ANNA AMÉLIA PAULA GOMES DE OLIVEIRA AMBRÓSIO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

> ESCOLA DE QUÍMICA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO Junho de 2014

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE DESID	RATAÇÃO DI	E GÁS NATURAI	L POR ADSORÇÃO
EM PENEIRAS MOLECULARES	-		-

ANNA AMÉLIA PAULA GOMES DE OLIVEIRA AMBRÓSIO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por:
Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora
Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador
Prof. Ardson dos Santos Vianna Junior, D.Sc
Profa. Érika Christina Ashton N. Chrisman, D.Sc
Dr. Mauro Cresta de Barros Dolinsky, D.Sc

Ficha Catalográfica

M149a Ambrósio, Anna Amélia Paula Gomes de Oliveira.

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO EM PENEIRAS MOLECULARES./ Anna Amélia Paula Gomes de Oliveira Ambrósio - 2014 xvii, 151 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Adsorção. 2. Desidratação. 3. Gás natural. 4. Simulação de processos – Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. (Orient.). II. Medeiros, José Luiz de (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: xxxxxx

Dedicatória

A José Carlos Gomes da Silva,

Que foi meu tio, padrinho, pai, amigo e mais todos os papéis mais que eu precisei que você desempenhasse para me fazer uma pessoa mais feliz.

Depois de sua partida, ficou um vazio no meu coração e na minha alma que não há pessoa no mundo capaz de preencher.

Esse trabalho eu dedico a você por todo amor e carinho que dedicou a mim por toda a sua vida.

Frente ao que você fez por mim essa homenagem é muito singela, mas eu acredito que mesmo não estando presente fisicamente comigo, suas palavras de incentivo que eu ouvi todos esses anos foram motivadoras para que eu levasse mais esse projeto à frente.

Muito obrigada por tudo.

Agradecimentos

Ao meu Deus por sempre iluminar a minha caminhada.

Aos meus pais, Paulo e Vânia, por todos os anos em que vocês também sonharam meus sonhos junto comigo e me deram todo o apoio para que um a um fossem se tornando realidade.

A minha irmã Natália que sempre me faz rir. Sei que de um jeito peculiar, ela quer só o meu bem.

Ao meu amor, Artur, que durante a execução dessa dissertação foi além de marido, grande amigo e conselheiro. Seu suporte emocional tornou essa jornada mais doce, assim como tem açucarado a minha vida.

A José Luiz Medeiros e Ofélia Araújo, por toda a contribuição e apoio no desenvolvimento desse trabalho.

A Flávia Carvalho e toda a equipe SINPRO, em especial para a engenheira Irina dos Santos. Sem o SINPRO e sem vocês, a execução dessa dissertação não seria possivel.

À Petrobras por toda a estrutura e suporte oferecidos para que essa qualificação profissional se tornasse possível.

A Escola de Química da URFJ, minha grande gratidão por fazer parte da minha estória profissional desde a graduação. Essa casa me forneceu todo o alicerce de conhecimento em engenharia química, devo, portanto muito à Escola de Química a profissional que sou hoje.

.

.

"Tudo posso naquele que me fortalece"

Filipenses 4:13

Resumo

Apresenta-se metodologia para análise e engenharia de unidades de desidratação de gás natural por adsorção em peneiras moleculares, dando-se ênfase a unidades para desidratação profunda, em alta capacidade de serviço, como aquelas tipicamente instaladas nas plantas de processamento de gás dos navios-plataformas destinados a produzir em campos da reserva Pré-Sal.

A maior aplicação deste tipo de unidade de desidratação de gás natural no mundo é o tratamento *onshore*, ou seja, realizado em terra nas UPGN'S, unidades de processamento de gás natural. Essas são as unidades que recebem todo o inventário de gás natural produzido pelas plataformas marítimas e condiciona o gás natural para uso do consumidor final, segundo a legislação ANP vigente.

O uso da unidade de desidratação por adsorção em plataformas marítimas de produção está sendo feito pela primeira vez no Brasil e é fruto da necessidade de se fazer o escoamento nos campos da reserva Pré-Sal com risco reduzido da formação de hidratos, além de possibilitar menores custos de investimento na planta de processamento, possibilitando o uso de materiais menos nobres para a construção das unidades de tratamento à jusante da desidratação de gás.

Neste contexto foi feita a modelagem da unidade de adsorção no simulador de processos *Aspen-Adsorption*, e foram definidos diversos cenários de condições de operação para estudar o comportamento das respostas dos leitos de adsorção a condições operacionais variadas de pressão, temperatura e carga, todas estas condições com possibilidade real de acontecerem na vida operacional da unidade.

Palavras-Chave: Adsorção, Desidratação; Gás Natural, Simulação de processos.

Abstract

It is presented a framework for analysis and engineering of natural gas dehydration units by adsorption into molecular sieves, with emphasis on units for deep dehydration of natural gas with high capacity of service. This context is similar to the scenario in the gas processing plants in typical oil rigs in the Pre-Salt fields in Brazil.

The main application of this type of natural gas dehydration unit in the world, corresponds to onshore treatment via natural gas processing units or NGPU. These are the onshore units that receive the entire inventory of produced natural gas by offshore fields and process it for final consumer supply according to existing ANP legislation.

The use of Molecular Sieve units for natural gas dehydration by adsorption in offshore fields is being done for the first time in Brazil. They are necessary for strict flow assurance in the Pre-Salt fields, such that there is minimum risk of hydrate formation. Such units also allow smaller investment costs in the rest of the processing plant, since they lead to requirements of less noble construction materials in the treatment facilities downstream the gas dehydration plant.

In this context, it was conducted the modeling of dehydration units with molecular sieves adsorption in Aspen-Adsorption professional simulator. Process responses of adsorption beds were collected according to varying operating conditions of temperature and pressure aiming to explore several operating scenarios for a successful sensitivity analysis, such that the proposed conditions are near the real operational conditions of real dehydrating units.

Keywords: Adsorption, Dehydration; Natural Gas; Processes Simulation.

Lista de Siglas

ANP Agência Nacional do Petróleo

ASTM American Society for Testing Materials

CAPEX Capital Expenditure

EOS Equation of State ou Equação de Estado

FPSO Floating Production, Storage and Offloading

GN Gás Natural

HC Hidrocarboneto

HCDPA Ajuste de Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos

JT Joule-Thomson

JT-HCDPA Operação de ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos via JT

IUPACI International Union of Pure and Alpplie Chemistry

MEG Monoetileno Glicol

OPEX Operational Expenditure

PSA Pressure Swing Adsorption

SLLE Solid-Liquid-Liquid Equilibrium ou Equilíbrio Sólido-Líquido-Líquido

SVLE Solid-Vapor-Liquid Equilibrium ou Equilíbrio Sólido-Vapor-Líquido

SVLLE *Solid-Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium* ou Equilíbrio Sólido-Vapor-Líquido-Líquido

TSA Temperature Swing Adsorption

UPGN Unidade de Processamento de Gás Natural

VLE Vapor-Liquid Equilibrium ou Equilíbrio Líquido-Vapor

WDP Water Dew-Point ou Ponto de Orvalho de H2O

Glossário

Bloco - Parte de uma bacia sedimentar, formada por um prisma vertical de profundidade indeterminada, com superfície poligonal definida pelas coordenadas geográficas de seus vértices, onde são desenvolvidas atividades de exploração ou produção de petróleo e gás natural.

BOE - Barril de óleo equivalente. Unidade utilizada para permitir a conversão de um volume de gás natural em volume de líquido equivalente

Adoçamento - Jargão da indústria de tratamento de gás natural e trata da remoção dos gases ácidos, H2S e CO2, que pode ser efetuada utilizando aminas, membranas e leito sólido.

Campo de petróleo ou de gás natural - Área produtora de petróleo ou gás natural, a partir de um reservatório contínuo ou de mais de um reservatório, a profundidades variáveis, abrangendo instalações e equipamentos destinados à produção.

CAPEX – Significa o capital utilizado para manter ou melhorar os bens físicos de uma empresa, tais como equipamentos, propriedades e imóveis.

Curva de *Uptake* - Jargão da área de adsorção. É utilizada para acompanhar a evolução da concentração ao longo do tempo em processos de adsorção.

FPSO – Floating, production, storage and offloading, sigla internacional usada na indústria do petróleo para designar navios-plataforma, capazes de efetuar as operações de produção, tratamento e estocagem de petróleo.

Gases ácidos - Gases que produzem uma solução ácida quando dissolvidos em água. Exemplos de tais compostos frequentemente encontrados no gás natural são o sulfeto de hidrogênio (H2 S) e o dióxido de carbono (CO2).

Offshore – Localizado ou operado no mar.

Onshore – Localizado ou operado em terra

OPEX – Significa as despesas operacionais, são os preços contínuos para dirigir um produto, o negócio, ou o sistema.

PSA – Consiste num processo de adsorção cuja regeneração do leito se dá por diminuição de pressão.

TSA - Consiste num processo de adsorção cuja regeneração do leito se dá por incremento de temperatura.

Sumário

Capítulo 1: Introdução	1
 1.1. Motivação da Dissertação 1.2. Relevância do Tema da Dissertação 1.3. Objetivos da Dissertação 1.4. Estrutura da Dissertação 1.5. Crescimento do Mercado de Gás Natural no Brasil 1.6. Prospecção de Volumes de Produção de Gás Natural com a Entrada Operação dos Campos do Pré-Sal 1.7. Os Campos do Pré-Sal, a Distância da Costa e a Formação de Hidratos 	5 5 6 a em 8
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica em Desidratação por Adsorção e Adsorve para Desidratação	
2.1. Adsorção Gás-Sólido 2.2. Materiais Adsorventes 2.2.1. Sílica-gel 2.2.2. Alumina 2.2.3. Zeólitas 2.3. Equilíbrio de Adsorção 2.4. Cinética de Adsorção	20 21 22 23 27
Capítulo 3: A unidade de Desidratação por Adsorção	33
3.1. Vantagens do Sistema	35
Capítulo 5: Análise de Sensibilidade de Desempenho de Desidratação Adsorção: Cenários de Temperatura, Pressão e Composição	
5.1. Cenário de Baixas Pressões	65 aixa 80 aixa 90 90 98 na 113 na 121 129 na

5.3.3. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de A	Adsorçao na
Faixa de Alta Pressão para a Concentração de Metano	146
5.3.4. Análise dos Resultados Obtidos na Faixa de Alta Pressão	121
Capítulo 6: Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros	152
oupitulo o. conolucios e recomendações para Trabanios i uturos	_
6.1. Recomendações para trabalhos futuros	
•	154

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Fronteiras de Formação de Hidratos de Hidrocarbonetos (HC), CO ₂ e H ₂ S. (LAHERRERE, 2009)
Figura 1.2 - Balanço de Consumo e Produção de Gás Natural no Brasil. (MME,
2014)
Figura 1.3 – Consumo Interno da Cadeia de Gás Natural no Brasil. (MME, 2014)7
Figura 1.4 – Consumo de Gás Natural no Brasil para Queima e Perdas na Produção (MME, 2014)7
Figura 1.5 - Projeção de produção de petróleo e gás natural (PETROBRAS, 2014)8
Figura 1.5 – Projeção de produção de gás natural (PETROBRAS, 2014)9
Figura 1.6 – Distâncias entre os poços produtores e as estações de recebimento de gás natural (FORMIGLI, 2008)10
Figura 1.7 – Hidrato de metano formado no leito do oceano em alta profundidade
(LAHERRERE, 2009)11
Tabela 2.2 - Cronologia de teorias relevantes para a ciência da adsorção.
(DABROWSKI, 2001)
Figura 2.1 – Classificação dos Adsorventes de Acordo com Tamanho de Poro
(http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=1
88&Itemid=450#1)
Figura 2.2 – Sílica-gel. (http://www.petrogasgroup.com)21
Figura 2.3 – Alumina. (http://www.petrogasgroup.com)22
Figura 2.4 – Peneira Molecular. (http://www.petrogasgroup.com)24
Figura 2.5 – Representação das cavidades de uma peneira molecular.
(UOP, 2001)25
Figura 2.6 - Representação da Nomenclatura Adotada. (SOUZA, 2002)27
Figura 2.7 - Seis Tipos Qualitativos de Isotermas de Adsorção. (WEBB and ORR
apud MEDEIROS, 2001)28
Figura 2.8 – Os quatro passos da adsorção (VALENCIA apud FERRARI, 2009)31
Figura 2.9 - Deslocamento da zona de trasnferência de massa no leito de adsorção
(http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=1
88&Itemid=450#1)32
Figura 3.1: Vista noturnas das peneiras moleculares da unidade PETROBRÁS de
Guamaré. (SANTOS, 2007)34
Figura 3.2: Foto de instalação com a configuração "torres gêmeas". (UOP, 2005). 36
Figura 3.3: Ilustração de um Sistema Supervisório para a Configuração 2:1
(PETROBRAS, 2011)37
Figura 3.4: Fluxograma com a configuração 2:1. (PETROBRAS, 2011)37
Figura 3.4: Esquema representativo das diversas camadas que constituem o leito de
adsorção. (PETROBRAS, 2011)39
Figura 3.5: Esquema representativo das diversas camadas que constituem o leito de
adsorção para desidratação de etanol. (DEDINI, 2013)40
Figura 4.1 – Esquema de processo para simulação de desidratação de GN42
Figura 4.2 – Exemplo de tela de configurações de alimentação proposta42
Figura 4.3 – Exemplo de tela de configurações de saída proposta42
Figura 4.4 - Exemplo de Tela de Configurações de Modelo de Pressão para
Corrente de Alimentação43
Figura 4.5 - Exemplo de tela de configurações de modelo de pressão para corrente
de saída44
Figura 4.6 – Configuração de modelo para o leito45
Figura 4.7- Quantitativo de equações e variáveis para a adsorção de mistura binária
metano - água45

