelada predominam), podem proporcionar diversos ganhos. Apesar de envolverem a movimentação do sólido (e não só do gás), eles possibilitam a diminuição do inventário de adsorvente e a maximização da utilidade da força motriz de separação pelo contato das fases em contracorrente (PASSOS, 2002).

Conforme PASSOS (2002), é possível simular um regime estacionário para processos em equilíbrio de adsorção gás-sólido multicomponente em cascatas multi-estágio e multiconectadas. Neste caso, substitui-se o conceito clássico de “correntes materiais” pelo de “movimentos de quantidades de material” com origem e destinos definidos pela conectividade do processo.

A principal característica dessa abordagem é a consideração de estruturas de separação, via adsorção gás-sólido de equilíbrio, em um contexto de contato em contracorrente (PASSOS, 2002), onde conta-se com um movimento de sólidos descendente e um movimento de gás ascendente.

Apesar de ainda não tecnologicamente disponível, é possível modelar e simular essa alternativa de separação de forma a avaliar a performance e verificar a viabilidade teórica para separação, no caso, da água do gás natural (PASSOS, 2002).

Esse tipo de alternativa pode ser chamada de processos CGSA (*ConnectedStream-LessGasAdsorption*). Nessa abordagem, substitui-se o conceito de “corrente material” pelo de “movimentos materiais” (de gás e sólido) ao longo de cascatas de estados que estão associados a estágios de equilíbrio. Esses estágios, na verdade, não existem. Há deslocamentos de recipientes de sólido sob pressão ao longo de uma cascata de estados de equilíbrio. Conforme percorrem a cascata, os recipientes sofrem a substituição de fase gás, que é impulsionada na direção oposta, estabelecendo um padrão de contatos em contracorrente (PASSOS, 2002).

O mecanismo físico-químico responsável pelo processo é a diferença de fugacidade de componentes entre as fases contatadas, promovendo a separação em estágios sucessivos (PASSOS, 2002).

3 METODOLOGIA

Para estudar a desidratação do gás natural por adsorção em peneira molecular, escolheu-se no presente trabalho utilizar a abordagem dos processos contínuos. Mais precisamente, tem-se regime estacionário para processos em equilíbrio de adsorção gás-sólido multicomponente em cascatas multi-estágio e multiconectadas.

Todas as análises foram realizadas com base no trabalho de Passos (2002), conforme descrição a seguir, utilizando o simulador desenvolvido no programa MATLAB pela mesma e adaptando-o para as particularidades do processo de desidratação do gás natural.

Tal simulação contou com uma cascata de adsorção. (Figura 3-1). A análise foi feita com leitos em pressão e temperatura definidas, variando a quantidade de sólido (zeólita 4A) e o número de estágios, de modo a avaliar o desempenho da desidratação do gás natural.

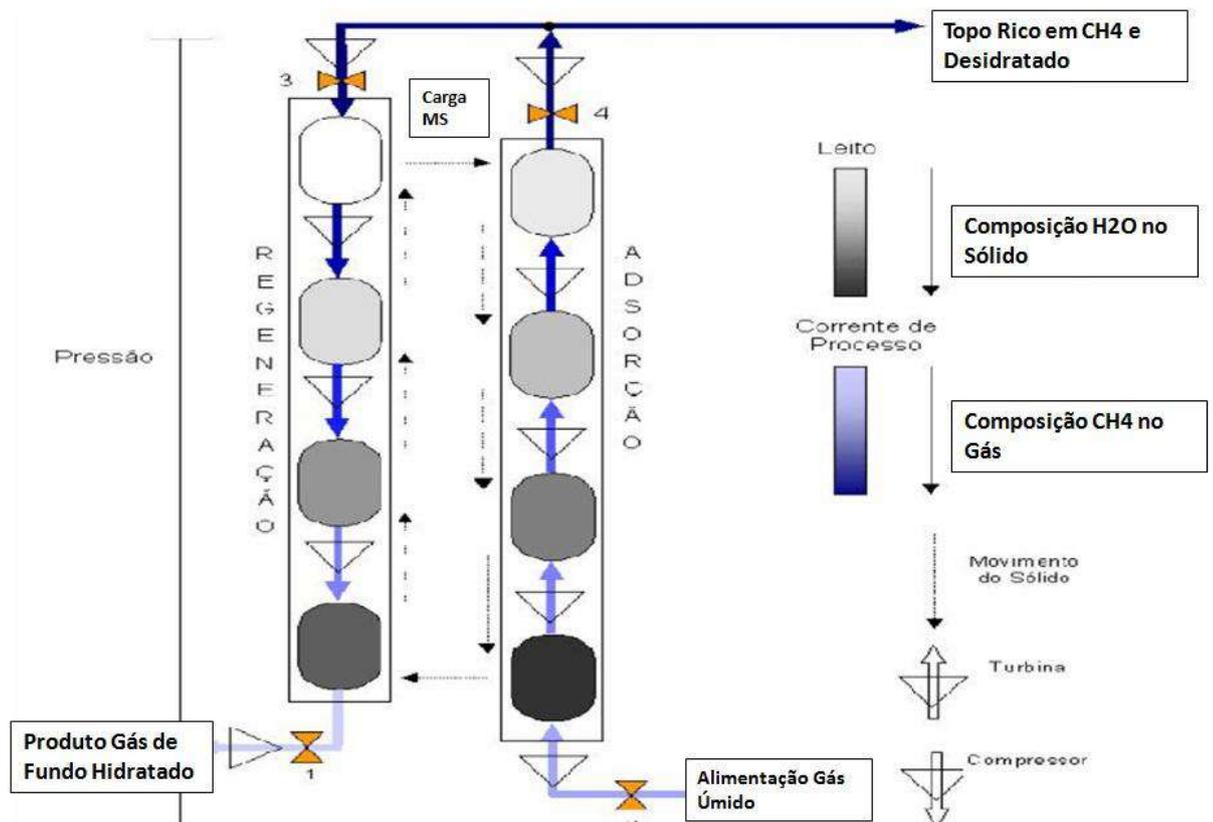


Figura 3-1: Processo de Adsorção Contínua Multiestágio

Fonte: Adaptado do programa de simulação Simad

Para o cálculo do equilíbrio foi implementada a teoria IAS (*Ideal Adsorbed Solution*), que utiliza as isotermas dos componentes puros. O modelo de adsorção utilizado foi o de Toth, que é de três constantes, os quais incorporam a heterogeneidade da superfície sólida. O desenvolvimento do simulador foi realizado em MATLABTMv.6.0 por PASSOS (2002).

3.1 Representação de Processos CSGA em Grafos Orientados

A teoria dos grafos é uma forma eficiente de descrever estruturas complexas formadas por objetos/estados (os vértices), interconectados por relações/associações/transformações orientadas (as arestas), seguindo um padrão ou densidade de conectividade (BOAVENTURA NETTO, 1979 *apud* PASSOS, 2002).

Seguindo a metodologia de PASSOS e MEDEIROS (2001), os vértices correspondem aos estágios de equilíbrio de adsorção e as arestas são os movimentos (entradas, retiradas e conexões) de fases. Arestas de gás e adsorvente são expressas respectivamente em unidades de volume e moles de sítios de adsorventes. A representação de grafos de um estágio de equilíbrio de adsorção é mostrada na Figura 3-1. As arestas são agrupadas em seis vetores listados na Tabela 3.2. Na tabela 3.3, são encontrados os objetos de composição, pressão e temperatura, relacionados aos vértices (nc: números de componentes, N: número de vértices). Os objetos de composição, pressão e temperatura relacionados às alimentações externas são definidos na Tabela 3.4.

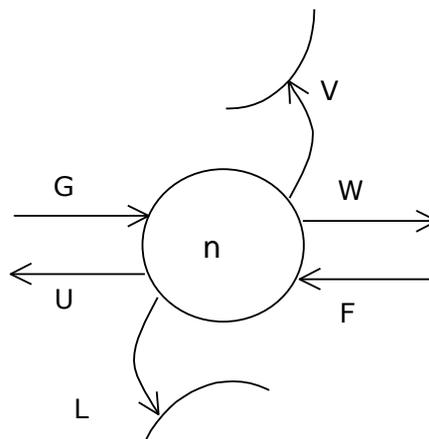


Figura 3-3-2: Representação em grafo de um estágio de equilíbrio n, onde V e L são as conexões para movimentos de gás e sólido; W e U são retiradas de gás e sólido; F e G são entradas de gás e sólido.

Fonte: PASSOS e MEDEIROS (2001)

Tal metodologia indica que as propriedades (frações molares, P, T) pertencem aos vértices, mas são transmitidas para as arestas, dessa forma, propriedades associadas a uma aresta são dadas pelo seu vértice de partida. A conectividade dos grafos é definida por uma matriz de incidência aresta-vértice \underline{M}_E (dimensão $N \times NE$), onde “E” se refere à uma classe de aresta válida pertencente à Tabela 3.5 e com dimensão NE.

A convenção usada para definir os elementos de matrizes de incidência neste trabalho é a usual: $[\underline{M}_E] (i,j) = 1$ se a aresta j entra no vértice i, $[\underline{M}_E] (i,j) = -1$ se a aresta j deixa o vértice i; e $[\underline{M}_E] (i,j) = 0$ se a aresta j não encosta no vértice i.

Tabela 3-1 Classes de Arestas em grafos CSGA

$\underline{V}^T = [V_1 \dots V_{NV}]$	Conexões para movimentos volumétricos de gás (m^3)
$\underline{L}^T = [L_1 \dots L_{NL}]$	Conexões para movimentos volumétricos de sítios adsorventes (m^3)
$\underline{F}^T = [F_1 \dots F_{NV}]$	Entrada volumétrica de gás (m^3)
$\underline{G}^T = [G_1 \dots G_{NV}]$	Entrada de sítios adsorventes (m^3)
$\underline{W}^T = [W_1 \dots W_{NV}]$	Saída volumétrica de gás (m^3)
$\underline{U}^T = [U_1 \dots U_{NV}]$	Saída de sítios adsorventes (mol)

Fonte: PASSOS (2001)

Tabela 3-2: Vértices de objetos de composição

$\underline{P}^T = [P_1 \dots P_N]$	Vetores de pressão para vértices ($1 \times N$)
$\underline{Y}^T = [Y_1 \dots Y_N]$	Matrix de frações molares da fase gasosa ($nc \times N$) para vértices
$\underline{T}^T = [T_1 \dots T_N]$	Vetor de temperaturas para vértices ($1 \times N$)
$\underline{\theta}^T = [\theta_1 \dots \theta_N]$	Matrix de frações de cobertura da fase adsorvente para vértices ($nc \times N$)

Fonte: PASSOS (2001)

Tabela 3-3: Entradas de objetos de composição

$\underline{P}_F^T = [P_{F1} \dots P_{FNF}]$	Vetor de pressões (1xNF) para entradas de gás
$\underline{Z} = [Z_1 \dots Z_{NF}]$	Matriz de frações molares das entradas de gás (ncxNF)
$\underline{T}_F^T = [T_{F1} \dots T_{FNF}]$	Vetor de temperaturas para entradas de gás
$\underline{\eta}^T = [\eta_1 \dots \eta_{NG}]$	Matriz de frações molares das entradas de adsorvente

Fonte: PASSOS (2001)

Outro subtipo necessário de matriz de incidência vértice-aresta é a matriz de incidência de saída \underline{M}_E^S , com dimensão $N \times N_E$, onde “E” se refere novamente à uma classe de aresta válida na Tabela 3-2 acima (dimensão N_E) com as seguintes convenções para a definição de elemento: $[\underline{M}_E^S] (i,j) = 1$ se a aresta j deixa o vértice i e $[\underline{M}_E^S] (i,j) = 0$ caso contrário.