Figura 4.8 – Configuração geral de modelo uds1 para resolução do leito	
Figura 4.9 – Equações de Ergun, Blake-Kozeny e Burke-Plummer. (MEYER, BAZ	
e WALLS, 2013)	
Figura 4.10 – Configuração de modelo cinético para o leito de adsorção	
Figura 4.11 – Configuração de modelo de isoterma para o leito	
Figura 4.12 – Tela de configuração de balanço de energia	
Figura 4.13 – Configuração de modelo de reação química para o leito	
Figura 4.14 – Tela de Configuração de programas auxiliares em Fortran	
Figura 5.1 – Representação dos poros de zeólita no tempo zero. (Adaptado	de
DAIMINGER; LIND, 2004)	
Figura 5.2 – Fluxograma Aspen-HYSYS para geração de gn saturado	.57
Figura 5.3 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura	de
25℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	.66
Figura 5.4 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	de
25℃ e 22.5 bar de Pressão	67
Figura 5.5 – Gráfico da Análise do Efeito do Aumento de Pressão para	a
Temperatura de 25℃	.67
Figura 5.6 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
30℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	
Figura 5.7 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
30℃ e 22,5 bar de Pressão	
Figura 5.8 - Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para	а
Temperatura de 30℃	.69
Figura 5.9 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
35℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	.70
Figura 5.10 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	de
35℃ e 22,5 bar de Pressão	
Figura 5.11 - Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para	а
Temperatura de 35℃	
Figura 5.12 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
40℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	
Figura 5.13 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	de
40℃ e 22,5 bar de Pressão	.73
Figura 5.14 - Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para	
Temperatura de 40℃	
Figura 5.15 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperati	
de 45℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	
Figura 5.16 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
45℃ e 22,5 bar de Pressão	
Figura 5.17 - Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para	
Temperatura de 45℃	.75
Figura 5.18 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
50℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	
Figura 5.19 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
50℃ e 22,5 bar de Pressão	
Figura 5.20 - Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão pa	
Temperatura de 50℃	.77
Figura 5.21 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
55℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas	.78
Figura 5.22 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura	
55℃ e 22,5 bar de Pressão	
Figura 5.23 - Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para	
Temperatura de 55℃	.79

-				_		Corrente	de	Saída	para	as 7	7 Pres	
Tempera												80
						Concentra						
						Máxima						
		•				7 Pressõe						
						Máxima						
						7 Pressõe						
Figura 5	5.28 – (Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
						7 Pressõe						
Figura 5	5.29 – (Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	para Te	mperatu	ıra d	e 40℃	e as	s 7 Pressô	ies E	Est udad	das			86
Figura 5	5.30 - 0	Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	para Te	mperatu	ra e	45℃ €	as	7 Pressõe	s Es	stu dada	as			86
Figura 5	5.31 – (Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	para Te	mperatu	ra e	50℃ €	as	7 Pressõe	es Es	stu dada	as			86
Figura 5	5.32 - 0	Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	para Te	mperatu	ra e	55℃ €	as	7 Pressõe	es Es	stu dada	as			87
Figura 5	5.33 - 0	Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	oara Pr	essão de	e 7,5	bar e	as 7	⁷ Tempera	itura	s Press	ões E	studa	adas	87
Figura 5	5.34 – (Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	para Pr	essão de	e 10	bar e a	as 7	Temperat	turas	Press	ões Es	studa	das	88
Figura 5	5.35 - 0	Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
						Temperat						
Figura 5	5.36 – 0	Comporta	ame	nto pa	ra a	Máxima	Con	centraç	ção de	Met	ano e	Tempo
Mínimo p	para Pr	essão de	e 17,	5 bar	e as	7 Temper	atur	as Pres	sões	Estuc	ladas .	88
-						Máxima						
-		-		-		Temperat		-				-
						Máxima						
•		•		•		7 Temper		-				•
-						Uptake d			,			
de 25℃	e 6 das	7 Press	ões	Estuda	adas	· }				· 		99
Figura 5	.40 – 0	ráfico da	a Cu	ırva de	Up	take de M	1etar	no e Ág	jua pa	ra Te	empera	atura de
25℃ e 5	2,5 bar	de Press	são.									100
						Uptake d						
						· }						
Figura 5	.42 – 0	Sráfico da	a Cu	ırva de	Up	take de M	1etar	no e Ág	jua pa	ra Te	empera	atura de
30℃ e 5	2,5 bar	de Press	são.									102
Figura 5	.43 – 0	ráficos o	das (Curvas	s de	Uptake d	е Ме	etano e	Água	para	Temp	peratura
de 35℃	e 6 das	7 Press	ões	Estuda	adas	S						103
Figura 5	.44 – 0	Sráfico da	a Cu	ırva de	Up	take de M	1etar	no e Ág	jua pa	ra Te	empera	atura de
35℃ e 5	2,5 bar	de Press	são.						, '			104
Figura 5	.45 – C	ráficos o	das (Curvas	s de	 Uptake d	е Ме	etano e	Água	para	Temp	oeratura
						, 3						
Figura 5	.46 – C	ráfico da	a Cu	ırva de	aU e	take de M	1etar	no e Ád	iua pa	ra Te	empera	atura de
						Uptake d						
						S						
						take de M						
						Uptake d						
						S						
Figura 5	.50 – 0	Gráfico da	a Cu	ırva de	: Up	take de M	1etar	no e Án	ıua ba	ra Te	empera	atura de

Figura 5.51 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 55℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas111
Figura 5.52 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
55℃ e 52,5 bar de Pressão112
Figura 5.53 – Teores de Água na Corrente de Saída para as 7 Pressões e
Temperaturas Estudadas
Figura 5.54 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 25℃ e as 7 Pressões Estudadas116
Figura 5.55 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 30℃ e as 7 Pressões Estudadas116
Figura 5.56 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 35℃ e as 7 Pressões Estudadas117
Figura 5.57 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 40℃ e as 7 Pressões Estudadas117
Figura 5.58 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 45℃ e as 7 Pressões Estudadas 117
Figura 5.59 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 50℃ e as 7 Pressões Estudadas118
Figura 5.60 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 55℃ e as 7 Pressões Estudadas 118
Figura 5.61 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 37,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas118
Figura 5.62 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 40 bar e as 7 Temperaturas Estudadas119
Figura 5.63 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 42,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas119
Figura 5.64 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 45 bar e as 7 Temperaturas Estudadas119
Figura 5.65 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 47,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas120
Figura 5.66 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 50 bar e as 7 Temperaturas Estudadas120
Figura 5.67 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 52,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas120
Figura 5.68 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 25℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas130
Figura 5.69 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
25℃ e 82,5 bar de Pressão131
Figura 5.70 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 30°C e 6 das 7 Pressões Estudadas
Figura 5.71 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
30℃ e 82,5 bar de Pressão133 Figura 5.72 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 35℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas
Figura 5.73 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
30℃ e 82,5 bar de Pressão
Figura 5.74 - Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 40℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas
Figura 5.75 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
40℃ e 82,5 bar de Pressão
Figura 5.76 - Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 45℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas138
Figura 5.77 - Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
45℃ e 82.5 bar de Pressão

Figura 5.78 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 50℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas140
Figura 5.79 - Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
50℃ e 82,5 bar de Pressão141
Figura 5.80- Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura
de 55℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas142
Figura 5.81 - Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de
55℃ e 82,5 bar de Pressão143
Figura 5.82 - Teores de Água na Corrente de Saída para as 7 Pressões e
Temperaturas Estudadas143
Figura 5.83 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 25℃ e as 7 Pressões Estudadas 146
Figura 5.84 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 30℃ e as 7 Pressões Estudadas 147
Figura 5.85 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 35℃ e as 7 Pressões Estudadas 147
Figura 5.86 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 40℃ e as 7 Pressões Estudadas147
Figura 5.87 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 45℃ e as 7 Pressões Estudadas148
Figura 5.88 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 50℃ e as 7 Pressões Estudadas148
Figura 5.89 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida
Temperatura de 55℃ e as 7 Pressões Estudadas148
Figura 5.90 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 67,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas149
Figura 5.91 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 70 bar e as 7 Temperaturas Estudadas149
Figura 5.92 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 72,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas149
Figura 5.93 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 75 bar e as 7 Temperaturas Estudadas150
Figura 5.94 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 77,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas150
Figura 5.95 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 80 bar e as 7 Temperaturas Estudadas150
Figura 5.96 - Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida
Pressão de 82,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas151
Apêndice 1 – Propriedades dos Sólidos Adsorventes Comerciais
(CAMPBEL, 1984)158
Apêndice 1 - Cont. Propriedades dos Sólidos Adsorventes Comerciais (CAMPBEL,
1984)

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Informações sobre os Campos de Iara e Tupi (FORMIGLI, 2008 Elaboração Própria)	3 —
Elaboração Própria)	.10
Tabela 2.1 - Cronologia de experimentos relevantes no início da ciência	da
adsorção. (DABROWSKI, 2001)	
Tabela 2.1 - Cont. Cronologia de experimentos relevantes no início da ciência	
Adsorção. (DABROWSKI, 2001)	
Tabela 2.1 - Cont. Cronologia de experimentos relevantes no início da ciência	
Adsorção. (DABROWSKI, 2001)	.16
Tabela 2.2 - Cont. Cronologia de teorias relevantes para a ciência da adsorç-	
(DABROWSKI, 2001)	.17
Tabela 2.3 – Principais diferenças entre adsorção física e quimissorção. (RUTHVE	
1984. Elaboração Própria	.18
Tabela 2.4 – Características de alguns zeólitos comerciais (KNAEBEL, 2005)	
Tabela 2.5 – Diâmetro crítico de diversas moléculas. (KNAEBEL, 2005)	
Tabela 2.6 – Diâmetro de Poro de Diversos Adsorventes (KNAEBEL, 2005)	
Tabela 4.1 – Vantagens e desvantagens do método de discretização UDS1 (ASP	
TECHNOLOGY, 2005):	.46
Tabela 4.2 – Variáveis de entrada no simulador Aspen-Adsorption	
(ASPEN TECHNOLOGY, 2005)	
Tabela 4.3 - Parâmetros de isotermas nas unidades de base do simulador (ASPI	
TECHNOLOGY, 2005	
Tabela 5.1 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	
Pressão Constante e Igual 7,5 bar	
Pressão Constante	
e Igual 10,0 bar	
Tabela 5.3 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	.JJ
Pressão Constante	
e Igual 12,5 bar	
Tabela 5.4 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	
Pressão Constante	
e Igual 15 bar	
Tabela 5.5 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	
Pressão Constante	
e Igual 17,5 bar	.62
Tabela 5.6 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	ае
Pressão Constante	
e Igual 20 bar	.63
Tabela 5.7 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	ае
Pressão Constante	.64
e Igual 22,5 bar	.64
Tabela 5.8 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	
Pressão Constante e Igual 7,5 bar	
Tabela 5.9 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura	
Pressão Constante e Igual 10 bar	.81
Tabela 5.10 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperati	
e Pressão Constante e Igual 12,5 bar	
Tabela 5.11 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperati	
e Pressão Constante e Igual 15 har	82

Tabela 5.12 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	idos de Variação de Temperatura
e Pressão Constante e Igual 17,5 bar	82
Tabela 5.13 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 20 bar	
Tabela 5.14 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 22,5 bar	83
Tabela 5.15 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 37,5 bar	91
Tabela 5.16 - Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 40,0 bar	92
Tabela 5.17 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 42,5 bar	93
Tabela 5.18 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 45,0 bar	
Tabela 5.19 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	95
e Igual 47,5 bar	
Tabela 5.20 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 50 bar	
Tabela 5.21 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 52,5 bar	9/
Tabela 5.22 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 37,5 bar	
Tabela 5.23 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 40 bar	
Tabela 5.24 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda e Pressão Constante e Igual 42,5 bar	ldos de variação de Temperatura
Tabela 5.25 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 45 bar	,
Tabela 5.26 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual a 47,5 bar	
Tabela 5.27 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 50 bar	
Tabela 5.28 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante e Igual 52,5 bar	
Tabela 5.29 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	idos de Variação de Temperatura
e Pressão Constante	122
e Igual 67,5 bar	
Tabela 5.30 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	idos de Variação de Temperatura
e Pressão Constante	
e Igual 70,0 bar	
Tabela 5.31 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 72,5 bar	
Tabela 5.32 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estuda	
e Pressão Constante	
e Igual 75,0 bar	

Temperatura
126
126
Temperatura
127
127
Temperatura
128
128
Temperatura
144
Temperatura
144
Temperatura
144
Temperatura
145
Temperatura
. <u></u> 145
Temperatura
145
Temperatura
146

Capítulo 1: Introdução

A exploração do petróleo e gás natural (GN) na camada Pré-Sal trouxe juntamente com a grande conquista da indústria petrolífera nacional, uma série de desafios tecnológicos para o setor.

Esses desafios vão desde a localização das reservas, devido às peculiaridades da formação geológica na qual esses reservatórios de petróleo estão localizados, passando pela profundidade do oceano (2000m ou mais) nas zonas de exploração e o grande volume de gás natural associado que impõe particularidades à exploração e produção, até o tratamento dos fluidos e GN produzidos, uma vez que os campos do Pré-Sal oferecem grandes vazões com características composicionais inéditas para o Brasil. Agregue-se que há o compromisso ambiental de PETROBRAS de não fazer queima offshore para descarte do gás, o que significa que grandes vazões de GN terão de ser produzidas, beneficiadas e transportadas aos centros de consumo.

Há grandes desafios logísticos a serem vencidos como a profundidade do oceano e distância considerável entre as províncias do Pré-Sal à costa brasileira e também desafios tecnológicos relativos à novas tecnologias para o processamento primário de petróleo e gás natural (FORMIGLI, 2008).

A composição do gás natural apresentada pelos poços do Pré-Sal, permeam tanto o desafio logístico quanto tecnológico, pois impõe um novo paradigma para processamento e tratamento *offshore* de GN, viabilizando o transporte aos centros de consumo em terra através de um complexo de gasodutos *sub-sea* localizados em grande profundidades. Tais grandes profundidades de 2000m ou mais, significam que os dutos estarão expostos a altas pressão externa de 200 bar ou mais, e principalmente baixas temperaturas externas (entre 2 a 5°C) características das profundidades além do talude continental do Brasil. Levando-se em conta que o transporte de GN em dutos de longa distância implica em altas pressões de despacho (150 a 200 bar abs), tem-se a conjunção de alta pressão e baixa temperatura, fatores estes extremamente favorecedores da formação de hidratos de CH₄ e outros hidrocarbonetos leves (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, iC₄H₁₀, além de CO₂ e H₂S), caso haja presença de água livre, gás ou líquido, nestes escoamentos.

A formação de hidratos é o grande obstáculo às dutovias de GN de grande capacidade e longa distância operando em projetos *sub-sea* sob baixa temperatura e alta pressão, exatamente o tipo de recurso transportador necessário para escoar a produção de GN dos campos do Pré-Sal. Hidratos são sólidos que poderão se formar nos dutos e em sistemas valvulares, na presença de H₂O líquida ou gás, criando entupimentos e bloqueios que, obviamente, acarretam riscos, perda de confiabilidade operacional, perda de capacidade e paradas operacionais (GPSA, 2004; Campbell, 1984).

A formação de hidratos e o seu combate por processos de desidratação de grandes vazões de GN é também a principal motivação desta Dissertação.

1.1. Motivação da Dissertação

Tendo em mente o contexto dos últimos parágrafos acima, a Figura 1.1 (LAHERRERE, 2009) apresenta as fronteiras (locus) de equilíbrio no plano $P \ X \ T$ de formação de hidratos de hidrocarbonetos (HC), CO₂ e H₂S em sistemas de alta pressão e baixa temperatura. Hidratos de HC e de outras espécies leves, são sólidos ricos em H₂O com estruturas cristalinas caracterizadas por celas (cages) nas quais uma molécula HC ou CO₂ ou H₂S (guest) é aprisionada por um retículo formado por moléculas H₂O (hosts) conectadas por pontes de hidrogênio. Devido à forte atração que moléculas de H₂O exercem mutuamente pelo conhecido mecanismo de pontes de hidrogênio, o aprisionamento da molécula guest é capaz de estabilizar o sólido hidrato acima do ponto triplo da água, isto é, em temperaturas acima de 0°C, sendo que a estabilidade do hidrato poderá ocorrer em temperaturas até mesmo consideradas quentes (≈ 30 °C) se a pressão parcial do HC for alta o bastante (CLENNELC, 2000; LAHERRERE, 2009).

Na Figura 1.1 os domínios de hidrato estável de cada espécie HC, CO_2 e H_2S correspondem às regiões limitadas à direita pelo *locus* ou fronteira de hidrato respectiva. Os *loci* de hidratos iniciam-se acima do ponto triplo da água próximo a $32^{\circ}F$ (0°C) de forma monotônica como visto na Fig. 1.1. Abaixo do ponto triplo de H_2O a formação de hidratos sólidos também ocorre mas tem de competir com a formação de fase sólida H_2O pura (gelo) que é favorecida termodinamicamente. As fronteiras de hidrato são *loci* de coexistência trifásica $SVLE - HC+H_2O$ gás, Hidrato sólido e H_2O líquida – que pela Regra das Fases, são *loci* unidimensionais (i.e. curvas) já que o número de fases é 3 e o número de espécies independentes é 2.

Seguindo-se na Figura 1.1 as curvas de hidrato acima do ponto triplo da água, percebe-se um fenômeno que atinge a todas as curvas excetuando-se a de CH₄. Trata-se do encontro das curvas com um Ponto Quádruplo. No Ponto Quádruplo quatro fases coexistem em equilíbrio SVLLE, a saber: HC+H₂O gás, HC líquido, Hidrato sólido e H₂O líquida. Novamente pela Regra das Fases, tais pontos Quádruplos são invariantes (i.e. têm zero graus de liberdade, sendo portanto pontos discretos) devido a haver 4 fases e ainda 2 componentes independentes.

A razão para tais pontos tetrafásicos existirem é devido ao fato de que o Locus de Hidrato trifásico SVLE – HC gás, Hidrato sólido e H₂O líquido – colide com o Locus VLE de HC, i.e. o locus de coexistência líquido-vapor do HC, criando o equilíbrio SVLLE com vapor, sólido e duas fases líquidas HC e H₂O. O Locus VLE é atingido por baixo pelo Locus SVLE de hidrato que ascende com maior inclinação. O Ponto Quádruplo marca o início do domínio termodinâmico onde desaparece a fase HC gás e passa a existir a fase líquida HC. Esta fase destrói o hidrato em temperaturas superiores, resgatando as moléculas HC "prisioneiras" nas *cages*. Por esta razão os *loci* de hidrato tornam-se extremamente verticais exigindo pressões cada vez maiores para haver coexistência trifásica SLLE –Hidrato sólido, HC líquido e H₂O líquido. Isto traduz-se no fato benéfico de que tais *loci* de hidrato de HC condensáveis praticamente não existem acima das temperaturas quádruplas indicadas.

A razão para não haver Ponto Quádruplo com o *locus* de hidrato de CH₄ decorre simplesmente do fato de que acima de 32°F CH₄ está supercrítico há muito; i.e. o seu *locus* VLE já se encerrou no respectivo ponto crítico próximo a 191K a mais de 200°C abaixo. Assim sendo, o *locus* de hidrato de CH₄ é justamente o mais perigoso de todos, porque CH₄ é justamente o componente dominante no GN, e seu *locus* prossegue monotonamente rumo a temperaturas indefinidamente altas. Em resumo,

acima do ponto triplo da água, há potencial para haver formação de hidrato com GN úmido sem limite superior de temperatura, desde que em pressões compatíveis.

A Figura 1.1 deixa, portanto, extremamente claro o perigo que representam os hidratos de espécies de gás natural – CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, CO₂, H₂S, etc – para a operação de dutos de transporte *sub-sea* de GN que operam em alta pressão (≈2000 a 3000 psia) e baixa temperatura (32°F a 40°F), caso H₂O livre esteja presente.

Portanto, o combate aos hidratos em sistemas de transporte de GN nas condições offshore do Pré-Sal deixa apenas duas alternativas: (i) Transporte de GN em dutos com injeção de MEG (monoetileno glicol) como depressor de hidratos (Campbell, 1984) ou (ii) Desidratação profunda do GN a níveis de umidade abaixo de 10⁻⁵ de fração molar no gás.

É precisamente neste último ponto que a presente Dissertação encontra sua principal motivação para estudar a engenharia de sistemas de alta capacidade para desidratação profunda de GN, como são os sistemas de adsorção de água em peneiras moleculares.

Outros pontos de preocupação associados à existência de H_2O no GN sendo transportado, decorre da presença de moléculas inorgânicas de caráter ácido, como CO_2 e H_2S , devido ao efeito sinérgico que estas duas moléculas desenvolvem com água em termos de potencial corrosivo elevado. A grande distância da costa a ser percorrida pelos gasodutos de GN e a possibilidade de re-injeção do gás depois de produzido e tratado pela planta de processamento, exige um processo de desidratação profunda e robusto, ou seja, a adsorção em peneiras moleculares.

A adsorção em fase gasosa é amplamente utilizada para a purificação em escalas industrial ou piloto para a separação de ar, gás natural, produtos químicos e petroquímicos, onde é muitas vezes se mostra mais eficaz que as operações como destilação e absorção.

Desta forma a importância de uma desidratação à níveis tão ínfimos de teor de água, ppm, é justificada apesar de seu maior investimento inicial quando comparada a uma unidade de desidratação a glicol.

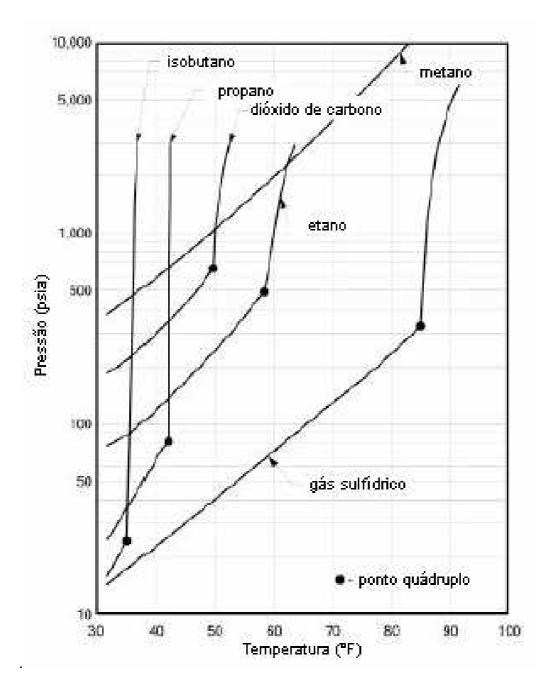


Figura 1.1 – Fronteiras de Formação de Hidratos de Hidrocarbonetos (HC), CO₂ e H₂S. (LAHERRERE, 2009).

Os domínios onde hidratos são estáveis correspondem às regiões $T \times P$ limitadas à direita pelas fronteiras de hidratos. Nos Pontos Quádruplos ocorre Equilíbrio Tetrafásico HC Gás – HC Líquido – H_2O Líquido – Hidrato Sólido.

1.2. Relevância do Tema da Dissertação

A relevância do tema esta apoiada em pilares na área de exploração offshore de gás natural, dentre os quais cabe destaque a: (i) Grande crescimento do mercado de gás natural no Brasil na última década; (ii) Prospecção e produção de grandes volumes de gás natural oriundos da exploração dos campos do Pré-Sal, situados a mais de 350km da costa e em profundidades superiores a 2000m; (iii) Consequente necessidade de implementação de dutos *sub-sea* com grandes distâncias da costa a serem percorridas sob as baixas temperaturas do leito marinho; (iv) Consequente necessidade de garantir escoamento dessa produção, minimizando ou anulando a ocorrência de hidratos sólidos de hidrocarbonetos e de outras espécies.

1.3. Objetivos da Dissertação

Apresentar a engenharia de sistemas de desidratação de GN baseados em adsorção em Peneiras Moleculares:

Apresentar ampla faixa de cenários de projeto de sistemas de desidratação de GN baseados em adsorção em Peneiras Moleculares;

Apresentar resolução de cenários de projeto de sistemas de desidratação de GN baseados em adsorção em Peneiras Moleculares, mediante estudos de casos em simulador *Aspen-Adsorption* e *Aspen-HYSYS*;

Apresentar discussão e análise de resultados obtidos em termos de desempenho e variáveis críticas de operação.

1.4. Estrutura da Dissertação

Os diversos aspectos abordados dessa dissertação foram ordenados da seguinte forma: O restante deste Capítulo 1 consiste de uma introdução ao tópico de produção offshore de GN, mostrando sua relevância, o mercado consumidor crescente a as expectativas de crescimento de produção e a importância da desidratação para que o escoamento do produto seja possível, sem os problemas e riscos de formação de hidratos. O Capítulo 2 aborda Revisão Bibliográfica no contexto de Desidratação por Adsorção. São tratados os fundamentos básicos de adsorção, os principais adsorventes o equilíbrio e a cinética de adsorção.

No Capítulo 3 abordam-se as vantagens do uso dessa tecnologia e sua aplicação nos navios-plataforma do Pré-Sal, assim como é feito um descritivo detalhado da unidade de desidratação por adsorção. No Capítulo 4 são explicitadas, de forma detalhada, as premissas utilizadas para a simulação em *Aspen-Adsorption*, e é apresentado o modelo de simulação utilizado.

No Capítulo 5 descrevem-se os cenários estudados para a predição de desempenho da unidade nas condições de variação de temperatura, pressão e carga. são mostrados os resultados obtidos pelas simulações em *Aspen-Adsorption* e são feitas as discussões para cada faixa de pressão analisada. Por fim, o Capítulo 6 encerra o trabalho apresentando as Conclusões e Recomendações.

1.5. Crescimento do Mercado de Gás Natural no Brasil

O Gás Natural (GN) tem ganho expressiva significância na matriz energética brasileira, apresentando grandes vantagens ambientais, tais como a redução nas emissões de CO₂ (cerca de 20 a 25% menos do que o óleo combustível e 40 a 50% menos que os combustíveis sólidos como o carvão), além de emissões praticamente nulas de óxidos provenientes de heteroátomos como SOX e NOX.

A utilização do gás natural em equipamentos adaptados e adequados para sua queima também elimina emissão de fuligem e materiais particulados, enquanto as emissões de CO podem ser relativamente bem controladas. (MME, 2007).

A utilização crescente de GN para uso residencial, veicular e industrial não tem acompanhado a produção nacional. Com a produção registrada até dezembro de 2013, fica claro que o País têm hoje o dobro da necessidade de sua produção. Essa lacuna ao atendimento do mercado nacional acarreta em necessidade de importações, conforme pode ser visto na Figura 1.2 a seguir:

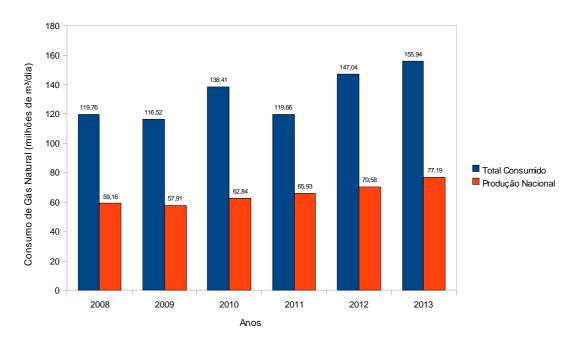


Figura 1.2 – Balanço de Consumo e Produção de Gás Natural no Brasil. (MME, 2014)

Porém, nem todo o GN produzido é disponibilizado para a venda, pois a cadeia de produção, transporte e armazenamento também é sua consumidora, cabendo destaque às parcelas que devem ser destinadas à reinjeção nos campos e também ao consumo interno das unidades produtoras, conforme mostra a Figura 1.3.

Essas parcelas de consumo podem ser minimizadas, mas nunca totalmente 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, ou seja, utilizar GN produzido para a geração de energia

elétrica para suprir a necessidade de energia interna da UEP, unidade estacionária de produção.

A única parcela que se pode diminuir sem prejuízo da produção, é a parcela referente à queima e perdas, que, conforme se pode constatar na Figura 1.4, vem ganhando destaque a importância de sua mitigação.

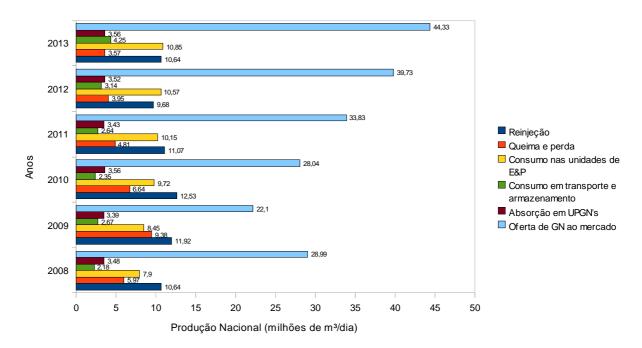


Figura 1.3 – Consumo Interno da Cadeia de Gás Natural no Brasil. (MME, 2014)

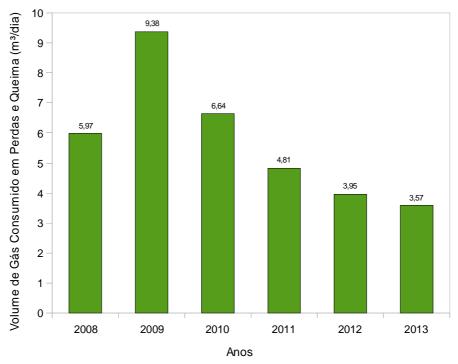


Figura 1.4 – Consumo de Gás Natural no Brasil para Queima e Perdas na Produção (MME, 2014)

1.6. Prospecção de Volumes de Produção de Gás Natural com a Entrada em Operação dos Campos do Pré-Sal

Com a entrada em operação de novos campos, o Brasil prospecta aumento de sua produção de gás natural, conforme pode ser visto na Figura 1.5.