Pelas Tabelas 3-5, 3-6 e 3-7, com as suas matrizes de incidência aplicáveis, e admitindo uma relação de equilíbrio de adsorção explícita na composição da fase vapor e comportamento volumétrico de gás ideal (não essencial), as relações para processos CSGA são obtidas diretamente por:

- Balanço de Massa componente-vértice (Matriz EqnsncxN)

$$\underline{\theta} \cdot \underline{M}_L^S \cdot \text{Diag}(\underline{L}) \cdot \underline{M}_L^T + \underline{\theta} \cdot \underline{M}_U^S \cdot \text{Diag}(\underline{U}) \cdot \underline{M}_U^T + \underline{Z} \cdot \text{Diag}((\underline{F} \cdot \underline{P}_F) / (\underline{R} \cdot \underline{T}_F)) \cdot \underline{M}_G^T + \underline{Y} \cdot (\underline{P} / \underline{R} \cdot \underline{T}) \cdot \underline{M}_W^S \cdot \text{Diag}(\underline{W}) \cdot \underline{M}_W^T + \underline{Y} \cdot (\underline{P} / \underline{R} \cdot \underline{T}) \cdot \underline{M}_S^V \cdot \text{Diag}(\underline{V}) \cdot \underline{M}_V^T + \underline{\eta} \cdot \text{Diag}(\underline{G}) \cdot \underline{M}_G^T = 0 \quad (1)$$

- Balanço de vértice de sítio de adsorção (Vetor Eqns Nx1)

$$\underline{M}_L \cdot \underline{L} + \underline{M}_G \cdot \underline{G} + \underline{M}_U \cdot \underline{U} = \underline{0} \quad (2)$$

- Equilíbrio de adsorção componente – vértice

$$\underline{Y} - [g(\theta_1, P_1) \dots g(\theta_N, P_N)] = \underline{0} \quad (3)$$

- Fração molar do vértice normalizado da fase gasosa (equação vetor 1xN)

$$\underline{1}^T \cdot \underline{Y} \cdot \underline{1}^T = \underline{0}^T \quad (4)$$

A relação de equilíbrio para o vértice n é escrita como $\underline{Y}_n = g_n(\theta_n, P_n)$. Para o modelo de adsorção de Langmuir é dado por:

$$Y_n = \frac{k^{-1} \cdot \theta_n}{P_n \cdot (1 - k^{-1} \cdot \theta_n)} \quad (5)$$

onde $K = \text{Diag}(K_1 \dots K_{nc})$ e K_i é a constante de Langmuir para a interação do adsorvente com o componente i , calculado com a respectiva constante de Henry (H_i) no limite de baixa pressão.

Definindo T_0 (K) como a temperatura de referência, Ω (m^3) como o volume de um leito na cascata, ε como a porosidade do leito e γ (bar) dada pela equação a seguir:

$$\gamma = \frac{\Omega (1 - \varepsilon) \cdot Q_s \cdot R \cdot T_0}{\Omega \varepsilon} \quad (6)$$

Novas variáveis adimensionais das arestas e vértices podem ser formuladas de acordo com a equação 7 abaixo:

$$f_D = \frac{D}{\Omega(1-\varepsilon) \cdot Q_s} \quad (7)$$

$$f_T = \frac{T}{T_0}$$

Onde “E” se refere à uma classe de aresta da fase gasosa, “D” se refere à uma classe de aresta da fase adsorvente e “T” está designado como a temperatura do vértice (\underline{T}) ou a temperatura de entrada do gás (\underline{T}_F).

Matrizes de quatro ($N \times N$), um ($NG \times N$) e um ($NF \times N$), orientado pela classe de aresta, são definidas:

$$\underline{R}_L = \underline{M}_L \cdot \underline{\text{Diag}}(f_L) \cdot \underline{M}_L^T$$

$$\underline{R}_U = \underline{M}_U^S \cdot \underline{\text{Diag}}(f_U) \cdot \underline{M}_U^T$$

$$\underline{R}_F = \underline{\text{Diag}}(PF) \cdot \underline{\text{Diag}}(f_{TF})^{-1} \cdot \underline{\text{Diag}}(f_F) \cdot \underline{M}_F^T$$

$$\underline{R}_G = \underline{\text{Diag}}(f_G) \cdot \underline{M}_G^T$$

$$\underline{R}_V = \underline{M}_V^S \cdot \underline{\text{Diag}}(f_V) \cdot \underline{M}_V^T$$

$$\underline{R}_W = \underline{M}_W^S \cdot \underline{\text{Diag}}(f_W) \cdot \underline{M}_W^T$$

As equações 1 e 2 podem ser reescritas por:

$$\theta \cdot \gamma \cdot (\underline{R}_L + \underline{R}_U) + \mu \cdot \gamma \cdot \underline{R}_G + Z \cdot \underline{R}_F + y \cdot \text{diag}(P) \cdot \text{diag}(f_T^{-1}) \cdot (\underline{R}_V + \underline{R}_W) = \underline{0} \quad (8)$$

$$\underline{M}_L \cdot f_L + \underline{M}_G \cdot f_G + \underline{M}_U \cdot f_U = \underline{0} \quad (9)$$

Verifica-se que o modelo CSGA tem $2 \cdot N \cdot nc + 2 \cdot N$ equações (eqs 8, 9, 3 e 4) para $2 \cdot N \cdot nc + N + N_V + N_L$ variáveis ($\underline{Y}, \underline{\theta}, \underline{P}, \underline{V}, \underline{L}$). Portanto, para a implementação numérica do

modelo, é preciso ainda eliminar graus de liberdade e reduzir seu tamanho. Isto é feito da seguinte forma: eliminação de \underline{Y} através da eqns 3; especificação de N_L-N elementos de \underline{f}_L de forma que os elementos restantes podem ser obtidos através das eqns9; especificação dos parâmetros de arestas e vértices e das matrizes de composições de entrada $\underline{f}_v, \underline{f}_w, \underline{f}_u, \underline{f}_f, \underline{f}_g, \underline{f}_t, \underline{f}_{TF}, \underline{Z}, \underline{\eta}$. O modelo final é expresso somente em variáveis $[\underline{\theta}, \underline{P}]$, restando as equações 8 e 4 a serem resolvidas. A solução numérica foi implementada com o método de Newton-Raphson acelerado por otimização degrau unidimensional na direção de busca gerada em cada iteração. A matriz jacobiana tem uma estrutura bloco-esparsa $N \times N$ e cada bloco possui dimensão $(nc+1) \times (nc+1)$.

A figura 3-2 mostra a matriz jacobiana para o processo CGSA da figura 3-1. Os blocos não-zero na jacobiana são calculados analiticamente. Existindo uma conexão $m \rightarrow n$ entre os vértices m e n , \underline{J}_{nm} , mostrado abaixo, é a matriz sub-jacobiana de relacionamentos 8 e 4 para vértice n relativo a variáveis (θ, P) de m .

$$\underline{J}_{nm} = \begin{bmatrix} J_{8\theta} & J_{8P} \\ J_{4\theta} & J_{4P} \end{bmatrix}$$

$$\underline{J}_{8\theta} = (R_L(m,n) + R_U(m,n))\underline{J} + (R_v(m,n) + R_w(m,n)) \cdot (\underline{K}^{-1} + P_m \cdot \underline{Y}_m \cdot \underline{1}^T) (1 - \underline{1}^T \cdot \underline{\theta}_m)$$

$$\underline{J}_{8P} = \underline{0}$$

$$\underline{J}_{4\theta} = (1/P_n) \cdot (\delta_{nm}) \cdot \underline{1}^T \cdot (\underline{K}^{-1} + P_n \cdot \underline{Y}_n \cdot \underline{1}^T) (1 - \underline{1}^T \cdot \underline{\theta}_n)$$

$$\underline{J}_{4P} = - (1/P_n) \cdot (\delta_{nm}) \cdot \underline{1}^T \cdot \underline{Y}_n$$

Em uma iteração newtoniana o sistema linear definido pela jacobiana bloco-esparsa é resolvido com um robusto processador de sistema linear bloco-esparso desenvolvido no H2CIN. Estimativas iniciais foram geradas pela resolução das equações 8 e 4 adotando uma relação de equilíbrio linear.

3.2 Hipóteses acerca do sistema termodinâmico

Conforme PASSOS e MEDEIROS (2001), as seguintes considerações foram feitas:

- O processo é regido pelo equilíbrio e são ignorados os efeitos dos fenômenos de transporte;
- O equilíbrio local entre o adsorvente e o adsorvato é instantâneo;
- A dispersão axial no leito é desprezível;
- Não há velocidade radial ou gradientes de concentração no leito;
- Os efeitos térmicos de adsorção são desprezados;
- O comportamento volumétrico da fase vapor é dado por $P * V = Z * R * T$;

A utilização da abordagem baseada no conceito de equilíbrio permite que as condições de operação sejam facilmente obtidas. Além disso, os parâmetros do modelo são obtidos diretamente dos dados de equilíbrio e a modelagem pode ser reduzida um sistema de equações algébricas (RUTHVEN, 1994 *apud* PASSOS, 2002).

A zeólita escolhida foi a 4A com as seguintes características:

Tabela 3-0-1: Características da peneira molecular zeólita 4A

Densidade (kg/m ³)	689
Porosidade	38%
Saturação (moles de H ₂ O/kg de zeólita 4A)	15

Fonte: Elaboração própria

Admitindo que o gás é ideal e objetivando uma corrente de entrada saturada em água, podemos calcular a composição inicial da carga através da equação abaixo:

$$Y^{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P_{\text{sat}}(T \text{ de processo})}{\text{Pressão total}}$$

Retomando a equação da isoterma de Toth evidenciada no item 2.4.1.1, segue:

$$N = \frac{m * P}{(b + P^t)^{1/t}}$$

Tabela 3-2: Parâmetros utilizados na Isoterma de Toth

Parâmetros Isoterma	H ₂ O	CH ₄
m (gmol/kg)	15.556	0.0015
b (bar)	9	30
t	0.9	0.95

Fonte: Elaboração própria

Desta forma, é possível desenvolver a tabela com as premissas para a simulação do processo de adsorção do gás natural em peneira molecular.

Tabela 3-3 Sistema Termodinâmico

Composição Inicial da Carga	0.15% H ₂ O de saturação e 99.85% CH ₄
Temperatura	40°C
Pressão de entrada	50 bar
Retenção de água	28% m/m
Retenção de metano	0,0028% m/m
Composição Final da Carga	≤ 1ppm mol

Fonte: Elaboração própria

De acordo com a tabela acima, verificamos que o componente chave pesado é a água, visto que esse seria adsorvido preferencialmente, enquanto o metano é o chave leve. O trabalho focou em processo de cascata contínua de adsorção em contracorrente com o gás.

Conforme dito anteriormente, a desidratação foi simulada com apenas uma cascata, a de adsorção (ou enriquecimento). Para avaliar a performance do processo, 3 casos foram sugeridos definindo os parâmetros Ω (fração volumétrica Gás/(Gás + Sólido) por estágio) e N (número de estágios).

Tabela 3-4: Parâmetros definidos para as simulações

Simulação	Ω	N
Caso 1	0.9997	3
Caso 2	0.9992	8
Caso 3	0.8	4

Fonte: Elaboração própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão analisados os resultados das simulações (casos 1, 2 e 3) executadas através do programa Simad. Todos os gráficos foram extraídos do mesmo.

4.1 Caso 1: $N=3$ e $\Omega=0,9997$

Ao rodar o caso 1, ou seja, com três estágios de adsorção e pouco sólido (99,97% de gás em volume), foram necessárias 4 iterações para convergir no loop principal. A figura 4-1 ilustra os principais gráficos relacionados a esta simulação. Da esquerda para a direita e de cima para baixo, temos: frações molares dos dois componentes em cada estágio (azul corresponde à água e verde ao metano); queda de pressão; retenção (*hold-up*) de cada um dos componentes; e queda do logaritmo do erro em cada iteração.