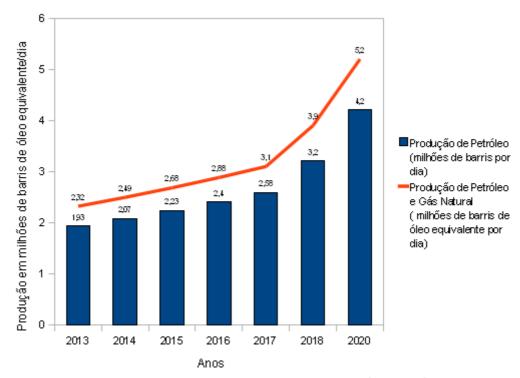


Figura 1.5 – Projeção de produção de petróleo e gás natural (PETROBRAS, 2014)

Com base nesses dados é possível calcular a projeção de aumento de produção para Gás Natural, bastando para tanto converter a quantidade de barris de óleo equivalente (BOE) para a produção em milhões de metros cúbicos, cujo resultado pode ser visto na Figura 1.6:

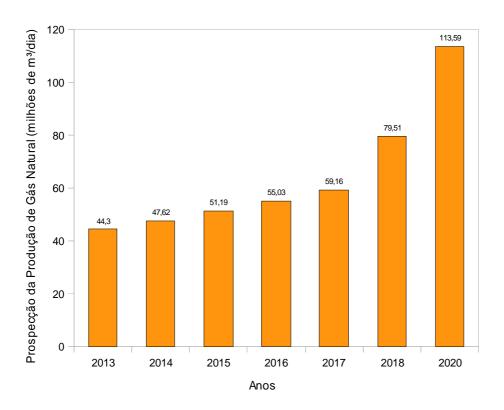


Figura 1.5 – Projeção de produção de gás natural (PETROBRAS, 2014)

1.7. Os Campos do Pré-Sal, a Distância da Costa e a Formação de Hidratos

A localização geográfica dos campos de Pré-Sal conjugam desafio logístico e tecnológico ao seu desenvolvimento. As distâncias de mais de 300 km da costa e profundidade de água do mar de mais de 2200 metros, exigiram soluções tecnológicas inovadoras para produção *offshore*, dentre as quais está a desidratação por adsorção. A Figura 1.6 mostra as distâncias entre os poços e as unidades de recebimento de gás natural.

A necessidade de desidratação extremamente rigorosa visa atender a garantia de escoamento dessa produção, especialmente da fase gás, pois caso esse tratamento não fosse realizado, certamente o gás produzido iria padecer com a formação de hidratos nas linhas dos gasodutos.



Figura 1.6 – Distâncias entre os poços produtores e as estações de recebimento de gás natural (FORMIGLI, 2008)

Para elucidar as colocações de profundidade e distância da costa, a Tabela 1.1 traz um resumo das principais informações sobre dois importantes campos da província Pré-Sal, o campo de lara e Tupi.

Tabela 1.1 – Informações sobre os Campos de Iara e Tupi (FORMIGLI, 2008 – Elaboração Própria)

	lara	Tupi
Profundidade de Coluna d'água (m)	2300	2200
Profundidade do Reservatório (m)	6080	2000
Grau API	26-30	28-30
RGO (m³gás/m³óleo)	Não declarado	230

Os hidratos de HC e outros gases são compostos cristalinos nos quais as moléculas de água, associadas umas às outras via pontes de hidrogênio, encapsulam moléculas de gás. A estrutura tridimensional desses compostos tem um aspecto de gaiola, da mesma forma que seu nome em latim (CLENNELI, 2000).

Gases de baixo peso molecular como o metano, etano, propano, butano, CO_2 e H_2S , que são constituintes comuns do gás natural são os formadores de hidratos na presença de água. Para moléculas com massa molar superior ao butano a ocorrência de hidrato não é usual. O tipo de ligação intermolecular é parecido com o do gelo comum, mas o arranjo geométrico produz cavidades que cercam os gases no retículo originalmente formado por moléculas de água.

Apesar da ausência de ligações químicas fortes entre hospedeiro ou *host* (água) e hóspede ou *guest* (gases leves), a estrutura estável do hidrato permite que este não entre em fusão até temperaturas bem acima de 0°C desde que a pressão predominante e a concentração dos gases sejam suficientemente altas, diferentemente do gelo.

Esses compostos crescem bloqueando, parcial ou totalmente, linhas, válvulas e equipamentos. Podem também ser encontrados em sedimentos submarinos nas margens continentais bem como no fundo dos oceanos (Clennell, 2000). A Figura 1.7 mostra um bloco de hidrato de metano formado no leito do oceano em alta profundidade.



Figura 1.7 – Hidrato de metano formado no leito do oceano em alta profundidade (LAHERRERE, 2009).

Para que os cristais de hidratos de gás se formem são necessárias três condições fundamentais que são:

- a) As moléculas de gás e água estejam em uma condição de alta pressão e baixa temperatura;
- b) A presença de moléculas de gás que fariam o papel de hóspedes (guest) na estrutura do hidrato;
- c) Uma quantidade suficiente de água livre presente como gás e/ou líquido.

É importante desmistificar que necessariamente tenha de haver água livre líquida para que ocorra a formação do hidrato. Assim, correntes saturadas ou que, ainda que estejam com água presente abaixo do ponto de saturação estão sujeitas à formação de hidrato desde que as condições de alta pressão e baixa temperatura estejam atendidas.

A condição de temperatura e pressão em que essa formação ocorre depende da composição do gás. A Figura 1.1 apresenta a pressão e a temperatura no qual os hidratos se formam para cada um dos componentes.

Outros fenômenos que favorecem a formação de hidratos, mas que não são essenciais para que esses se formem, são a turbulência (os hidratos são mais favoravelmente formados em regiões de alta velocidade), sítios de nucleação (a presença de imperfeições em um duto como um ponto de solda, um acessório para dutos como joelhos, sujeira e areia favorecem a nucleação dos cristais de hidratos) e a presença de água livre (a interface água-gás é também um fator importante para a formação de hidratos).

Outro aspecto relevante na formação dos hidratos diz respeito à acumulação do sólido. O hidrato não necessariamente se aglomera no mesmo ponto em que é formado. Em um duto, por exemplo, o hidrato é geralmente arrastado juntamente com a fase líquida e observa-se a acumulação do sólido nos mesmos locais onde há acúmulo de líquido, mas a acumulação do hidrato é que geram problemas operacionais, como o bloqueio de linhas e até mesmo danos em equipamentos.

Para prevenir a formação de hidratos podem ser utilizadas diversas técnicas, dentre elas estão: (i) Desidratação do gás natural até atingir um ponto de orvalho em H₂O (WDP) abaixo de qualquer temperatura que o gás possa encontrar em sua trajetória até o destino; (ii) Adição de inibidores termodinâmicos (como o MEG) que reduzem a temperatura necessária para formação dos hidratos; ou (iii) Adição de inibidores cinéticos que retardam a formação de hidratos.

Para que a utilização de inibidores seja feita de forma eficiente, é necessário que estes sejam injetados de forma a promover a maior dispersão possível, utilizando-se para isso bicos injetores (*spray nozzles*). Os inibidores termodinâmicos mais usados são alcoóis (metanol e etanol), glicóis (monoetileno glicol – MEG, dietileno glicol – DEG e trietileno glicol – TEG) e em menores proporções a amônia (esta última possui uma série de desvantagens de uso como a corrosão, formação de bicarbonatos que tornam a inibição ineficiente, etc). Todos esses inibidores devem ser posteriormente regenerados e retornados ao processo (CARROLL, 2003).

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica em Desidratação por Adsorção e Adsorventes para Desidratação

2.1. Adsorção Gás-Sólido

Adsorção em geral é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de sólidos em concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções liquidas ou gasosas, permitindo sua separação (GOMIDE, 1988).

A adsorção gás-sólido acontece normalmente quando um gás entra em contato com um sólido. Assim, as moléculas do gás interagem com o sólido aderindo a ele e formando uma camada que recobre a superfície livre da fase condensada.

Denomina-se adsorbato a substância que é adsorvida e adsorvente a substância que adsorve. O fenômeno inverso da adsorção é a dessorção.

Distingue-se a adsorção da absorção. Na absorção há a penetração de uma substância por outra, não se limitando o fenômeno à região superficial da substância penetrada. Os dois fenômenos devem ser claramente diferenciados, notadamente quando se trata da adsorção de um gás por um sólido poroso. Neste caso, a adsorção diz respeito somente à formação da camada do adsorbato sobre a superfície dos poros, mas não à possível difusão (penetração) da substância adsorvida na massa do sólido.

Frequentemente, os dois fenômenos - o da adsorção e o da absorção - ocorrem paralela e simultaneamente. O conjunto dos dois é então denominado sorção (BRUNAUER *et. al*, 1938).

Um breve histórico da ciência da adsorção pode ser visto nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 – Cronologia de experimentos relevantes no início da ciência da adsorção. (DABROWSKI, 2001)

Data	Descobridor	Aplicação da Adsorção
3750 aC	Egípcios e Sumérios	Uso de carvão vegetal para a redução de cobre, zinco e estanho para fabricação de bronze.
1550 aC	Egípcios	Aplicação de carvão vegetal para fins medicinais e também na técnica de mumificação, onde era utilizado para adsorver vapores odoríferos de putrefação e oriundos do intestino
460 aC	Hipócrates e Plínio	Introduziu o uso de carvão vegetal para o tratamento de uma ampla gama de doenças incluindo epilepsia, clorose e antraz
460 aC	Fenícios	Primeiro registro de aplicação de filtro de carvão para a purificação de água para beber.
157 AD	Claudius Galeno	Introduziu o uso de carvões vegetais e animais para tratamento de diversas doenças
1773, 1777 1786, 1788	Scheele Fontana Lowitz	Relatado alguns experimentos de absorção de gases por carvão e argilas derivados de várias fontes Uso de carvão para descoloração de soluções de ácido tartárico.
1793	Kehl	Discutiu a utilidade do carvão vegetal para a remoção de odores de úlcera gangrenosa e uso do carvão de origem animal para remoção descoloração do açúcar
1794	-	Carvão foi usado na indústria de açúcar na Inglaterra como um agente de descoloração de xarope de açúcar
1814	De Saussure	Fez estudos sistemáticos de adsorção de vários gases por substâncias porosas como espuma do mar , cortiça, carvão e amianto. Ele descobriu o caráter exotérmico da adsorção.
1881	Kayser	Introduziu os termos adsorção, isoterma ou curva isotérmica, também desenvolveu alguns conceitos teóricos que se tornaram as bases da teoria de adsorção monomolecular

Tabela 2.1 – Cont. Cronologia de experimentos relevantes no início da ciência da Adsorção. (DABROWSKI, 2001)

Data	Descobridor	Aplicação da Adsorção
1879, 1883	Chapuis	Fez as primeiras medidas calorimétricas de geração de calor durante umedecimento de vários carbono por líquidos
1901	Von Ostreyko	Fez a base para o desenvolvimento comercial de carvões ativados através de processos que envolvem a incorporação de materiais metálicos com materiais carbonáceos
1903	Tswett	Descoberto o fenômeno da adsorção seletiva, durante a separação da clorofila e outros pigmentos de plantas por sílica. Ele introduziu o termo: cromatografia de adsorção em coluna sólido- líquido". Esta descoberta não foi apenas o início de uma nova técnica analítica, mas também a origem de um novo campo da ciência de superfície.
1904	Dewar	Descobriu a adsorção seletiva do oxigênio a partir de sua mistura com nitrogênio, durante a purificação de ar por carvão.
1909	McBain	Propôs o termo absorção para determinar um processo bem mais lento de retenção de hidrogênio por carbono do que adsorção. Ele também propôs o termo sorção, como sendo únicotanto para a adsorção quanto para a absorção
1911	-	A fábrica NORIT em Amsterdam foi fundada, e é hoje um dos mais reconhecidos fabricantes de carvões ativados.
1911	-	Instalação de uma fábrica em Hajnówka ŽEast , Polônia, inicialmente dedicada a fabricação carvões ativados a partir de madeira. Com a Primeira Guerra Mundial, o carvão ativado foi utilizado para a proteção das vias respiratórias de agentes tóxicos de guerra
1915	Zelinsky	Professor da Universidade de Moscou foi o primeiro a sugerir e aplicar a utilização de carvão ativado como meio de adsorção de gás

Tabela 2.1 – Cont. Cronologia de experimentos relevantes no início da ciência da Adsorção. (DABROWSKI, 2001)

Data	Data Descobridor Aplicação da Adsorção	
1941	Martin e Synge	Introduzido a prática de laboratório de Cromatografia de partição sólido- líquido, tanto em colunas quanto em placas.
1956	Barre e Breck	Inventou o método de síntese de zeólitas. Neste ano, a empresa norte-americana Linde iniciou a produção de zeólitas sintéticas em escala comercial

Tabela 2.2 - Cronologia de teorias relevantes para a ciência da adsorção. (DABROWSKI, 2001)

Data	Descobridor	Aplicação da Adsorção
1888	Bemmelen	Propôs a primeira versão da chamada equação empírica Freundlich. A equação ficou conhecida na literatura como a equação de Freundlich pois ele e popularizou
1911	Zsigmondy	Descobriu o fenômeno de condensação capilar, descrito pela equação de Kelvin de poros cilíndricos, com a largura de poro entre 2 a 50 nm.
1914	Eucken – Polanyi	Teoria do potencial de adsorção - O conceito básico desta teoria inclui o potencial de adsorção e a curva característica de adsorção, que são independentes da temperatura de adsorção
1918	Langmuir	Responsável por gerar pela primeira vez um conceito claro de monocamada de adsorção, formada em superfícies sólidas energeticamente homogêneas (estudos cinéticos). A teoria proposta por Langmuir pode ser aplicada a quimissorção e com algumas restrições, a fisisorção. Os estudos de adsorção gás em superfície de Langmuir levou à formulação de um tratamento geral de cinética de reação em superfícies. Langmuir percebeu que a catálise de superfície é geralmente precedida por quimissorção, interpretando a cinética de reação de superfície em termos de monocamada.

Tabela 2.2 – Cont. Cronologia de teorias relevantes para a ciência da adsorção. (DABROWSKI, 2001)

Data	Descobridor	Aplicação da Adsorção
1932	Langmuir recebe o Prêmio Nobel de Química	Langmuir foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química por suas descobertas e pesquisas no campo da química de superfície.
1938	BET	A equação multicamadas isotérmica proposta por Brunauer, Emmett e Teller foi um marco para o desenvolvimento da ciência da adsorção. Esta teoria foi precedida pelo desenvolvimento de Brunauer e Emmett que foram bem sucedidos na determinação da adsorção de seis diferentes gases por meio da isoterma.
1940	BDDT	Proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller a equação de parâmetro ajustável para considerar as forças de condensação capilar. Como gerou uma equação muito complexa, essa é raramente citada na literatura.
1946	Dubinin - Radushkevich	Propôs a teoria do enchimento do volume de microporos (TVFM) baseando-se na teoria de potencial de adsorção introduzido por Eucken e Polanyi

Os adsorventes podem ser classificados em duas classes, os de atividade de adsorção, relacionada à sua superfície e os de condensação por capilaridade, que reagem através de reações químicas. Na Tabela 2.3, há uma tabela-resumo de diferenças entre a adsorção física e química. Esta última é mais comumente usada para tratamento de gases ácidos e não para desidratação, portanto não será tratada nessa Dissertação.

Tabela 2.3 – Principais diferenças entre adsorção física e quimissorção. (RUTHVEN, 1984. Elaboração Própria)

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Calor de adsorção na mesma ordem de grandeza de entalpias de reação
Não específica	Altamente específica
Rápida	Pode ser lenta
Pode ser monocamada ou multicamada	Somente monocamada
As moléculas adsorvidas não sofrem dissociação*	Pode ocorrer dissociação das moléculas
Ocorre a baixas temperaturas	Ocorre a altas temperaturas
Não necessita de ativação	Necessita de ativação
Reversível	Pode ser irreversível
Não há a transferência de elétrons. O que pode ocorrer é polarização do adsorbato.	Há a transferência de elétrons, levando a formação de ligação química

A adsorção física é um fenômeno reversível não específico e normalmente ocorre deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (na ordem de 5-10 Kcal/mol) se comparadas àquelas liberadas na adsorção química. Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, dada a sua reversibilidade, que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos. (MEDEIROS, 2001)

Na adsorção física o adsorbato pode ser removido do leito através de um processo de aquecimento ou variação de pressão. Quando usamos a regeração por temperatura, essa é conhecida como TSA (*Termal Swing Adsorption*) e quando a regeneração se dá por delta de pressão, é chamada de PSA (*Pressure Swing Adsorption*).

Na adsorção química ocorre transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida e uma ligação química é efetivamente formada, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. É um fenômeno de alta especificidade, ocorrendo com a liberação de energia comparável àquela envolvida numa reação química (50-100 kcal/mol).(MEDEIROS, 2001)

Na adsorção física, o processo de dessorção é normalmente energeticamente desfavorável pois a energia necessária para que ocorra a dessorção é geralmente maior que a quantidade de energia necessária para iniciar a reação química, não sendo muitas vezes economicamente viável.

As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorbato, e podem ser classificadas em três tipos (TANTET,1993 apud MEDEIROS, 2001):

- a) Forças de dispersão-repulsão (Van der Waals): estas forças dependem diretamente da capacidade de polarização da molécula. Elas são independentes da temperatura, assim como da distribuição de carga elétrica específica nas moléculas do adsorbato;
- b) Forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadripolo): estas são dependentes da temperatura. Elas se tomam significativas somente quando as moléculas do adsorbato possuem momentos dipolo e quadripolo permanentes;
- c) Forças de interação adsorvente-adsorbato: estas são notáveis somente em multicamadas.

Sendo a adsorção física um fenômeno superficial, há a formação de uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas sobre a superfície do sólido. Por essa razão é importante a grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa.

A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente. Segundo a IUPAC (1982), os poros num adsorvente são classificados em função do diâmetro como:

a) Macroporos : Diâmetro de poro > 50 nm;

b) Mesoporos: 2 < Diâmetro de poro < 50 nm;

c) Microporos: Diâmetro de poro < 2 nm.

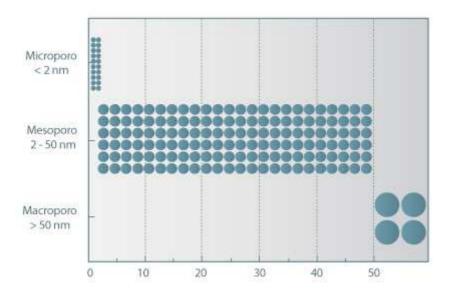


Figura 2.1 – Classificação dos Adsorventes de Acordo com Tamanho de Poro (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view &id=188&Itemid=450#1).

2.2. Materiais Adsorventes

Os materiais utilizados como meios de adsorção gás-sólido são partículas sólidas, as quais devem possuir determinadas propriedades para garantir um bom desempenho do processo. De modo geral, qualquer material adsorvente deve ser, primeiramente, quimicamente inerte frente a fase com a qual entra em contato, além de possuir alta capacidade de adsorção.

Os agentes adsorventes utilizados para a desidratação de GN devem possuir, além dessas características gerais, alguns requisitos que os tornam mais recomendados para determinadas aplicações, como: (CAMPBELL, 1984)

- a) Alta capacidade de adsorção de água na condição de equilíbrio, o que reduz a quantidade de adsorvente necessária no processo;
- b) Elevada seletividade à água que se deseja remover, o que minimiza a remoção indesejada de componentes hidrocarbonetos da fase gasosa;
- c) Facilidade de regeneração, i.e. a dessorção das espécies adsorvidas, o que representa menores temperaturas de regeneração, significando uma menor energia necessária e menor custo de operação;
- d) Alta porosidade do leito sólido resultando em baixa perda de carga no escoamento da fase gás ao longo da unidade de desidratação, o que significa menores variações de pressão entre a entrada e saída da unidade;
- e) Elevada resistência mecânica, o que torna o material mais resistente frente às variações de pressão, temperatura e vazão que ocorrem durante a operação da unidade.

As características mencionadas determinam se o adsorvente pode ser aplicado somente no processo de remoção de água ou se, além da desidratação do GN, o material é capaz de remover outros compostos, como impurezas presentes na fase gasosa.

Exemplos de materiais utilizados como adsorventes são a alumina ativada, bauxita ativada, sílica-gel, cloreto de cálcio, carbono ativado, peneiras moleculares (também conhecidas como zeólitas), polímeros e resina fenol-formaldeido.

2.2.1. Sílica-gel

A sílica-gel é um composto a base de silício na forma coloidal, com estrutura Si-O2.nH2O, obtido a partir da reação entre sílicato de sódio e ácido sulfúrico. Encontra-se disponível nas formas granular e esférica e apresenta vários tamanhos de poros, podendo ser obtida pura ou misturada com alumina. É um material recomendado para a adsorção de qualquer substância que seja capaz de ser adsorvida pela formação de ligações de hidrogênio, como, por exemplo, alcoóis e aminas. (CAMPBELL, 1984)

A sílica-gel no formato esférico, quando comparada ao formato granular, apresenta as seguintes vantagens: (CAMPBELL, 1984)

- a) Menor perda de carga da fase gasosa, para um mesmo tamanho de partículas;
- b) Maior resistência ao atrito;
- c) Possibilita o carregamento pneumático do leito.

Pode-se citar como principais desvantagens do uso de sílica-gel o fato de este material apresentar baixa capacidade de adsorção de água e ser suscetível a danos caso entre em contato com líquidos. Por este motivo, recomenda-se operar a unidade de desidratação sempre com uma quantidade de agente adsorvente de segurança, para reposição do inventário caso ocorra algum problema operacional.

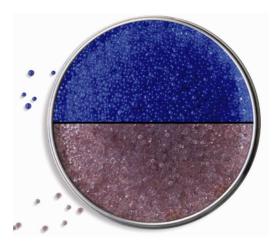


Figura 2.2 – Sílica-gel. (http://www.petrogasgroup.com)

A sílica-gel é comercialmente encontrada com vários nomes, porém dois tipos são os mais utilizados para desidratação de gás: Sorbead-R (ou Natrasorb-T) e Sorbead-W (ou Natrasorb- TW). O primeiro tipo é mais ativo e contem 3% de alumina em sua estrutura, sendo por este motivo utilizado na parte mais ativa do leito. Já o segundo tipo e menos ativo e contem 10% de alumina, podendo ser utilizado no topo do leito, para proteger a zona ativa e evitar a presença de líquidos nesta região. A utilização de leitos adsorventes sílica-gel é capaz de atingir pontos de orvalho no gás tratado próximos a -50℃.

2.2.2. Alumina

O termo alumina representa os vários estados estáveis durante o processo de manufatura do adsorvente, o qual consiste na conversão de hidróxido de alumínio, Al(OH)₃, em óxido de alumínio, Al₂O₃, através de aquecimento. (CAMPBELL, 1984)

O processo de fabricação industrial da alumina como adsorvente iniciou-se na década de 30, sendo o material produzido na forma granular. Atualmente a fabricação da alumina em formato granular é ainda mantida, porém também é possível a utilização deste material na forma esférica, com uma distribuição mais uniforme do tamanho das partículas. A alumina tem uma melhor eficiência na desidratação de gás natural na forma esférica que na forma granular. A capacidade de adsorção da alumina é maior do que a da sílica-gel, sendo, portanto, necessário um volume menor de alumina no leito adsorvente quando comparado ao leito de sílica-gel. Além disso, o uso de alumina na desidratação pode atingir valores de ponto de orvalho WDP no GN tratado na ordem de -68°C.



Figura 2.3 - Alumina. (http://www.petrogasgroup.com).

A alumina tri-hidratada, que é o principal componente do mineral bauxita, pode também ser utilizada como material adsorvente para a desidratação de GN. É extraída diretamente do minério, sendo ativada pelo aquecimento para promover a vaporização

da água. Por ser obtida na forma granular, apresenta baixa capacidade de adsorção de água. As principais características do uso da bauxita são: (CAMPBELL, 1984)

- a) Baixo custo;
- b) Temperatura de regeneração mais baixa;
- c) Baixo ponto de orvalho WDP do gás desidratado;
- d) Elevada resistência mecânica, o que torna o material recomendado quando há a possibilidade de ocorrência de líquidos no leito adsorvente.

2.2.3. Zeólitas

Zeólitas são alumino-silicatos que apresentam excelentes propriedades quando aplicados à desidratação. São compostos formados pela combinação dos elementos alumínio e silício, obtidos naturalmente ou na forma sintética, e que apresentam uma estrutura cristalina muito resistente, o que permite sua aplicação a elevadas temperaturas. Além disso, são altamente seletivos à água e possuem elevada capacidade de adsorção — especialmente quando a fase gasosa contem baixa umidade relativa. A utilização de zeólitas possibilita a obtenção de GN com teor de água inferior a 0,1 ppm.(PIGORINI e LEVAN, 1997).

As zeólitas apresentam afinidade por compostos polares, por isso, são também capazes de remover outras impurezas além da água como, por exemplo, H₂S. O gás natural tratado com zeólitas apresenta ponto de orvalho WDP extremamente baixo, aproximadamente de -100°C. Em contrapartida, são su scetíveis a envenenamento e apresentam elevada perda de carga. Em geral, todos os tipos de zeólitas são materiais excelentes para a desidratação de gases, embora alguns tipos sejam mais recomendados que outros para certas aplicações. A separação promovida pelas zeólitas é baseada no tamanho das moléculas: moléculas pequenas são mais facilmente adsorvidas nos sítios ativos que moléculas maiores.

Embora haja um grande numero conhecido de zeólitas, apenas alguns tipos são utilizados comercialmente. Entre eles, pode-se citar a zeólita A, que apresenta pequena abertura de poros (3,0x10⁻¹⁰ a 4,3x10⁻¹⁰ m), a pentasil, que apresenta poros de 6x10⁻¹⁰ m e a faujasita, que tem poros de 8,1x10⁻¹⁰ m. Além do processo de desidratação, outra aplicação amplamente conhecida da faujasita é como catalisador das reações do processo de craqueamento catalítico fluido. A faujasita pode ser obtida em dois tipos, X e Y, os quais diferem pela relação Si/Al na estrutura: enquanto esta relação no tipo X é de 13/11, o tipo Y apresenta uma relação de 17/7. (UOP, 2011)

As zeólitas podem ser fornecidas em formato cilíndrico (ou extrudado), esférico ou granular. O formato cilíndrico apresenta diâmetros entre 1,6 e 3,2 mm, com comprimento variando de 1 a 4 vezes o diâmetro da partícula. Já o formato esférico é comercializado com dimensões entre 4x8 e 8x18 mesh.

A seleção do material a ser utilizado é função do máximo diâmetro de moléculas que podem ser "capturadas" pelos poros da estrutura cristalina. A Tabela 2.4 a seguir mostra o critério de escolha que deve nortear o projetista na ocasião de escolha do tamanho e tipo de peneira a ser usada. Para que uma desidratação efetiva seja

possível é necessário observar o tamanho do diâmetro crítico das moléculas para que a escolha da zeólita seja adequada ao serviço que se quer realizar.



Figura 2.4 – Peneira Molecular. (http://www.petrogasgroup.com).

Tabela 2.4 – Características de alguns zeólitos comerciais (KNAEBEL, 2005)

Tipo de Zeólita	Forma Catiônica	Tamanho Nominal do Poro (Á)	Si/Al
3A	K	3	1
4A	Na	3,9	1
5A	Ca	4,3	1
10X	Ca	7,8	1,2
13X	Na	8	1,2
Υ	K	8	2,4
Modernita	Na	7	5
ZSM-5	Na	6	31
Silicatita	-	6	∞

Uma representação das cavidades das zeólitas pode ser vista no modelo didático mostrado na Figura 2.5.



Figura 2.5 – Representação das cavidades de uma peneira molecular. (UOP, 2001)

Tabelas com os diâmetros moleculares dos poros de diversos adsorventes e com o tamanho molecular de diversos compostos podem ser vistas a seguir:

Tabela 2.5 – Diâmetro crítico de diversas moléculas. (KNAEBEL, 2005).

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

Tabela 2.6 – Diâmetro de Poro de Diversos Adsorventes (KNAEBEL, 2005).