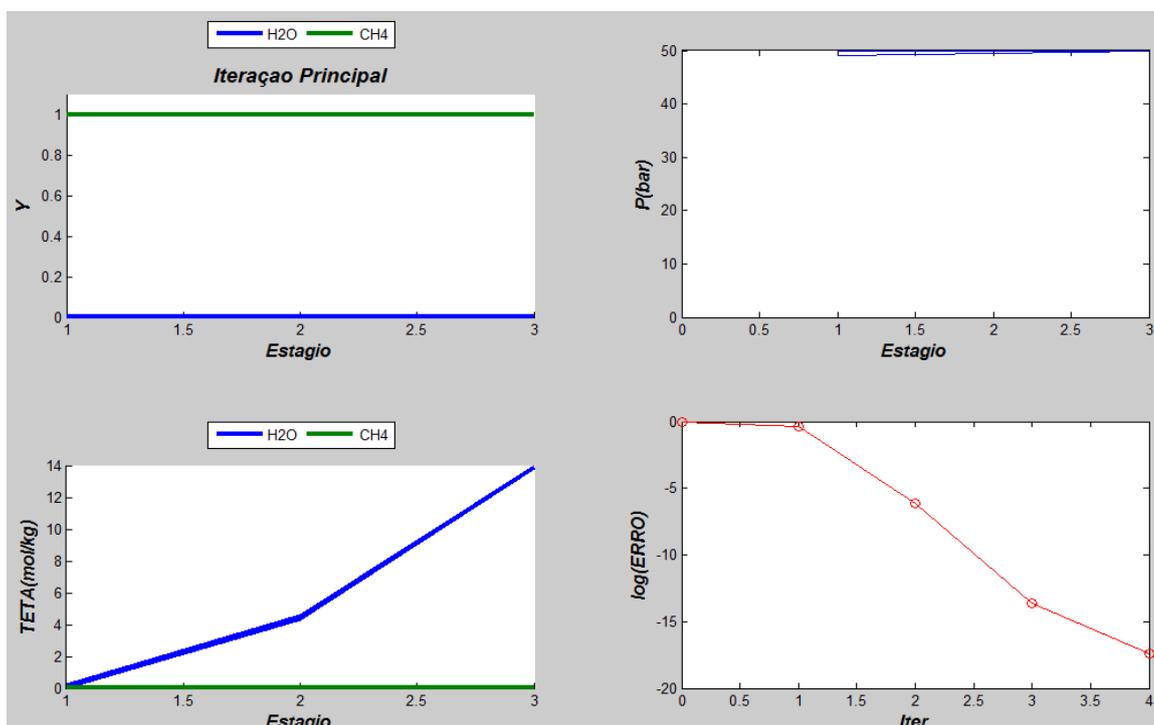


Figura 4-1 Tela da iteração principal para o caso 1

Analisaremos agora cada um dos gráficos separadamente e em escalas mais apropriadas para observar o desempenho do processo.

Na figura 4-2, temos o perfil de pressão de equilíbrio ao longo dos três estágios de adsorção. Conforme esperado, observa-se uma pequena queda de pressão devido à perda de carga ao longo da cascata.

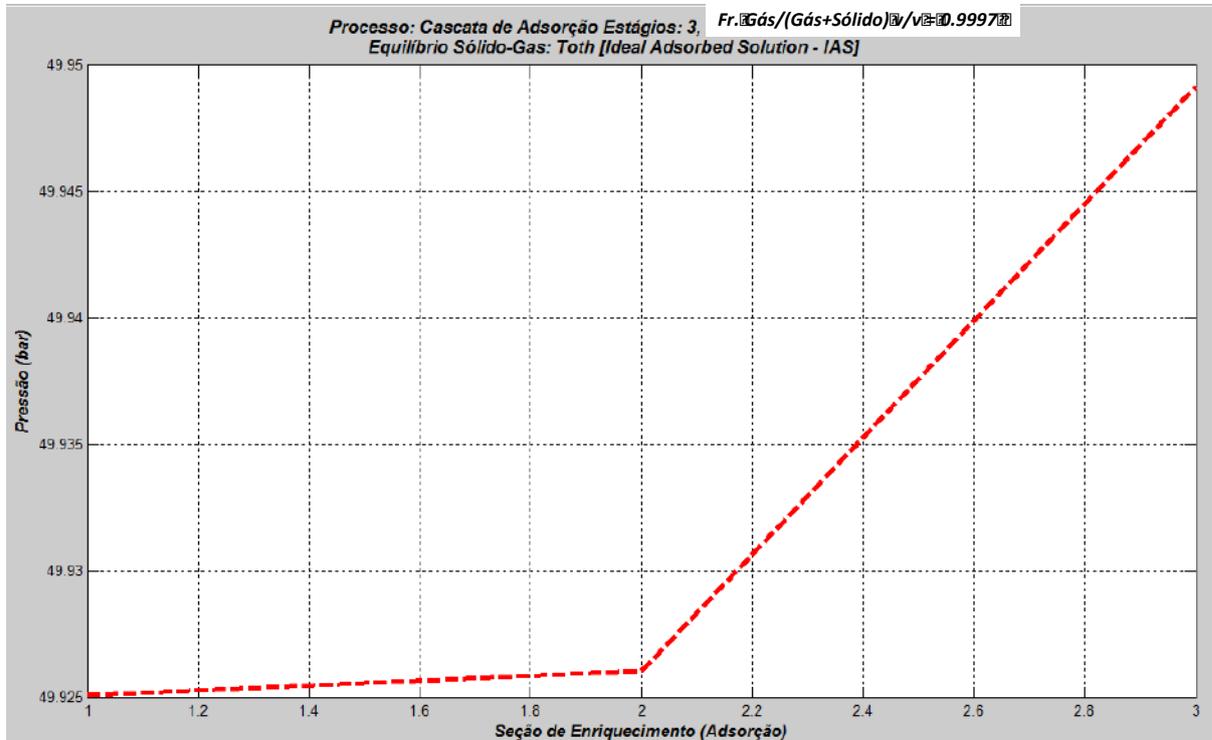


Figura 4-2 Perfil de pressão de equilíbrio x Estágios (Caso 1)

Na figura 4-3 temos o perfil de *Loading* na fase sólida. Pode-se observar a retenção da água ao longo dos estágios, mas a retenção do metano fica imperceptível nessa escala, uma vez que é 10000 vezes menor do que a da água. Para solucionar este problema de visualização, o gráfico é refeito em escala logarítmica (Figura 4-4).

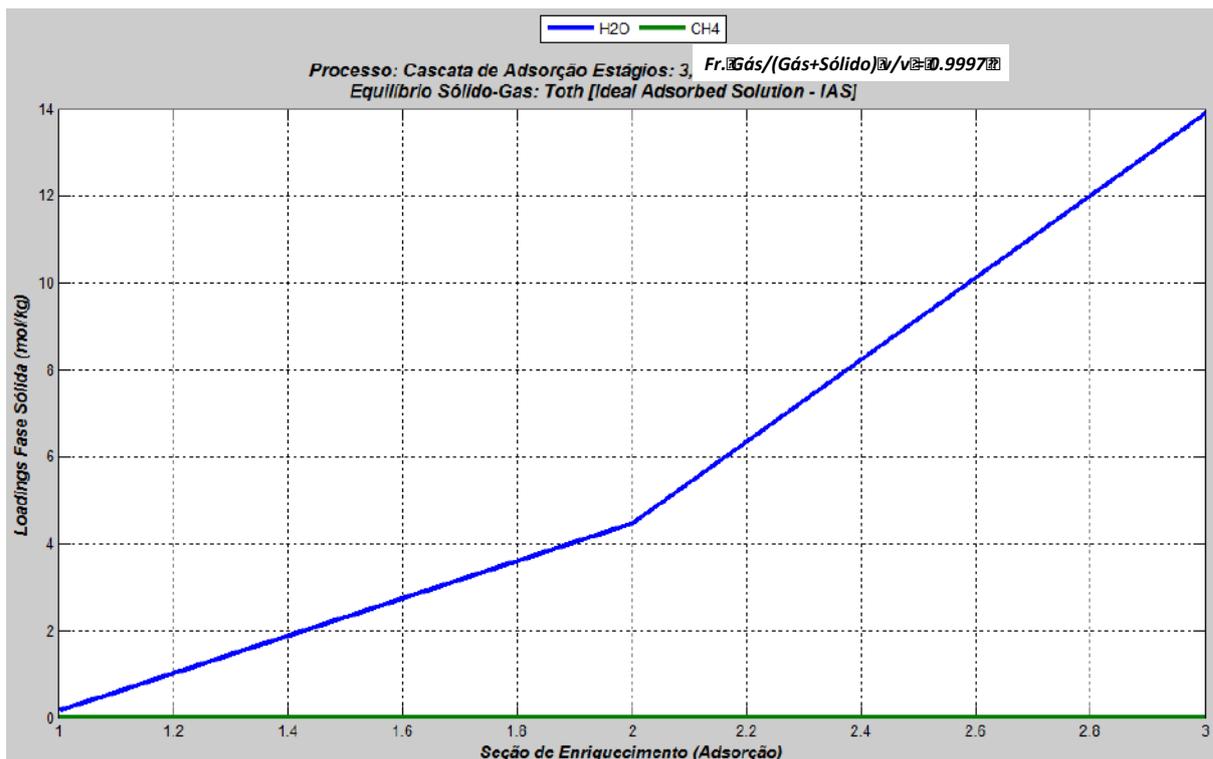


Figura 4-3 Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) na fase sólida x Estágios (Caso 1)

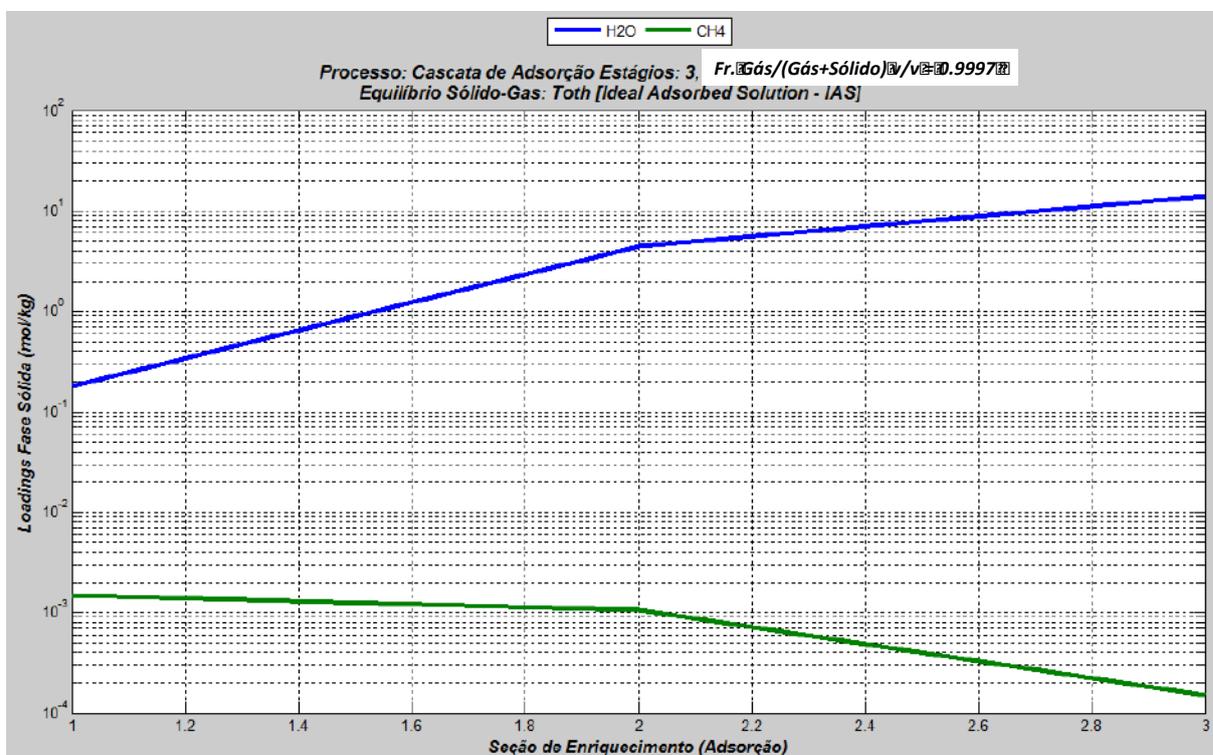


Figura 4-4 Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) em escala logarítmica x Estágios (Caso 1)

Na figura 4-5 estão representados os perfis de fração molar da água e do metano no gás ao longo dos estágios. Como o percentual de água é muito pequeno em relação ao de metano, não é possível visualizar modificações de composição da corrente gasosa nesta escala. Portanto, utiliza-se novamente a escala logarítmica para a avaliar o desempenho do processo (Figura 4-6).

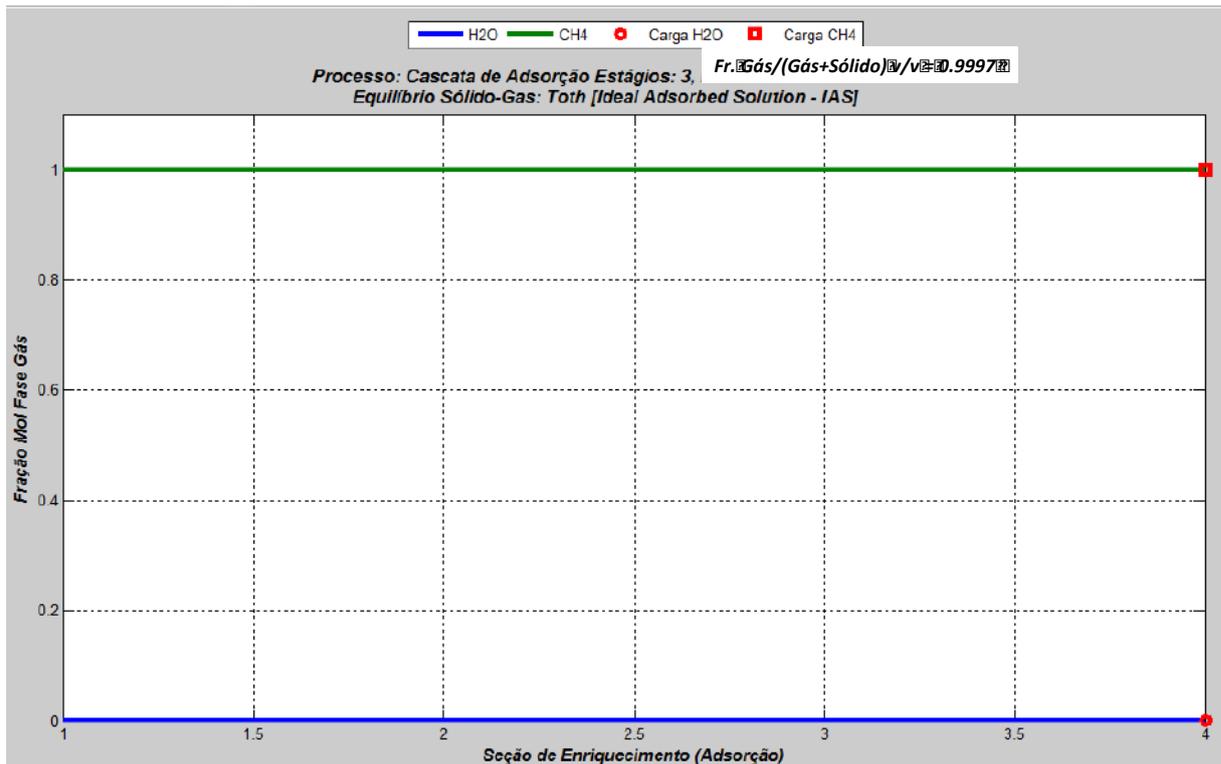


Figura 4-5 Perfil de fração molar na fase gasosa x Estágios (Caso 1)

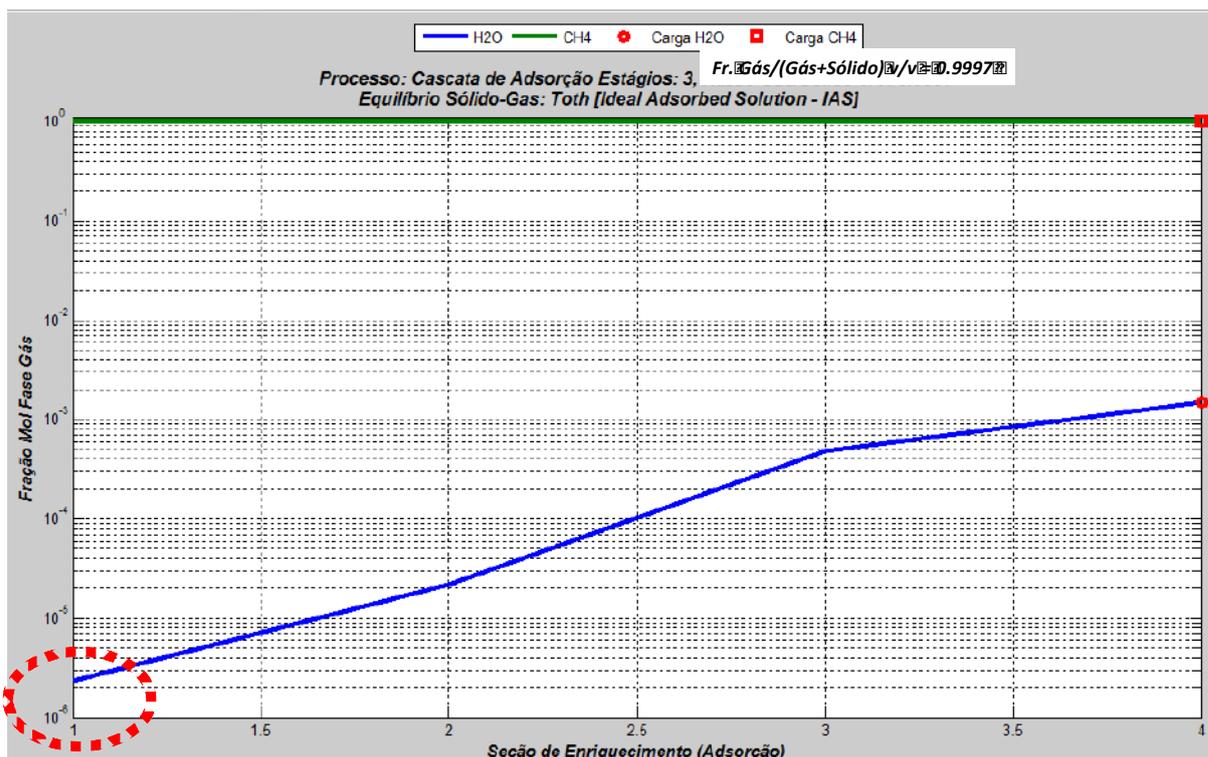


Figura 4-6 Perfil de fração molar na fase gasosa (escala logarítmica) x Estágios (Caso 1)

Constata-se que a desidratação foi insuficiente, uma vez que desejávamos um gás de saída com fração molar inferior a 1 ppm (10^{-6}) e, neste caso, obteve-se uma corrente de saída da ordem de $2,5 \times 10^{-6}$. Assim, decidiu-se partir para uma segunda rodada com um número maior de estágios de modo a obter um gás de saída mais seco.

4.2 Caso 2: $N=8$ e $\Omega=0,9992$

O caso 2, ou seja, com oito estágios de adsorção e uma quantidade adequada de sólido (99,92% de gás em volume), foram necessárias apenas 3 iterações para convergir no loop principal. A figura 4-7 ilustra os principais gráficos relacionados a esta simulação. Da esquerda para a direita e de cima para baixo, temos: frações molares dos dois componentes em cada estágio (azul corresponde à água e verde ao metano); queda de pressão; retenção (*hold-up*) de cada um dos componentes; e queda do logaritmo do erro em cada iteração.

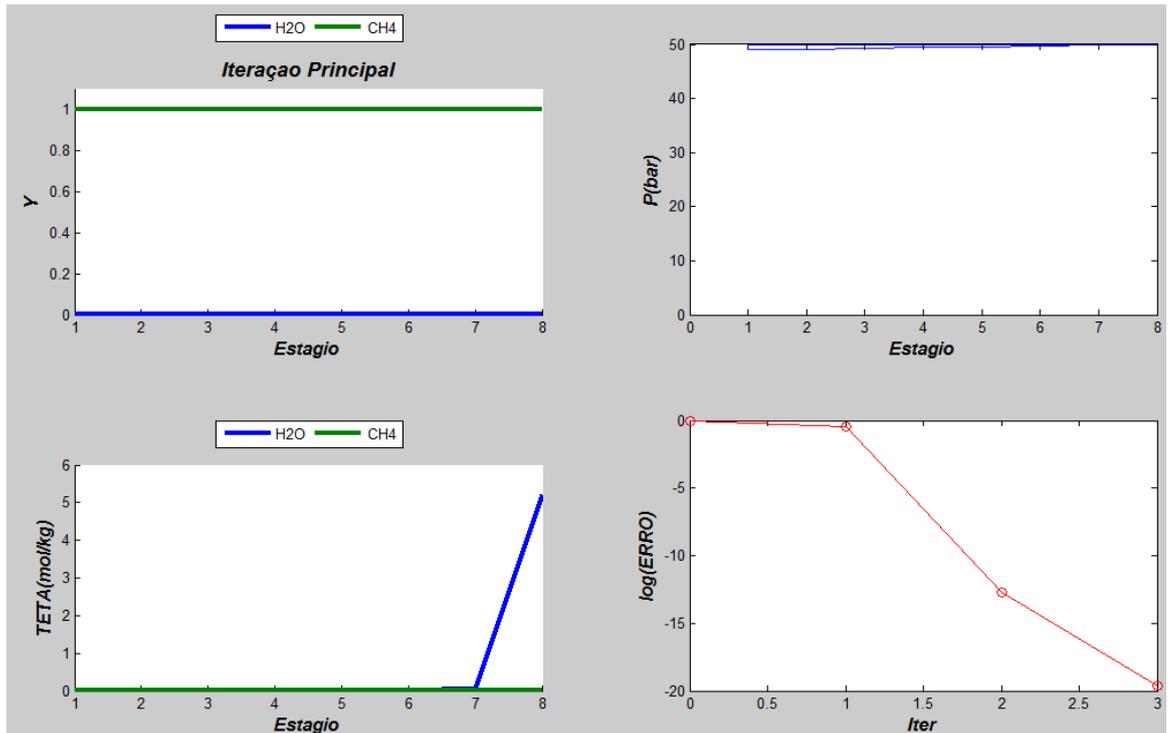


Figura 4-7 Tela da iteração principal para o caso 2

A seguir, analisa-se cada um dos gráficos separadamente e em escalas mais apropriadas para observar o desempenho do processo.

Na figura 4-8, temos o perfil de pressão de equilíbrio ao longo dos oito estágios de adsorção. De forma análoga ao caso 1, observa-se uma pequena queda de pressão devido à perda de carga ao longo da cascata.