Adsorvente	Diâmetro Nominal do Poro (A)
Sílica-Gel	>3,0
Alumina Ativada	>8,0
Carvão Ativado	>6,0

Tendo em vista que o objetivo desta Dissertação é possibilitar um projeto ótimo de um sistema de desidratação de GN de alta capacidade por adsorção e comparando-se os tamanhos dos diâmetros críticos das principais moléculas envolvidas (H_2O e CH_4) e o diâmetro nominal dos poros das zeólitas, é possível ver que as mais indicadas seriam a 3A e a 4A que teriam a capacidade de reter H_2O e não CH_4 .

Como premissa de projeto na Dissertação será usada a peneira 4A, pois este é o adsorvente mais adequado para aplicações onde o GN encontra-se saturado em água, sendo o mais empregado em todo o mundo (UOP, 2005). Porém cabe ressaltar que todas as metodologias descritas e análises feitas na Dissertação também são também aplicáveis à zeólita 3A, desde que sejam respeitadas as particularidades desta.

Com objetivo de um melhor entendimento do fenômeno de adsorção faz-se necessário à adoção da seguinte nomenclatura (SING apud SOUZA, 2002): adsorvente, o sólido onde ocorre a adsorção; adsorbato, o(s) componente(s) adsorvido(s) pelo sólido; e adsortivo, que representa(m) a(s) espécie(s) que compõe(m) a fase do fluido exposto à adsorção. Estes termos são mostrados na Figura 2.6.

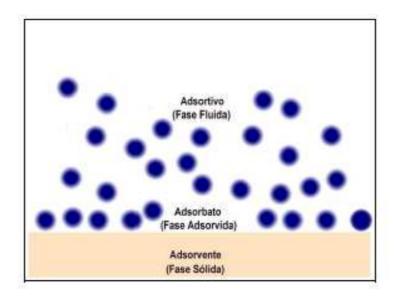


Figura 2.6 – Representação da Nomenclatura Adotada. (SOUZA, 2002)

2.3. Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio da adsorção é regido pelos princípios termodinâmicos. Quando se tem um adsorvente (fase sólida) e um adsorbato (fase líquida ou gasosa), existe uma relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido, a uma dada temperatura e pressão, na forma apresentada pela Equação 2.1.

$$\frac{Massa_adsorvida}{Massa_de_adsorvente} = f(P,T)$$
(2.1)

Onde *P* é pressão e *T* é temperatura.

O equilíbrio de adsorção depende de vários fatores tais como (AZEVEDO, apud MEDEIROS, 2001):

- a) Natureza do sólido (sítios ativos, distribuição de poros, entre outros);
- b) Natureza do adsorbato (dipolos induzidos e permanentes, forma e tamanho molecular, entre outros);

Na adsorção, os parâmetros de equilíbrio são usualmente apresentados sob a forma de uma isoterma, que permite a estimativa da quantidade de fluido que será adsorvida.

Uma classificação qualitativa dos diferentes formatos de isoterma, que dependem exclusivamente da natureza do sólido e do fluido pode ser visto na Figura 2.7:

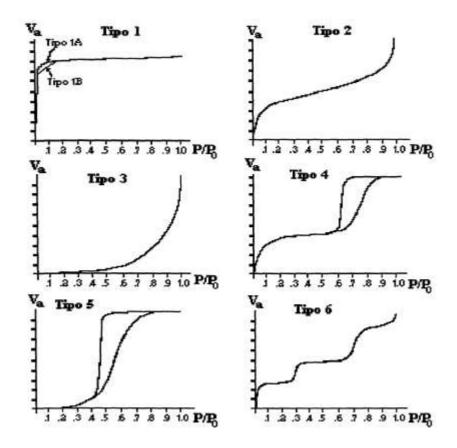


Figura 2.7 – Seis Tipos Qualitativos de Isotermas de Adsorção. (WEBB and ORR apud MEDEIROS, 2001)

Os tipos de isotermas podem ser resumidos da seguinte forma: (IUPAC, 1982)

- a) Tipo 1 Isoterma caracteristicas de sólidos microporosos, por exemplo, carvões activados, zeólitas e certos óxidos porosos. A limitação da adsorção é dada pela acessibilidade ao microporo, ao inves do limite de área superficial. Essa é a isoterma mais comum. A isoterma tipo I também é conhecida como isoterma de Langmuir;
- b) Tipo 2 Isoterma caracteristicas de sólidos não porosos ou macroporosos. Essa isoterma indica adsorção ocorrendo tanto em monocamada quanto em multicamada O ponto de inflexão no início da isoterma indica que a monocama está completa e a adsorção multicamadas está se iniciando.
- c) Tipo 3 Isoterma é convexa ao eixo P/P0. É bastante incomum. Um exemplo é adsorção do vapor de água em carbonos não-porosos.
- d) Tipo 4 A principal característica dessa isoterma é seu ciclo de histerese , que está associado à condensação capilar ocorrendo em mesoporos. Seu formado sugere formação de duas camadas adsorvidas;
- e) Tipo 5 Esse tipo é incomum e sugere similaridades com o tipo III, onde a interseção adsorvente adsorbato é fraca.

f) Tipo 6 – Representa a adsorção de multicamadas gradual uniforme em superfície não-porosa. Os degraus representam a capacidade monocamada para cada camada.

No tipo 1, isoterma que indica alta afinidade adsorvente –adsorbato, pode-se constatar duas curvas, o tipo 1A e 1B. A diferença entre elas é como o adsorbato atinge o equilíbrio. Na forma1A a curva é côncava e no 1B é mais linear. O trecho linear indica que nesse tipo o equilíbrio é dado de forma mais rápida do que no tipo côncavo.

As isotermas tipo 4 e 5 mostram ciclo de histerese.

No equilíbrio, o número de moléculas aderindo à superfície disponível seria igual ao número de moléculas deixando a superfície recoberta por dessorção. Portanto, nesse equilíbrio dinâmico deveremos ter ambas as taxas iguais, ou seja, (GAMA, 2002):

$$\Theta\left[\frac{dN'}{dt}\right]_{des} = (1 - \Theta)\left[\frac{dN'}{dt}\right]_{ads} \quad (2.3)$$

Esta igualdade define um valor de equilíbrio dinâmico para o número de moléculas na superfície, que é uma constante para uma dada pressão e uma dada temperatura.

Utilizando conceitos de cinética de adsorção, a taxa por segundo a qual um gás adsorve em uma dada superfície é dada por:

$$\left[\frac{dN'}{dt}\right]_{t} = sv \tag{2.4}$$

Onde:

 Θ Fator de cobertura;

 N'_{ads} Número de moléculas por unidade de área;

v Densidade de impactos moleculares;

s Probabilidade de adesão de uma molécula aderir à parede quando do choque com ela.

A variável s é também denominada coeficiente de adesão, sendo definida como a razão entre o número de moléculas que adsorvem por unidade de área e de tempo, e o número de moléculas que incidem na superfície por unidade de área e de tempo. Tem seus valores, portanto, entre 0 e 1. Explicitando v, têm-se que:

$$\left[\frac{dN'}{dt}\right]_{t} = \frac{3.5*10^{22}}{\sqrt{M*T}} * s * P$$
 (2.5)

Onde:

 N'_{ads} Número de moléculas por unidade de área, dada em moléculas / (cm² s),

M Massa molecular do gás em g,

Temperatura em K,

P P pressão em torr.

Fazendo a substituição de variáveis, obtêm-se:

$$\Theta * N'_{eq} = \left(\frac{3.5 * 10^{22}}{\sqrt{M * T}} * \tau_0 s * e^{\left(\frac{E_D}{RT_p}\right)}\right) * (1 - \Theta) * P_{(2.6)}$$

Onde:

 Θ Fator de cobertura;

 N'_{eq} Número de moléculas por unidade de área em equilíbrio dinâmico na superfície:

v Densidade de impactos moleculares;

s Probabilidade de adesão de uma molécula aderir à parede quando do choque com ela

Pode-se perceber que, quanto maior T, menor o seu valor. Inversamente, quanto maiores P e E_D , maior o seu valor. Esta equação pode ser re-escrita na forma:

$$\Theta = \frac{N'}{N'_{mono}} = wi \quad (2.7)$$

wi, que por sua vez pode ser função da pressão parcial ou concentração:

$$wi = \frac{IP_1P_i}{1 + IP_2P_i}$$
 (Pressão Parcial) (2.8)

Ou

$$wi = \frac{IP_1c_i}{1 + IP_2c_i}$$
 (Concentração) (2.9)

Onde wi é a chamada isoterma de Langmuir.

2.4. Cinética de Adsorção

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade relativa entre as seguintes etapas sucessivas de transporte das moléculas (VALENCIA apud FERRARI, 2009), a saber:

- a) Seio da massa gasosa: Compreende o movimento do adsorbato através do seio da massa gasosa para a camada-limite de gás existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. Este processo é identificado na Figura 2.8 pelo número 1;
- b) Camada limite: Transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa), identificado na Figura 2.6 pelo número 2;

- c) Poros: Envolve o transporte do adsorbato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular, identificado na Figura 2.8 por 3a, e de difusão ao longo da superfície do adsorvente, difusão interna, identificado na Figura 2.8 por 3b;
- d) Adsorção: Corresponde à ligação do adsorbato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação, identificado na Figura 2.8 pelo número 4.

A Figura 2.8 reproduz o funcionamento das quatro etapas em uma superfície qualquer.

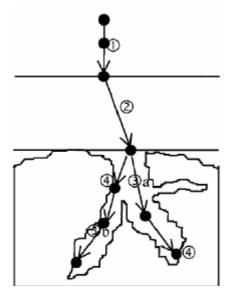


Figura 2.8 – Os quatro passos da adsorção (VALENCIA apud FERRARI, 2009)

A cinética de adsorção é importante, pois controla a velocidade do processo até a chegada no equilíbrio gás-sólido, existindo diferentes modelos nos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção em relação ao tempo. No contexto de adsorção gás-sólido a cinética em direção ao equilíbrio depende diretamente da pressão e da temperatura, sendo observado que (GAMA, 2002):

- a) Quanto maior a pressão, mantida a temperatura, o número de moléculas por unidade de área em equilíbrio dinâmico na superfície aumenta, por consequência taxas de colisões moleculares crescem, o recobrimento de equilíbrio da superfície deverá crescer, mas para atingi-lo será necessário um tempo maior.
- b) Quanto maior a temperatura, mantida a pressão, as velocidades moleculares e taxas de colisões crescem, acelerando evidentemente as taxas de transferência de massa, por consequência o recobrimento de equilíbrio da superfície será atingido em tempo menor, embora este recobrimento seja menor do que em temperaturas inferiores.

A análise da operação de um leito sólido com o objetivo de projeto e dimensionamento de colunas de adsorção baseia-se na curva de saturação – breakthrough curves – do adsorvente cuja representação gráfica se mostra na Figura 2.9. O ponto de ruptura ou breakpoint, t_{Bp} , é definido como o instante em que o soluto é detectado à saída da coluna ($Cc \approx 5\%$ Co) e o tempo de exaustão t_E ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95 % da concentração inicial. Na situação ideal e na ausência de

resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em $t = t_{ST}$ (tempo estequiométricoidentificado na Figura 2.9).

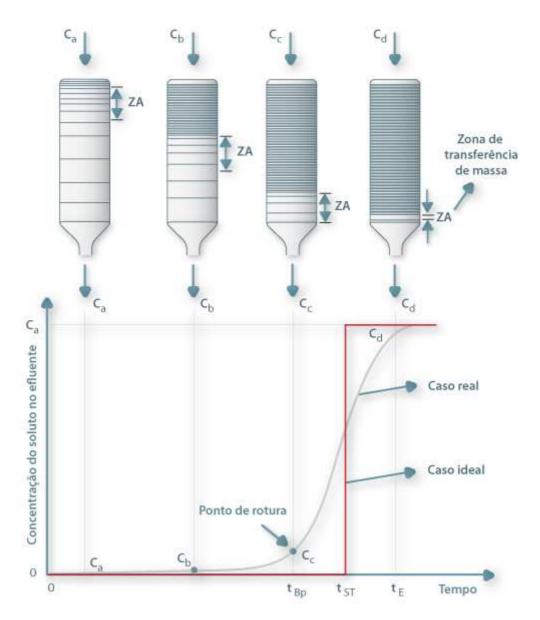


Figura 2.9 – Deslocamento da zona de trasnferência de massa no leito de adsorção (http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view &id=188&Itemid=450#1)

Capítulo 3: A unidade de Desidratação por Adsorção

3.1. Vantagens do Sistema

A desidratação de GN é classicamente executada pela tecnologia de absorção em TEG, que permite, na melhor eficiência de operação possível, teor de saída de água no GN de de 4 a 6 lb/MMSCF ou 1 lb/MMSCF quando combinada com ciclo de refrigeração (PETROBRAS, 2011). Todavia, devido às grandes distâncias da costa e as condições de pressão e temperatura a qual são submetidos os gasodutos, para a exportação do GN produzido pela província Pré-Sal, a desidratação do GN via TEG seria insuficiente e permitiria a formação de hidratos.

Portanto para solucionar essa barreira tecnológica, seria necessário a aplicação de um sistema de secagem do GN de alta eficiência e alta capacidade. Para tanto se preconiza a desidratação por adsorção em Peneiras Moleculares sob a forma de zeólitas, que são aluminosilicatos produzidos a partir de metais cristalinos sinteticamente ativados para adsorção.

Segundo UOP (2005), durante a desidratação do GN pouca ou nenhuma mudança na estrutura dos adsorventes ocorre. Estes assim mantêm seus tamanhos de poros e dimensões moleculares uniformes ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção, o que não ocorre com outros adsorventes.

Assim, dependendo do tamanho da molécula e sua polaridade, esta pode ser adsorvida com facilidade, ser lentamente adsorvida ou ser completamente excluída da malha da peneira. Esta seletividade, combinada com uma elevada capacidade ao longo de uma vasta gama de condições de funcionamento, confere à peneira molecular um elevado nível de eficácia de adsorção.

Embora a desidratação por peneiras moleculares apresente CAPEX superior ao de uma unidade de desidratação a glicol, a tecnologia glicol permite que reações secundárias não desejadas pela presença de água ocorram. Assim, a desidratação em peneiras moleculares evita complicações onerosas de corrosão de equipamentos e formação de hidratos nas linhas de exportação do GN da produção offshore para terra.