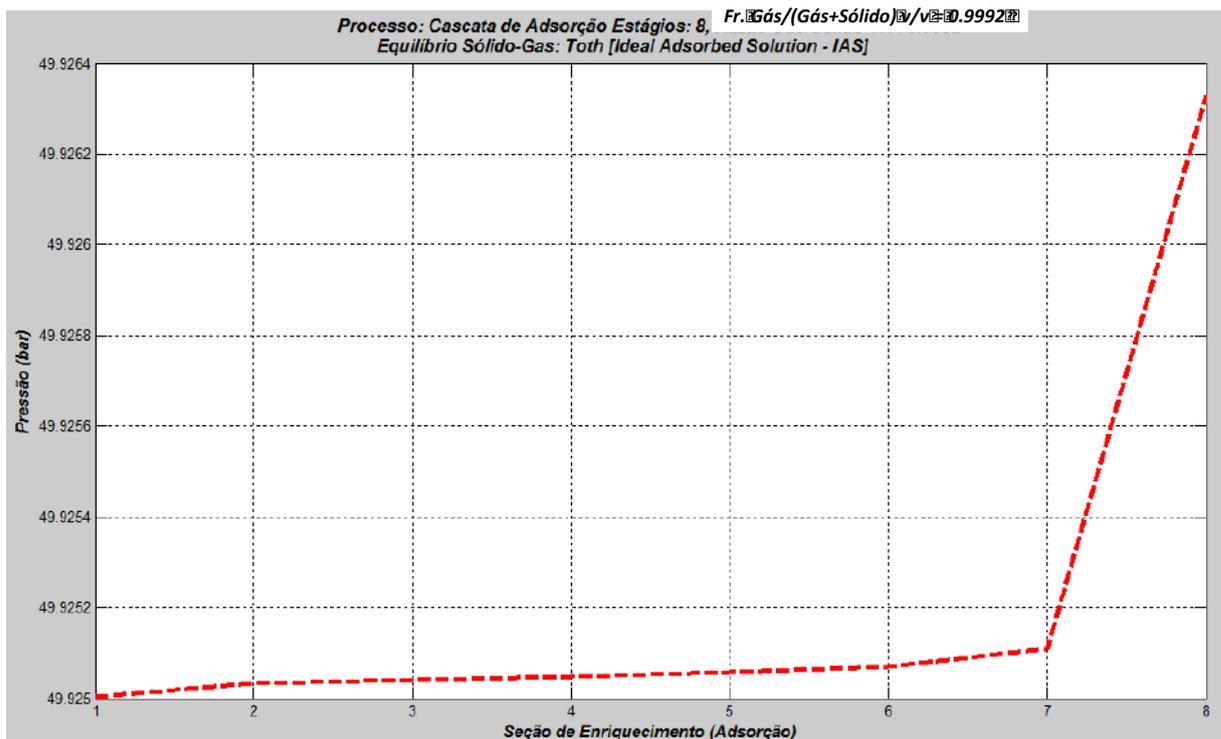


Figura 4-8 Perfil de pressão de equilíbrio x Estágios (Caso 2)

Na figura 4-9 temos o perfil de *Loading* na fase sólida. Pode-se observar a retenção da água ao longo dos estágios, mas a retenção do metano fica imperceptível nessa escala, uma vez que é 10000 vezes menor do que a da água. Para solucionar este problema de visualização, o gráfico é refeito em escala logarítmica (Figura 4-10).

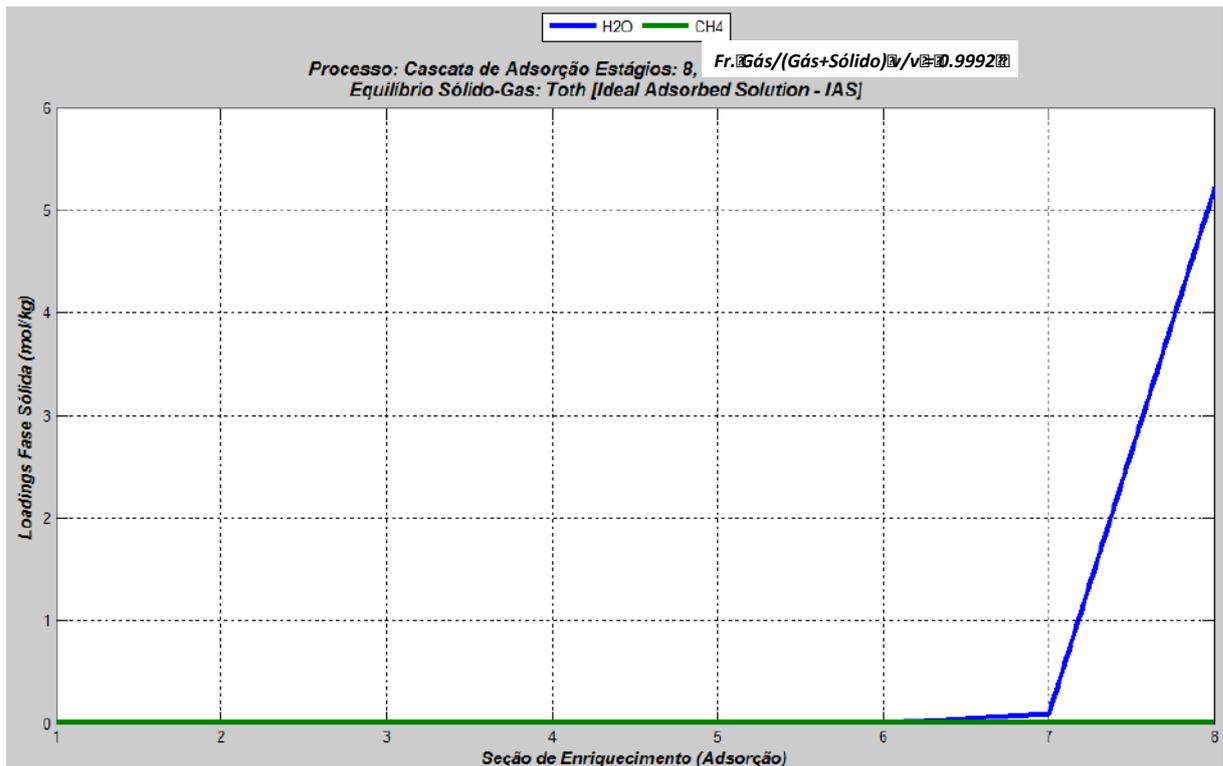


Figura 4-9 Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) na fase sólida x Estágios (Caso 2)

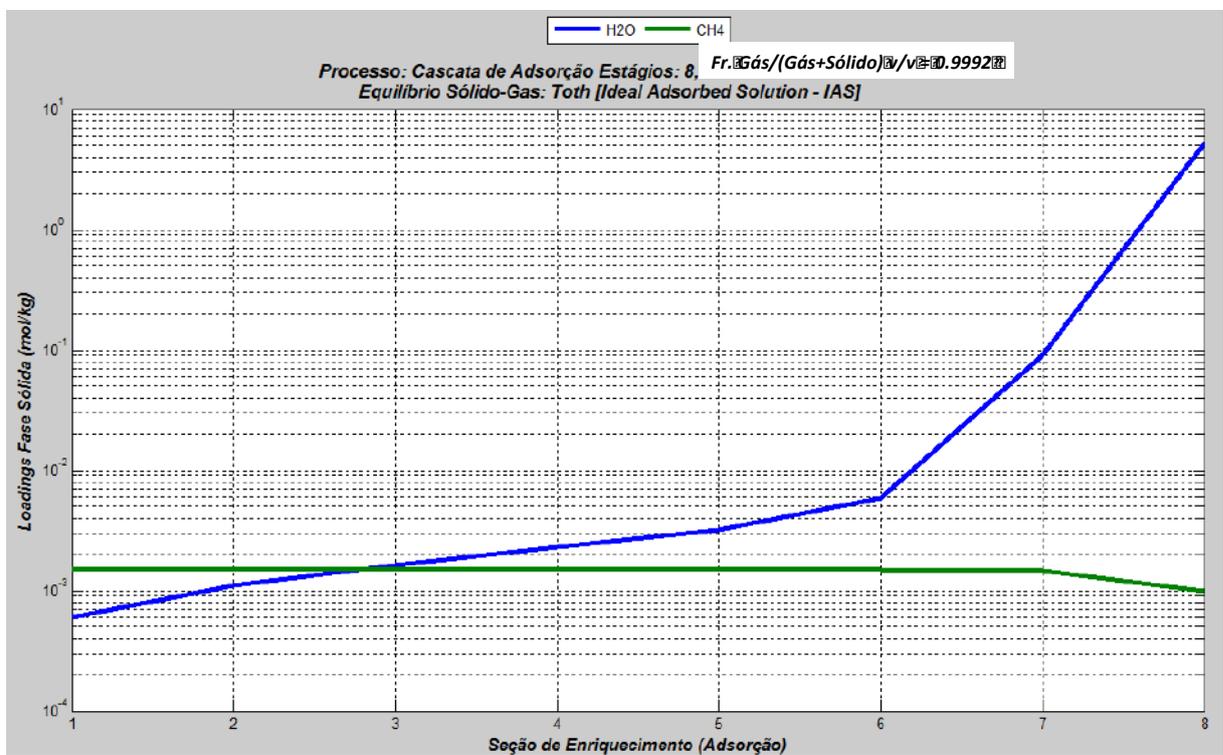


Figura 4-10 Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) em escala logarítmica x Estágios (Caso 2)

Na figura 4-11 estão representados os perfis de fração molar da água e do metano no gás ao longo dos estágios. Como o percentual de água é muito próximo de zero e o percentual do metano muito próximo de um, não é possível visualizar modificações de composição da corrente gasosa nesta escala. Portanto, utiliza-se novamente a escala logarítmica para a avaliar o desempenho do processo (Figura 4-12).

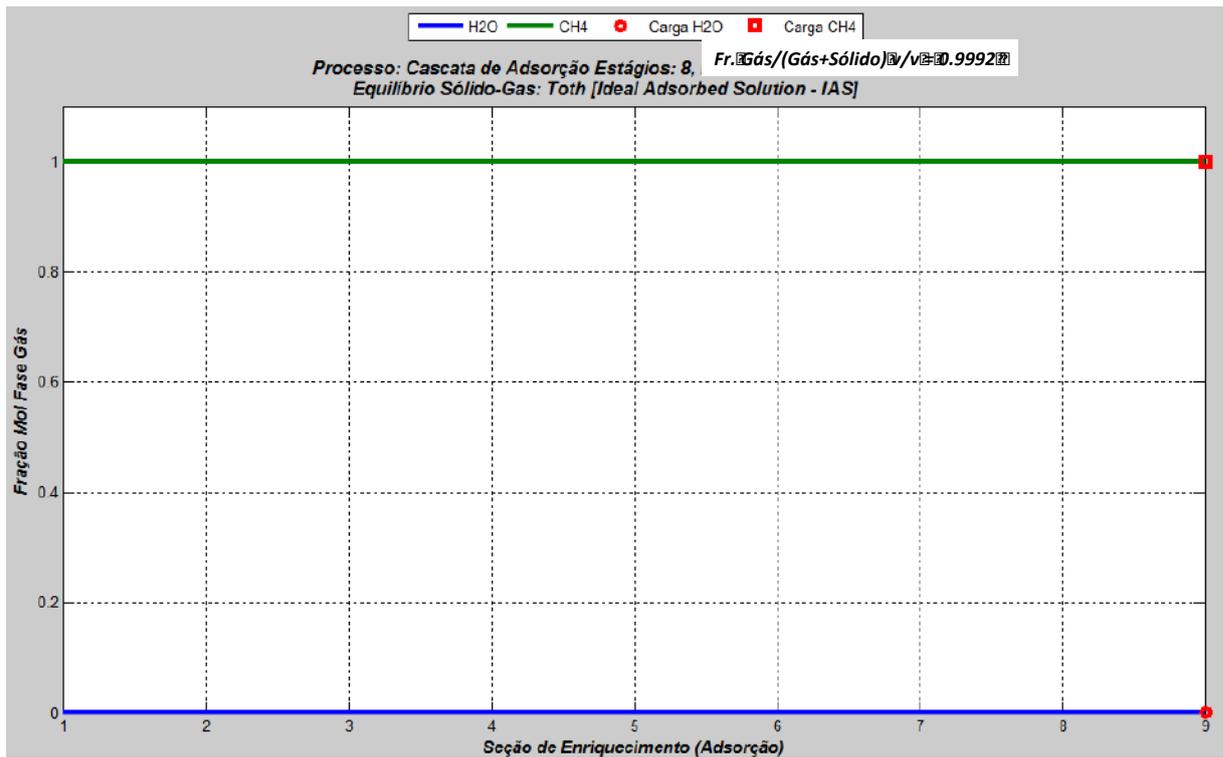


Figura 4-11 Perfil de fração molar na fase gasosa x Estágios (Caso 2)