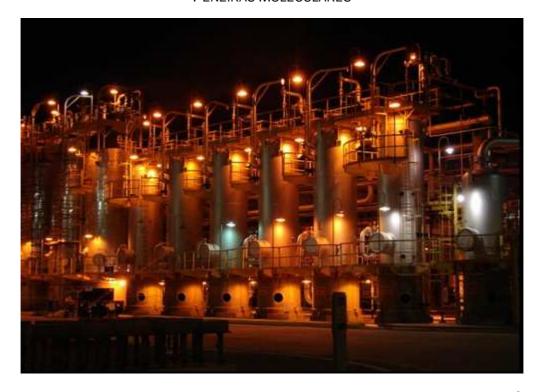


Figura 3.1: Vista noturnas das peneiras moleculares da unidade PETROBRÁS de Guamaré. (SANTOS, 2007).

Outras características benéficas segundo UOP (2005), são:

- a) Desidratação de teor de água do GN a menos de 0,1 ppm;
- b) Alta capacidade de adsorção de água para temperaturas acima de 93°C;
- c) É possível fazer a purificação e desidratação do GN numa única operação;
- d) É possível fazer a desidratação sem a adsorção de um produto de alto valor ou sem alteração da composição em base seca;
- e) Alta recuperação do produto de interesse;
- f) Numerosos ciclos de desidratação são possíveis devido à capacidade reversível do processo;
- g) Grande capacidade de adsorção por ciclo, desde que a regeneração do adsorvente tenha sido feita corretamente.

3.2. Configuração do Sistema

O sistema de desidratação por adsorção utilizando peneiras moleculares é composto dos seguintes equipamentos:

- a) Vaso depurador vertical à montante do sistema de peneiras, visando evitar o arraste de hidrocarboneto líquido para os leitos:
- b) Filtros coalescedores a montante do sistema de peneiras;
- c)As peneiras de adsorção, cujo número total e relação operação/regeneração deverá ser definida pelo projetista;
- d) Filtros cartucho/carvão, a jusante das peneiras para filtragem do gas natural tratado;
- e) Soprador para o gás de regeneração;
- f) Vaso depurador de condensado à jusante do sistema de peneiras, visando coletar a água e traços de hidrocarbonetos retirados dos leitos de adsorção após a regeneração.

Para que seu dimensionamento seja possível são necessários os seguintes cálculos de carga térmica:

- a) Cálculo de carga térmica do trocador de calor para aquecimento do gás de regeneração antes da passagem deste pelos leitos de adsorção;
- b) Cálculo de carga térmica do trocador de calor para resfriamento do gás de regeneração após passagem deste pelos leitos de adsorção;

É muito comum o chamado ciclo das torres gêmeas, conforme mostrado pela Figura 3.2, onde são projetados dois leitos iguais, de mesma altura, diâmetro e capacidade para que quando um dos leitos estiver adsorvendo o outro esteja dessorvendo.

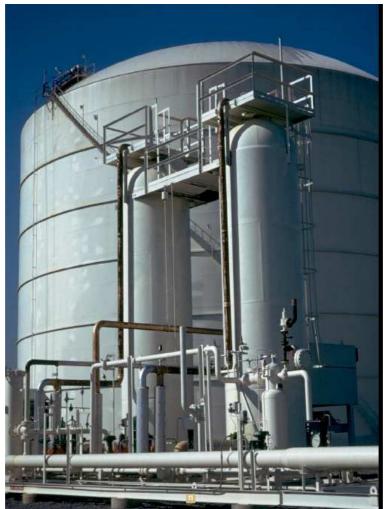


Figura 3.2: Foto de instalação com a configuração "torres gêmeas". (UOP, 2005).

Essa aplicação é comum em instalações em terra, onde questões de altura e diâmetro não possuem impeditivos. Para instalações *offshore*, têm sido usada a configuração 2:1, ou seja, há dois leitos adsorvendo e um dessorvendo. A vantagem dessa configuração é que os leitos ficam menores, pois cada um deles é projetado para receber apenas 50% da capacidade da unidade.

Embora seja notório da indústria que equipamentos maiores geram menor custo de investimento, no caso das instalações *offshore* mais vale a continuidade operacional e a facilidade de transporte e manutenção dos módulos em uma planta de processamento de um FPSO, que seu custo de investimento, conhecido no jargão da indústria de óleo e gás como CAPEX.

Dessa forma a configuração 2:1 é a mais usual para plantas de desidratação por adsorção em FPSO's, conforme mostrado pelo desenho esquemático de uma tela de sistema supervisório a seguir:

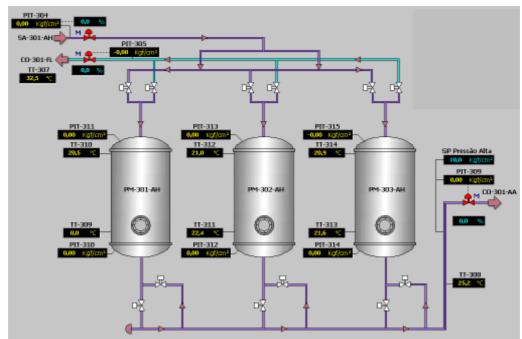


Figura 3.3: Ilustração de um Sistema Supervisório para a Configuração 2:1 (PETROBRAS, 2011)

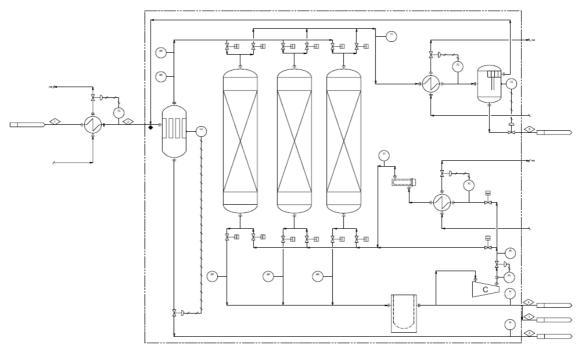


Figura 3.4: Fluxograma com a configuração 2:1. (PETROBRAS, 2011)

O primeiro equipamento é o resfriador do gás de entrada. Seu objetivo é efetuar contato da carga de gás pressurizado com água de resfriamento, condensando os hidrocarbonetos mais pesados porventura existentes no gás. Após esse resfriamento, o próximo equipamento é um depurador, também chamado de filtro coalescedor, dotado de internos especiais. A função do depurador é impedir que qualquer condensado, seja de água, seja de hidrocarbonetos, penetre nos leitos de adsorção.

A corrente de topo, somente fase gás, é encaminhada `a abertura superior dos leitos de adsorção, um ou mais, conforme configuração escolhida para a unidade. O gás

úmido faz dessa forma um caminho descendente, passando por suas diversas camadas de adsorvente e saindo pela abertura inferior do leito, desidratado.

O leito em adsorção permanece operacional até a sua saturação, onde suas válvulas de alimentação de corrente de gás úmido e saída de gás desidratado são fechadas.

A corrente desidratada é encaminhada para o filtro de cartucho/carvão, com o objetivo de reter eventuais partículas de leito sólido que possam ser arrastadas pelo fluxo de gás. Filtrar os particulados da corrente visa a proteção tanto do compressor de pequena vazão pertencente à unidade de desidratação, quanto da unidade de tratamento de gás a jusante da desidratação.

Após a desidratação, parte do gás retorna ao sistema, cerca de 10% do produto. Enquanto os 90% restantes seguem para a unidade subsequente, como a remoção de gases ácidos por membranas ou unidade de compressão, quando o gás já passou pela operação de "adoçamento" anteriormente ou essa não foi necessária. O "adoçamento" é um jargão da indústria de tratamento de gás natural e trata da remoção dos gases ácidos, H₂S e CO₂, que pode ser efetuada utilizando aminas, membranas e também leito sólido.

A parcela de gás desidratado que volta ao sistema é destinado à regeneração do leito, através de uma etapa chamada dessorção, onde a água adsorvida no leito será dessorvida por aumento de temperatura.

Após passar pelo pequeno compressor, também chamado soprador, essa corrente deverá ser aquecida a temperaturas médias de 290℃ para a dessorção. A temperatura de regeneração do leito e a temperatura máxima da corrente de regeneração é geralmente especificada pelo fabricante do adsorvente.

A primeira etapa de aquecimento proposto é através de um trocador de calor utilizando água de aquecimento, também chamado de trocador-economizador. Essa nomenclatura se deve ao fato de que ele atua economizando calor necessário à etapa final de aquecimento, que é feita pelo aquecedor elétrico, localizado à jusante.

Após aquecida, a corrente passa pelo leito no sentido ascendente, em quantidade suficiente para remoção da água presente na peneira molecular. Essa corrente de gás natural, novamente úmido, é resfriada através de troca térmica com água de resfriamento e encaminhada para um vaso depurador, para que toda a água livre seja coletada. A corrente gasosa do vaso depurador é então encaminhada para a linha de alimentação, para que retorne ao sistema de desidratação.

A função do soprador é somente fornecer ao fluxo de gás, destinado à regeneração. O respectivo acréscimo de pressão é apenas suficiente para vencer toda a perda de carga no sistema e voltar ao início do processo, equiparando sua pressão com a pressão de entrada da corrente de gás úmido no filtro coalescedor.

Embora em sistemas de gás, o fluxo no sentido contrário seja o usual, no sistema de desidratação por adsorção a alimentação é feita pelo bocal superior e corrente de produto pelo bocal inferior. A inversão é feita por conta das diversas camadas de adsorventes mostrados na Figura 3.4 . Como medida de proteção ao leito de peneira molecular, a primeira camada que recobre o leito deve ser uma altura de leito protetor de alumina ativada ou sílica-gel macroporosa. O objetivo dessa camada é evitar que, condensáveis de gás natural que não foram recolhidos no vaso depurador penetrem a camada de zeólita. Essa camada recebe o nome de leito de guarda.

O principal equipamento para impedir a entrada de correntes de condensado é o vaso depurador, porém em situações de flutuações operacionais, como nos casos em que há grandes golfadas de gás entrando pelo sistema de adsorção, poderá ocorrer esse arraste até aos leitos. A salvaguarda fornecida por essa camada delgada de alumina ativada ou sílica-gel macroporosa compensa os custos de sua instalação.

Após a adsorção, a corrente GN desidratado é encaminhada para etapa posterior de tratamento, por exemplo, quando há ajuste de ponto de orvalho de HC seguindo-se a remoção de gases ácidos por membranas. Não havendo estas etapas, o GN está pronto para a compressão de re-injeção ou compressão de exportação.

Porém há uma parcela do GN desidratado que é encaminhado para um trocadoreconomizador e posteriormente para um aquecedor elétrico onde esse gás será aquecido a temperaturas na faixa de 290°C, para que seja usado como corrente de regeneração para o leito saturado em água. A utilização do aquededor-economizador é opcional, porém esse equipamento permite que a unidade tenha maior eficiência energética na operação. A temperatura de regeneração é função do adsorvente utilizado. Uma tabela ilustrativa desses valores pode ser vista no Apêndice 1.

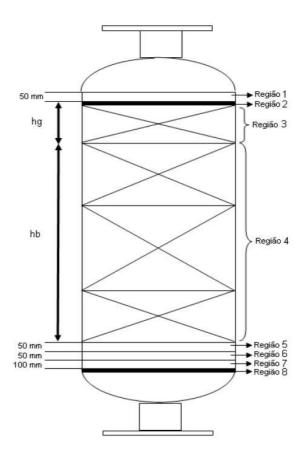


Figura 3.4: Esquema representativo das diversas camadas que constituem o leito de adsorção. (PETROBRAS, 2011)

Onde:

Região 1 Altura da camada de esferas cerâmicas inertes de 1/2" de diâmetro (Espessura mínima recomendada 50 mm);

Região 2 Grade Flutuante;

Região 3 Altura de leito protetor de alumina ativada ou sílica-gel macroporosa (*hg*);

Região 4 Altura de leito principal (hb);

Região 5 Altura da camada de esferas cerâmicas inertes de 1/8" de diâmetro (Espessura mínima recomendada 50 mm);

Região 6 Altura da camada de esferas cerâmicas inertes de 1/4" de diâmetro (Espessura mínima recomendada 50 mm);

Região 7 Altura da camada de esferas cerâmicas inertes de 1/2" de diâmetro (Espessura mínima recomendada 100 mm).

Região 8 Grade Fixa.

Peneiras moleculares utilizadas para a desidratação de etanol não possuem as regiões 3 e 5, utilizando a mesma altura mínima de 50 mm para a camada de esferas cerâmicas inertes de 1/4" e 1/2" de diâmetro, como mostra a Figura 3.5. (DEDINI, 2013)



Figura 3.5: Esquema representativo das diversas camadas que constituem o leito de adsorção para desidratação de etanol. (DEDINI, 2013)

Capítulo 4: Descritivo da Simulação e Premissas Adotadas

Para a modelagem de processos em engenharia, são usuais as abordagens baseadas em simuladores de processo. A Engenharia Química muito se beneficia dos simuladores de processo comerciais, pois esses conferem expressiva redução de tempo e do custo de ensaios de laboratório e planta piloto.(FONSECA, 2011). Entre os simuladores comercais mais conhecidos e utilizados, pode-se citar; *Pro II, Pro Max* e *Aspen*. Entre os pacotes Aspen, os mais utilizados são o *Aspen-HYSYS* e o *Aspen Plus*.

Com o objetivo de simular uma unidade de desidratação de gás natural por adsorção em peneiras moleculares foi utilizado o simulador comercial *Aspen-Adsorption*, que, apesar de pouco conhecido e utilizado, é uma ferramenta de engenharia especificamente desenvolvida para simulação, otimização e análise de processos de adsorção. Este simulador é usado para processos de adsorção líquida ou gasosa, onde podem ocorrer: (i) apenas adsorção física; (ii) adsorção e dessorção físicas; (iii) adsorção reativa; e (iv) processos onde ocorrem simultaneamente a adsorção física e adsorção química.

A modelagem de processos de adsorção ainda é muito restrita e direcionada à objetivos específicos. Como exemplo pode-se citar o desenvolvimento de simuladores de adsorção como forma de armazenamento de gás natural (JURUMENHA, 2011) e adsorção em leito móvel (NEVES, 2000). Todavia estas iniciativas não são profissionais nem estão disponíveis para o público externo, por essa razão o *Aspen-Adsorption* foi considerado o simulador comercial mais adequado para o desenvolvimento da Dissertação.