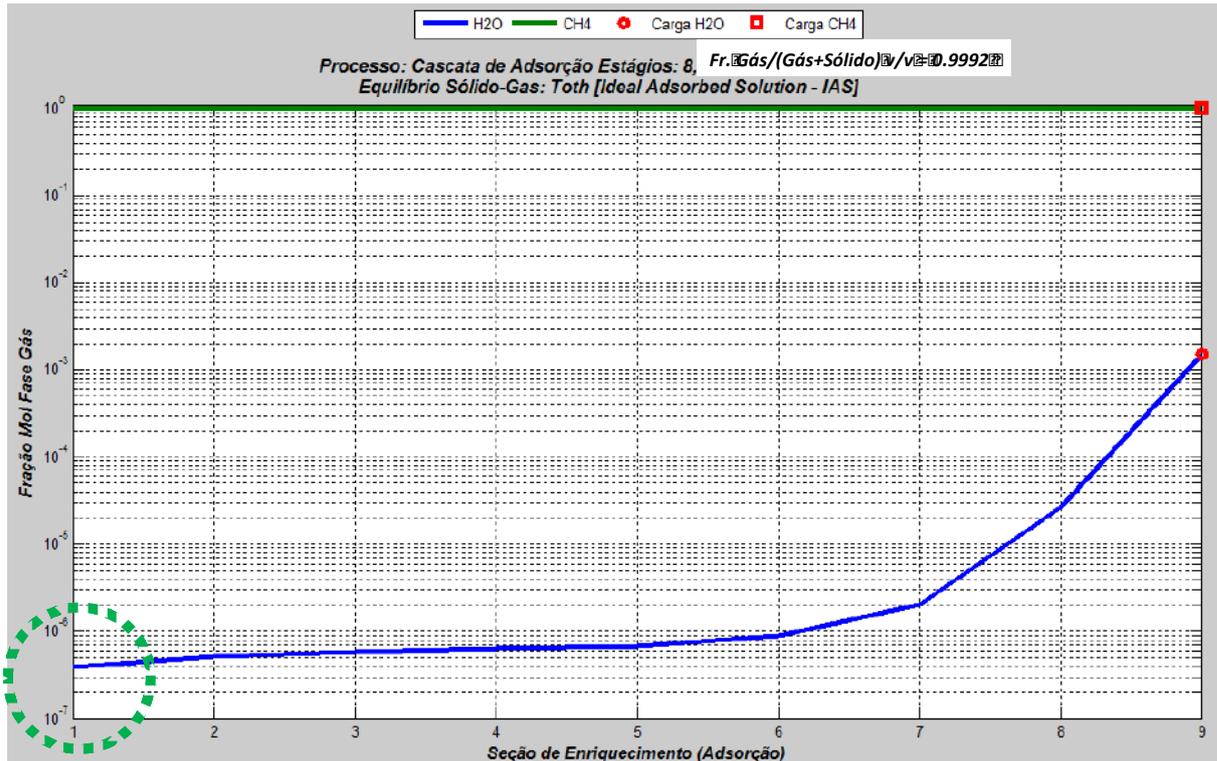


Figura 4-12 Perfil de fração molar na fase gasosa (escala logarítmica) x Estágios (Caso 2)

Neste caso, o processo atendeu seu objetivo, já que o gás de saída possui uma composição inferior a 1 ppm de água.

4.3 Caso 3: $N=4$ e $\Omega=0,8$

Após o caso 2 bem sucedido, partiu-se para mais uma simulação. Utilizando um número menor de estágios (quatro) e um excesso de sólido nos leitos (fração volumétrica de gás = 80%), foram necessárias seis iterações para convergir no loop principal. A figura 4-13 ilustra os principais gráficos relacionados a esta simulação. Da esquerda para a direita e de cima para baixo, temos: frações molares dos dois componentes em cada estágio (azul corresponde à água e verde ao metano); queda de pressão; retenção (*hold-up*) de cada um dos componentes; e queda do logaritmo do erro em cada iteração.

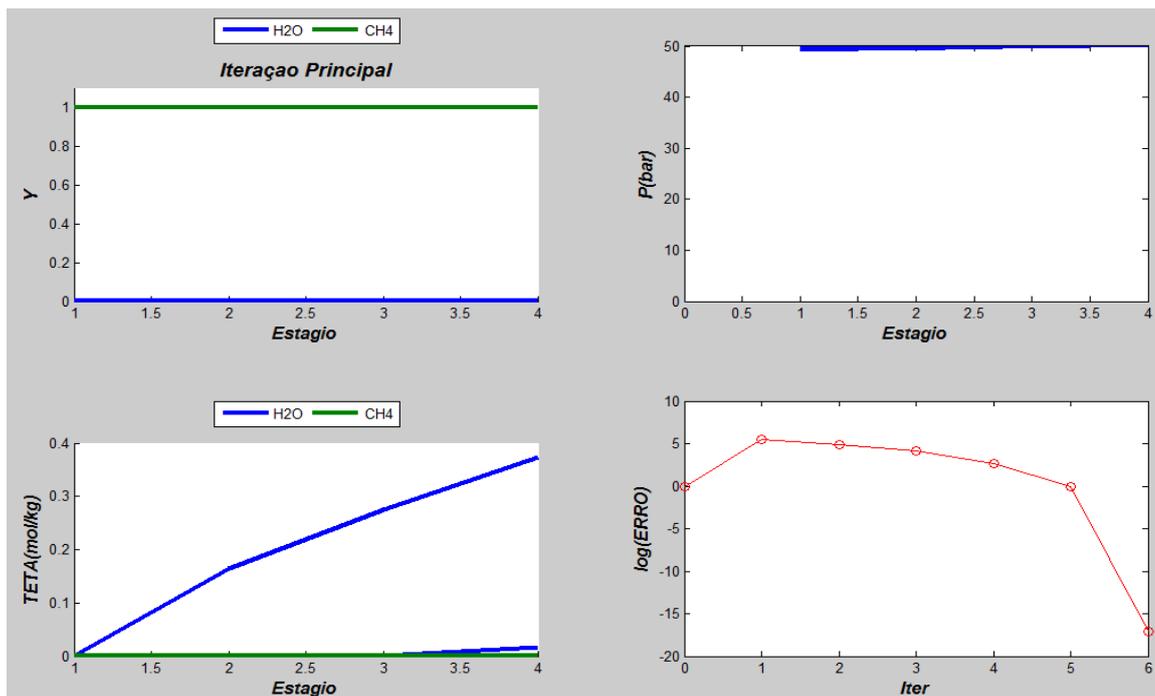


Figura 4-13 Tela da iteração principal para o caso 3

A seguir, analisa-se cada um dos gráficos separadamente e em escalas mais apropriadas para observar o desempenho do processo.

Na figura 4-14, temos o perfil de pressão de equilíbrio ao longo dos quatro estágios de adsorção. De forma análoga ao demais casos, observa-se uma pequena queda de pressão devido à perda de carga ao longo da cascata.

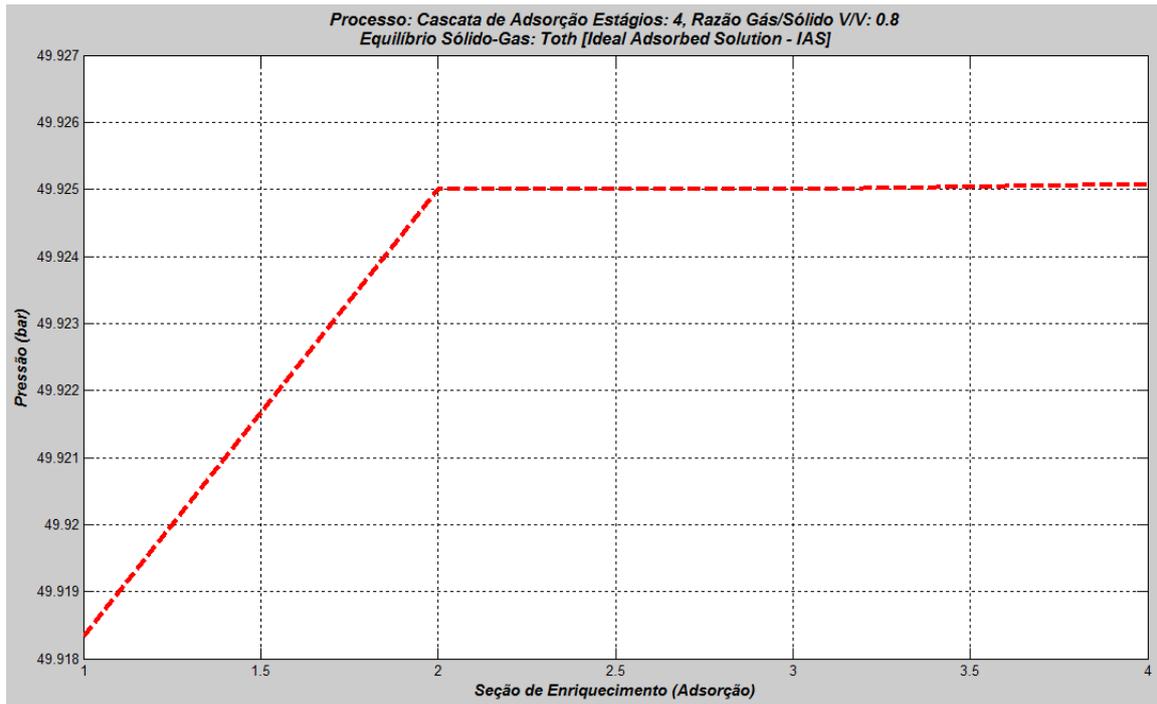


Figura 4-14 Perfil de pressão de equilíbrio x Estágios (Caso 3)

Na figura 4-15 temos o perfil de *Loading* na fase sólida. Para uma melhor visualização da retenção de água e do metano em cada estágio, plotou-se o mesmo gráfico em escala logarítmica (Figura 4-16).

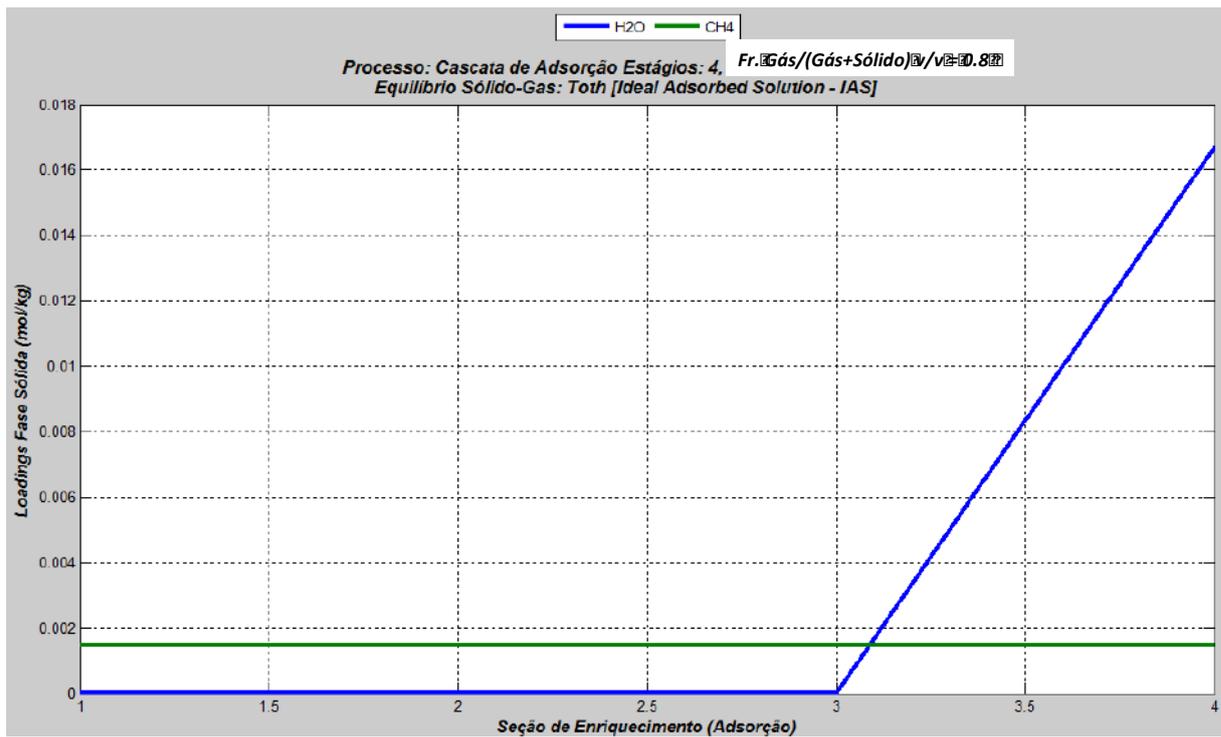


Figura 4-15 Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) na fase sólida x Estágios (Caso 3)

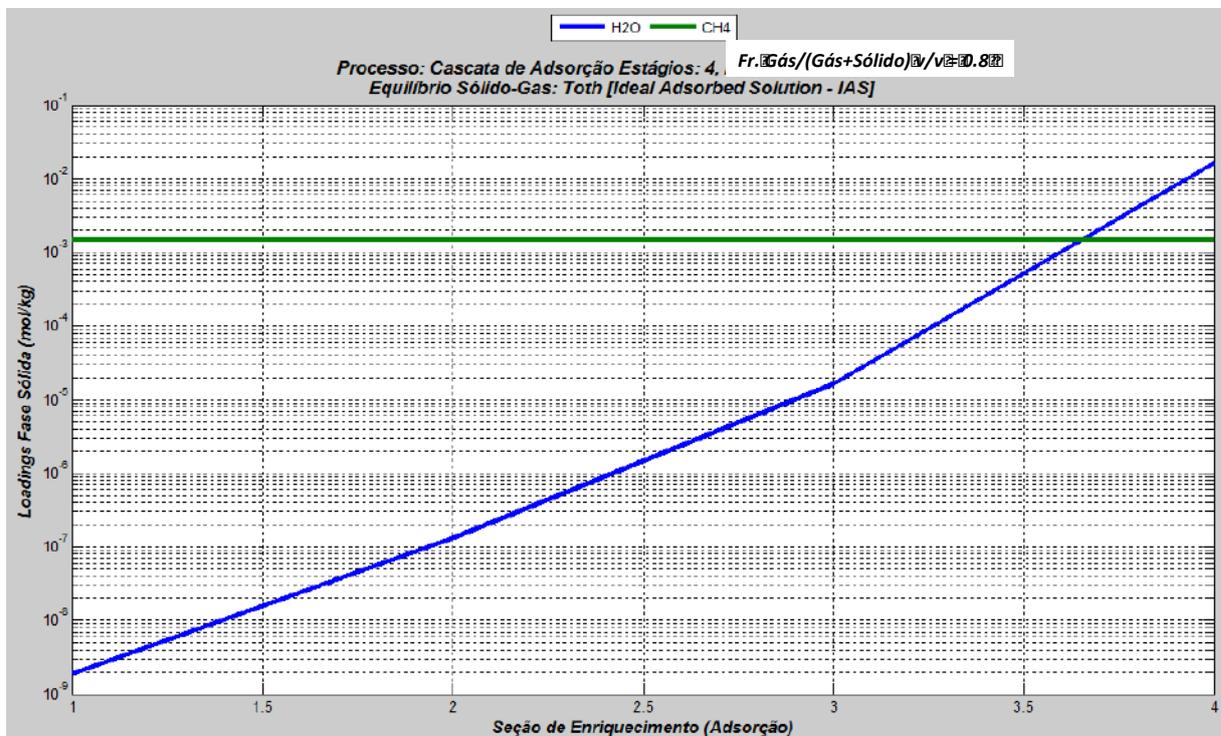


Figura 4-16 Perfil de Loading (mol H₂O/kg sólido) em escala logarítmica x Estágios (Caso 3)

Na figura 4-17 estão representados os perfis de fração molar da água e do metano no gás ao longo dos estágios. Como o percentual de água é muito próximo de zero e o percentual do metano muito próximo de um, não é possível visualizar modificações de composição da corrente gasosa nesta escala. Portanto, utiliza-se novamente a escala logarítmica para avaliar o desempenho do processo (Figura 4-18).

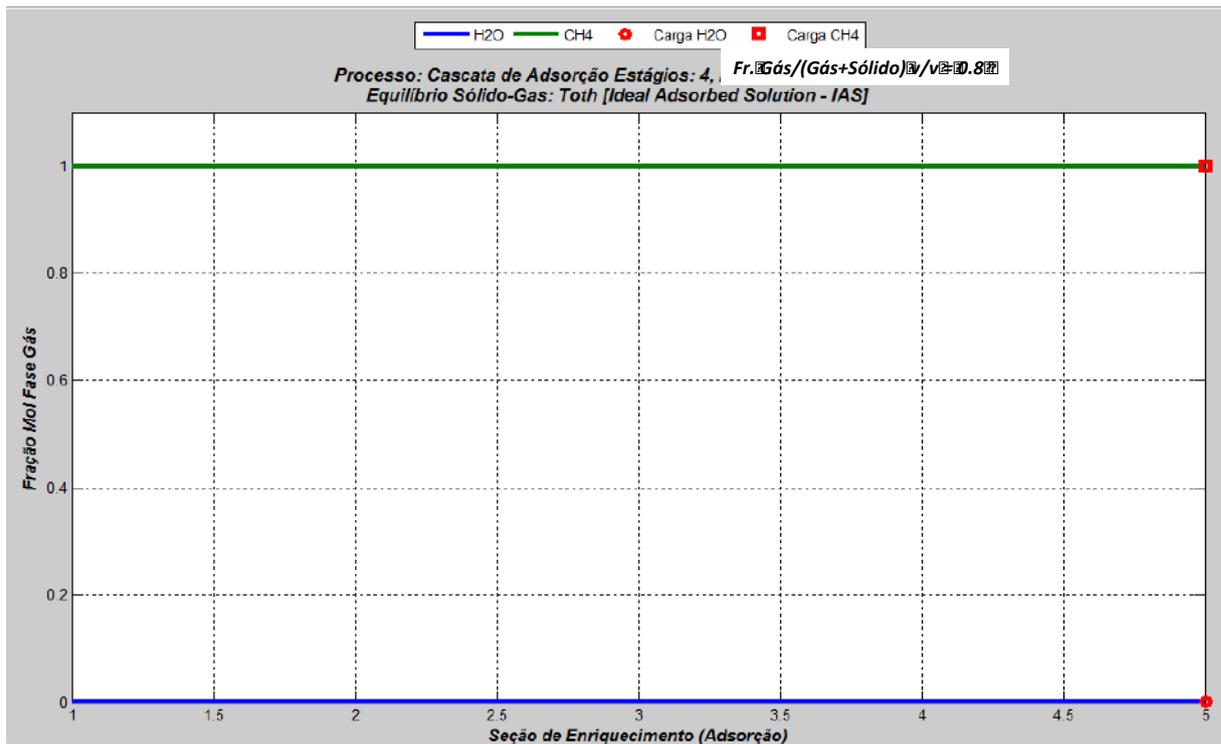


Figura 4-17 Perfil de fração molar na fase gasosa x Estágios (Caso 3)

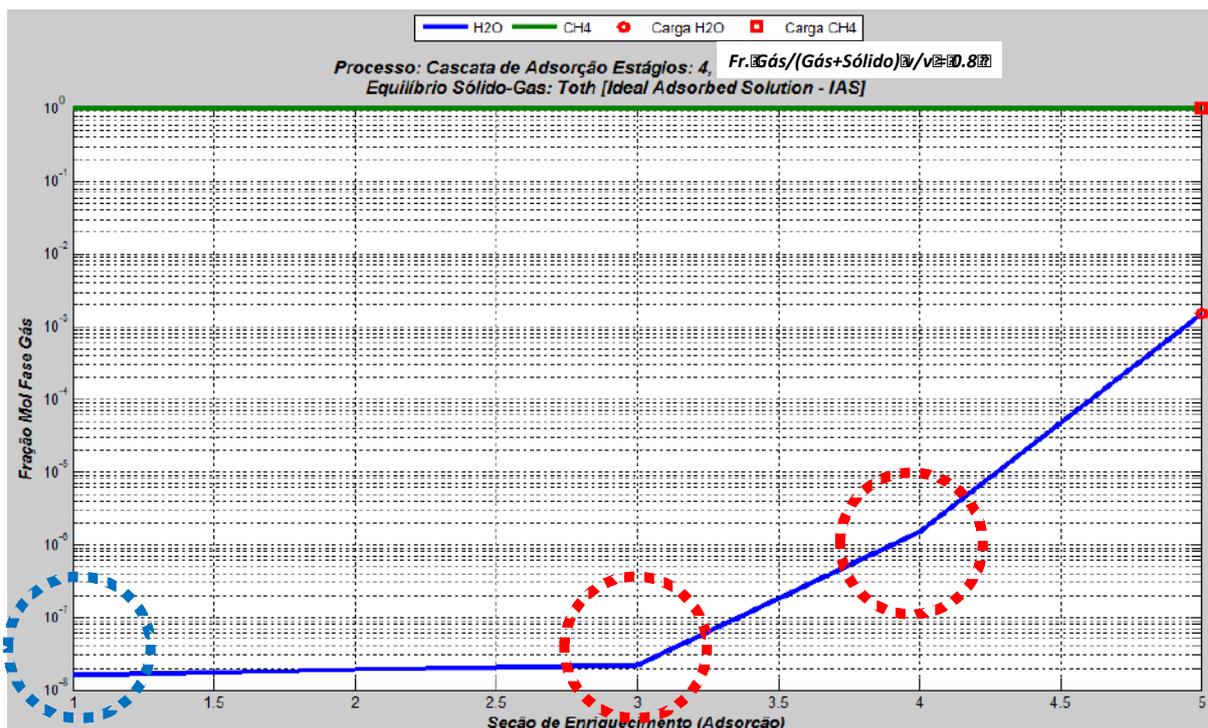


Figura 4-18 Perfil de fração molar na fase gasosa (escala logarítmica) x Estágios (Caso 3)

Observando a Figura 4-18, constata-se que a configuração do caso 3 excedeu às expectativas, fornecendo um gás de saída ultra-desidratado com composição inferior a 0,02 ppm de água (destacado em azul). Analisando estágio a estágio, percebe-se que o leito 4 sozinho leva o gás a 1,5 ppm de água. Portanto, apenas os leitos 3 e 4 (destacados em vermelho) dariam conta de levar o gás a uma fração de água inferior a 1 ppm, tornando desnecessários os leitos 1 e 2.

Em suma, os seguintes resultados foram obtidos:

No primeiro caso, com três estágios e 99,97% de gás em volume (pouco sólido), constatou-se uma desidratação insuficiente, já que o gás saiu no topo com um pouco mais de 1 ppm de água. No caso 2, com mais estágios (oito) e com uma proporção menor de gás em relação ao sólido (99,92% em volume), foi obtida uma desidratação adequada, já que o gás de saída apresentou fração molar de água abaixo de 1 ppm. Por fim, no caso 3, utilizando apenas quatro estágios, mas um excesso de sólido (20% em volume), verificou-se que o gás foi desidratado além do necessário. Utilizando esta configuração, apenas dois dos quatro leitos seriam suficientes para atender os objetivos.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram estudadas tecnologias de desidratação do gás natural, um recurso de importância crescente no cenário mundial, com o objetivo de adequá-lo às especificações para transporte e utilização. Conforme enfoque do trabalho, analisou-se mais especificamente a desidratação do gás natural por adsorção em peneiras moleculares.

Tal processo é convencionalmente realizado no modo de operação batelada. Entretanto, o modo contínuo pode proporcionar diversas vantagens, como visto anteriormente. Na abordagem escolhida para as simulações, considerou-se uma cascata de estruturas de separação via adsorção gás-sólido de equilíbrio em contracorrente. Avaliou-se o desempenho do processo variando o número de estágios e a fração volumétrica de gás por estágio.

Foi verificado através dos resultados das simulações que esse tipo de operação é capaz de fornecer um gás dentro dos padrões requeridos pela indústria. No caso 2, por exemplo, mostrou-se que com oito estágios e uma quantidade adequada de adsorvente é possível alcançar a desidratação desejada.

Entretanto, é importante ressaltar que se trata de um estudo preliminar, o qual requer maiores análises, principalmente na etapa de regeneração do leito, que não foi abordada neste trabalho mas que é de extrema importância para garantir a viabilidade do processo como um todo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVEAL, C. **A Evolução da Indústria do Petróleo**. Rio de Janeiro: IE/UFRJ, 2001.

AMBROSIO, A.A.P.G.O. **Análise de Desempenho de Desidratação de Gás Natural por Adsorção em Peneiras Moleculares**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, 2014.

CAMPBELL, J.M. **Gas Conditioning and Processing**, Volumes 1 e 2. Norman: Campbell Petroleum Series, 1992.

CARPINÉ, D. **Recuperação do Aroma Álcool Fenilético por Adsorção em Batelada e em Coluna**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

DADA, A.O., OLALEKAN, A.P., OLATUNYA, A.M., DADA, O. **Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk**, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, Issue 1, pp. 38-45, Nov-Dez, 2012.

DOS SANTOS, W.M. **Apostila Processamento de Gás Natural**, IBP, 2010.

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry. **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems – with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, 1982. <<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1982/pdf/5411x2201.pdf>>. Acessado em 16/05/15.

KOLMETZ, K. **Gas Dehydration (Engineering Design Guideline)**. KLM, maio de 2012.

KNAEBEL K. **Adsorbent selection**. Adsorption Research, Inc. Dublin, Ohio. 2005.

MATAR, S., HATCH, L.F. **Chemistry of Petrochemical Processes**. Ed. 2. Houston: Gulf Publishing Company, 2000. 392 p.

MIT, Massachusetts Institute of Technology. **The Future of Natural Gas: an interdisciplinary MIT study**, 2011.

MOKHATAB, S., POE, W.A., SPEIGHT, J.G. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**, Gulf Professional Pub., 2006.

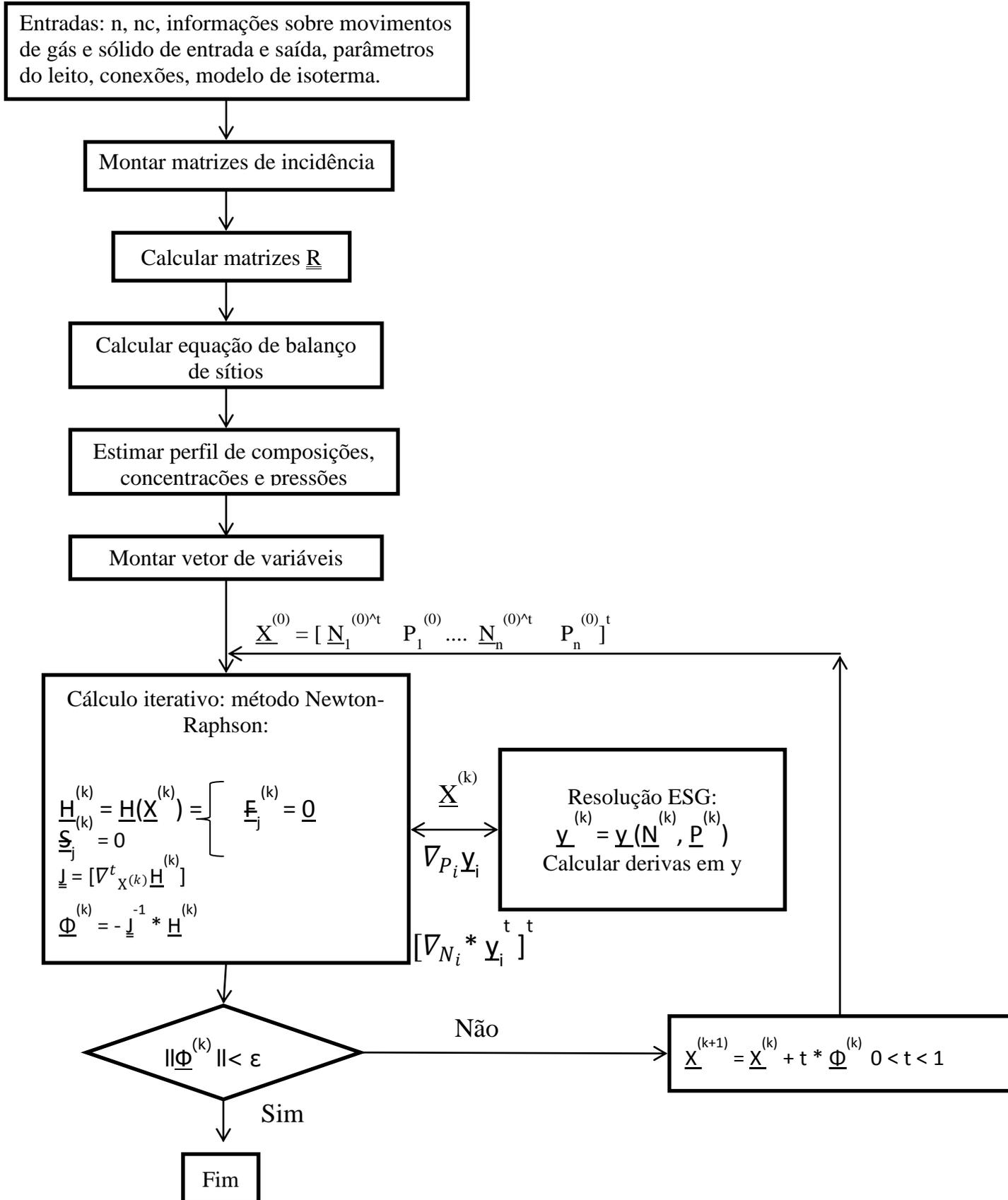
PASSOS, C.N. **Processos de Separação por Adsorção Gás-Sólido em Estruturas de Contato em Contracorrente**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, 2002.

PASSOS, C.N. and MEDEIROS, J.L. de. **Simulation of Stationary, Stream-less, Multiconnected Equilibrium-stage Gas and Adsorption processes**, *Latin American Applied Research*, Bahia Blanca, v. 31, n. 5 p. 539-546, 2001.

YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

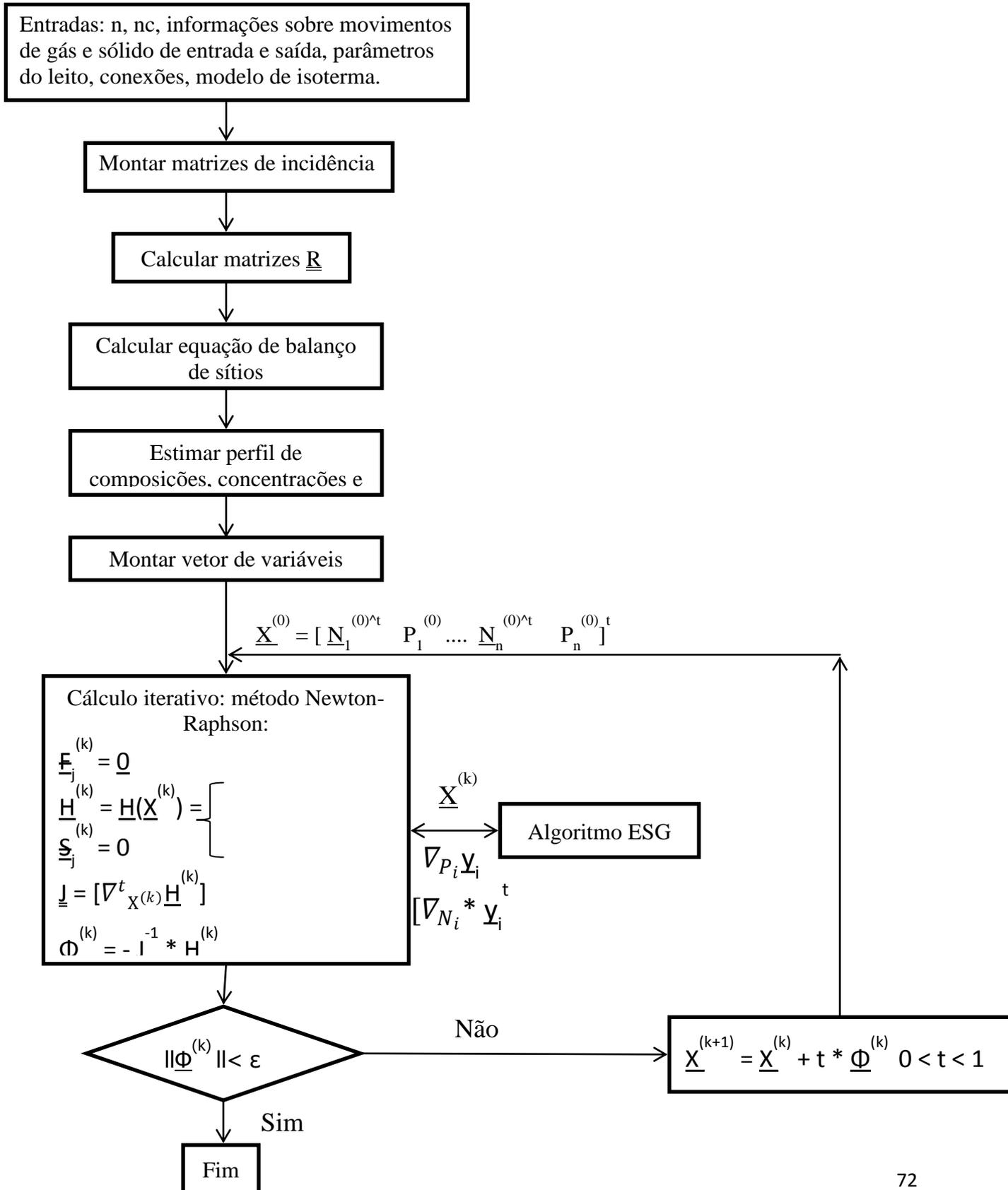
ANEXO 1

Modelo CSGA com isoterma explícita na composição da fase gasosa



ANEXO 2

Modelo CSGA com isoterma implícita na composição da fase gasosa



ANEXO 3

Tabela da pressão de vapor da H₂O a partir da temperatura

Vapour pressure of water (0–100 Celsius) ^[1]				
T(C)	T(F)	P(kPa)	P(torr)	P(atm)
0	32	0.6113	4.5851	0.0060
5	41	0.8726	6.5450	0.0086
10	50	1.2281	9.2115	0.0121
15	59	1.7056	12.7931	0.0168
20	68	2.3388	17.5424	0.0231
25	77	3.1690	23.7695	0.0313
30	86	4.2455	31.8439	0.0419
35	95	5.6267	42.2037	0.0555
40	104	7.3814	55.3651	0.0728
45	113	9.5898	71.9294	0.0946
50	122	12.3440	92.5876	0.1218
55	131	15.7520	118.1497	0.1555
60	140	19.9320	149.5023	0.1967
65	149	25.0220	187.6804	0.2469
70	158	31.1760	233.8392	0.3077
75	167	38.5630	289.2463	0.3806
80	176	47.3730	355.3267	0.4675
85	185	57.8150	433.6482	0.5706
90	194	70.1170	525.9208	0.6920

Fonte: Vapour pressure of water - Wikipedia (2015)