Para simular um leito sólido de zeólitas 4A cuja corrente de gás natural de entrada está saturada em água, optou-se em trabalhar com uma mistura binária de metano saturado em água. A razão desta escolha advém de que CH_4 é o componente majoritário do GN, correspondendo em média a 75% molar da corrente de GN bruto, enquanto a água, é o contaminante de interesse a ser removido na operação. Dessa forma, alimentando-se parâmetros de adsorção em leito sólido, pode-se simular a concentração de água no gás de saída da operação, tendo em vista a cinética e o equilíbrio da adsorção.

O esquema alimentado é visto na Figura 4.1, onde B2 (*gas feed*) refere-se à corrente de gás de entrada, cujas propriedades podem ser vistas na Figura 4.2, que apresenta a tela de alimentação de dados de carga *Aspen-Adsorption*. Foi escolhido um valor para a vazão de carga compatível com serviços típicos de desidratação de GN de 0.745 MMNm³/d ou 1385.88 kmol/h. A corrente de saída, chamada B4 (*gas product*), composta de metano desidratado, tem suas propriedades relacionadas na Figura 4.3 que mostra a tela de especificação de correntes de saída.

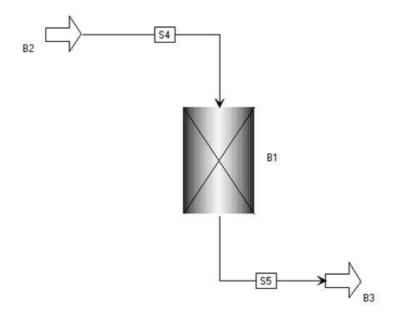


Figura 4.1 – Esquema de processo para simulação de desidratação de GN

	Value	Units	Spec	Description
	1385,88	kmol/hr	Free	Flowrate
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,9996	kmol/kmol	Fixed	Composition in forward direction
Y_Fwd("WATER")	4,e-004	kmol/kmol	Fixed	Composition in forward direction
T_Fwd	45,0	С	Fixed	Temperature in forward direction
Р	15,0	bar	Fixed	Boundary pressure

Figura 4.2 – Exemplo de tela de configurações de alimentação proposta

	Value	Units	Spec	Description	
=	1385,32	kmol/hr	Free	Flowrate	
Y_Rev(*)					
Y_Rev("CH4")	1,0	kmol/kmol	Initial	Composition in reverse direction	
Y_Rev("WATER")	1,56832e-016	kmol/kmol	Free	Composition in reverse direction	
T_Rev	43,2173	С	Free	Temperature in reverse direction	
P	14,9	bar 💌	Fixed	Boundary pressure	

Figura 4.3 – Exemplo de tela de configurações de saída proposta

A composição do gás de carga de adsorção foi gerada com frações molares na condição de saturação em água. Esta condição foi gerada no simulador *Aspen-HYSYS* a partir da definição da corrente de carga, pois para cada par temperatura – pressão haverá uma composição de saturação em H₂O diferente. Os valores e correntes gerados em *Aspen-HYSYS* são perfeitamente transportáveis para *Aspen-Adsorption* dada a compatibilidade dos dois softwares. A utilização de *Aspen-HYSYS* foi

necessária pois Aspen-Adsorption não opera com fluxogramas e correntes com a mesma versatilidade de Aspen-HYSYS.

Para ambas as correntes B2 (corrente de gás úmido) e B4 (corrente de saída), optouse pela configuração *reversible pressure setter*, ou seja, que permite o fluxo tanto em modo ascendente quanto descendente. Essa seleção pode ser vista nas Figuras 4.4 e 4.5. Essa é a configuração mais adequada aos modelos de desidratação de gás natural por adsorção, pois os leitos trabalham tanto em fluxo descendente (etapa de adsorção) quando em fluxo ascendente (etapa de dessorção). Além disto, em uma modelagem de ciclos completa este tipo de configuração permite que sejam inseridas na própria simulação válvulas de controle de fluxo, que delimitem bem cada etapa.

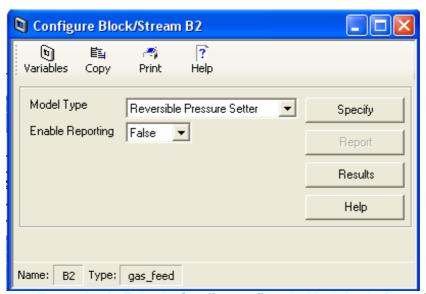


Figura 4.4 – Exemplo de Tela de Configurações de Modelo de Pressão para Corrente de Alimentação

Uma vez que se trata da corrente de entrada, todas as concentrações molares, temperatura e pressão estão definidos. A configuração da corrente de saída B4 foi a mesma utilizada na corrente de entrada pelas razões já anteriormente expostas, como pode ser visto na Figura 4.5.

A configuração de cálculo da corrente de saída foi escolhida de modo a permitir que tanto a concentração de metano quanto a concentração de água não fossem prédeterminadas, mas sim calculadas por *Aspen-Adsorption* em modo de simulação. O modo simulação exige que apenas uma das variáveis de saída esteja pré-definida, sendo assim, optou-se pela variável de menor impacto que é a queda de pressão no leito, fixada em 0,1 bar.

Para as configurações do leito, as seguintes premissas foram adotadas:

- a) Corrente de alimentação não contém fase líquida, logo foi escolhido leito adequado para adsorção de fase gasosa;
- b) Há um único leito de adsorção, uma vez que o objetivo é acompanhar as curvas de perfil de concentração no tempo;
- c) O recheio do leito é somente formado de peneira 4A pois esse é o adsorvente mundialmente mais utilizado para desidratação de gás natural;

- d) Tipo de leito adotado é vertical, uma vez que essa é a configuração mais adotada no mundo para desidratação de gás natural;
- e) Configuração espacial 1D, ou seja, uma única dimensão espacial é relevante, no caso a axial. Isso significa discretização unidimensional onde as derivadas espaciais são avaliadas de acordo com a direção única de fluxo axial que no caso é descendente;
- f) Não há aquecedores internos ao leito, uma vez que a regeneração é feita em outra etapa do ciclo.

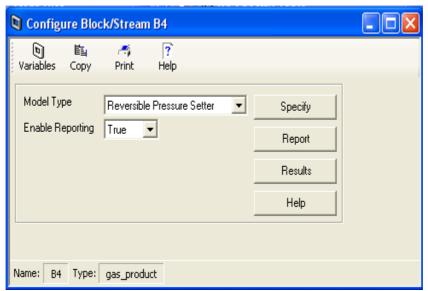


Figura 4.5 – Exemplo de tela de configurações de modelo de pressão para corrente de saída

Como pode ser visto pela tela de configuração do leito (Figura 4.6), foi considerado apenas o leito formado por peneira 4A, embora o simulador permita fazer diversas camadas de leitos diferentes. A opção por camadas diferentes é relevante quando se quer sequestrar mais de um composto simultaneamente, como por exemplo, fazer a desidratação e o tratamento de contaminantes gases ácidos num mesmo equipamento.

Para as configurações do leito sólido para adsorção de gás em relação ao método de discretização das equações parciais diferenciais, optou-se pelo método de diferenças finitas UDS1, pelos seguintes motivos (ASPEN TECHNOLOGY, 2005):

- a) É um método standard que apresenta um bom desempenho;
- b) É um método não oscilatório;
- c) Possui um menor tempo de simulação, dando respostas mais ágeis ao usuário;
- d) A precisão é regulável via aumento do número de nós.

Rapidez de cálculo e robustez na resposta do simulador foram variáveis muito consideradas, uma vez que mesmo uma simulação de mistura binária conta com 1334 equações, 729 equações eliminadas, 1522 variáveis e 4933 valores não-nulos, conforme pode ser visto no relatório extraído do simulador na Figura 4.7

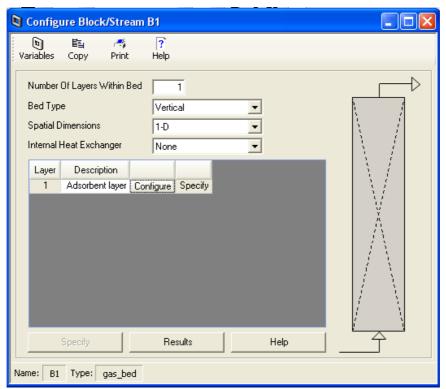


Figura 4.6 - Configuração de modelo para o leito

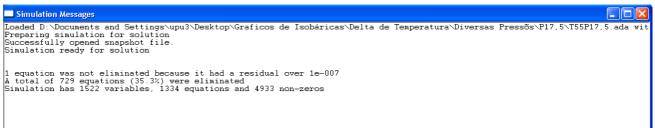


Figura 4.7– Quantitativo de equações e variáveis para a adsorção de mistura binária metano - água

O método UDS1 de discretização das equações diferenciais parciais é uma forma de resolução numérica para sistemas de equações parciais diferenciais de primeira e de segunda ordem, com base em utilização de diferenças finitas de ordem 1 e 2 que transformam as equações diferenciais em algébricas. Os termos diferenciais da modelagem são alterados para versões algébricas como mostrado nas Eqs. (4.1) a (4.2).

O termo de convecção é de ordem 1, sendo discretizado por:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial z} = \frac{\Gamma_i - \Gamma_{i-1}}{\Delta z} \tag{4.1}$$

O termo de dispersão é de ordem 2, sendo aproximado com diferenças finitas de ordem 2:

$$\frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial z^2} = \frac{\Gamma_{i+1} - 2\Gamma_i + \Gamma_{i-1}}{\Delta z^2} \tag{4.2}$$

Pode-se enumerar as vantagens e desvantagens do Método UDS1 como na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Vantagens e desvantagens do método de discretização UDS1 (ASPEN TECHNOLOGY, 2005):

Vantagens	Desvantagens
Não produz oscilações nas respostas	Acurácia restrita à primeira ordem
Exige menor tempo de simulação	A degradação numérica é comum

No campo *nodes number* escolhe-se um número adequado de nós axiais para o método de diferenciação escolhido, onde permaceu o valor padrão do simulador que é de 20 nodos.

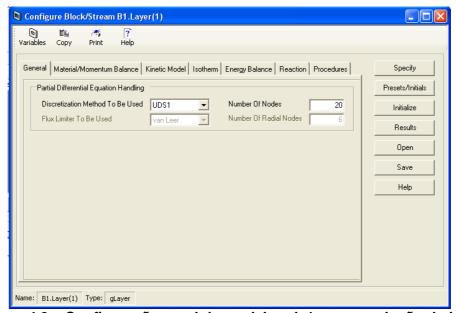


Figura 4.8 - Configuração geral de modelo uds1 para resolução do leito

Em relação à escolha de modelo para balanço de momentum, as opções disponíveis para escoamento de gás em meio poroso relacionando a velocidade do gás com a perda de carga são:

- a) Lei de Darcy;
- b) Equação Karman-Kozeny;
- d) Equação Burke-Plummer;
- e) Equação Ergun.

O desempenho de algumas destas equações acima é apresentado na Figura 4.9. Segundo ASPEN TECHNOLOGY (2005), a equação de Ergun é utilizada quando o mais relevante é o cálculo da queda de pressão necessária para que o gás percorre a coluna a uma taxa de fluxo especificada. A equação de Karman-Kozeny é aplicável quando se trata de fluido viscoso. Por outro lado, a Equação Burke-Plummer pode ser usada quando os efeitos viscosos não têm muita importância porque o principal efeito a ser considerado é a inércia; i.e. é apropriada para escoamento compressível de gases. Para qualquer um desses modelos, não há hipóteses simplificadoras, observando-se as considerações feitas em relação ao cálculo da densidade, velocidade ou pressão do gás.

Tendo em vista estas observações, para o balanço de momentum no escoamento de gás no meio adsorvente, foi adotado o modelo Burke-Plummer, por tratar-se de escoamento compressível plenamente turbulento. A Equação Burke-Plummer relaciona a velocidade ao gradiente de pressão em escoamento compressível através da seguinte relação (BIRD et.. all, 2007):

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -1.75 \times 10^{-5} \frac{M \rho_g (1 - \varepsilon_i)}{2 r_p \Psi \varepsilon_i^3} v_g^2$$
(4.3)

A Eq. (4.3) é válida para condições plenamente turbulentas quando o Número de Reynolds é maior que 1000, como mostrado pela Equação abaixo:

$$Re = \frac{M\rho_g \, 2r_p v_g}{\mu} > 1000 \tag{4.4}$$

Para a utilização de modelos que especificam a queda de pressão é necessário fornecer ao simulador as seguintes informações do leito poroso descritas na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 – Variáveis de entrada no simulador Aspen-Adsorption (ASPEN TECHNOLOGY, 2005)

	(1.0 1_0				
Símbolo	Variável	Definição			
Кр	Кр	Constante de proporcionalidade			
3	Ei	Fração de vazios interpartículas			
Ψ	Sfac	Esfericidade de partículas			
rp	Rp	Raio da partícula			
-					

Para representar o balanço material de espécies através do leito adsorvente, optou-se por dominância do termo convectivo, devido à grande turbulência. Consequentemente, o termo de dispersão (ou difusivo) de ordem 2 é anulado, de modo que o modelo representa o fluxo gasoso como *plug flow*. Isto corresponde a coeficiente de dispersão zero, o que acarreta número de Peclet infinito. Uma vez que não há termo de dispersão não é preciso fornecer o coeficiente de dispersão.

A fase gasosa foi considerada não ideal, o que faz como que o modelo necessite de uma equação de estado (EOS) para estimar densidade do gás através de fator de compressibilidade.

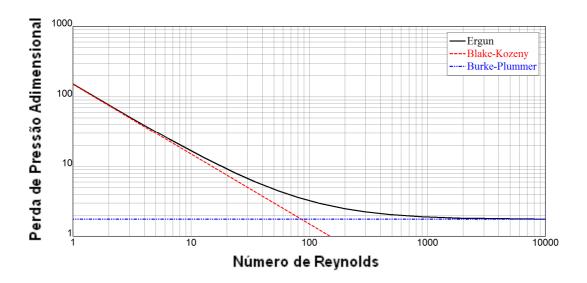


Figura 4.9 – Equações de Ergun, Blake-Kozeny e Burke-Plummer. (MEYER, BAZAN e WALLS, 2013)

As opções de balanço de momentum servem para relacionar os efeitos de adsorção com respeito à distribuição de velocidade e pressão do gás ao longo do leito. O mais recomendável é sempre basear as escolhas feitas para o modelo frente às condições reais de operação da planta e o escopo previsto para a simulação

A aba modelo cinético na Figura 4.10 é usada para especificar os parâmetros como resistências ao transporte de massa, difusividades e coeficientes de transferência de massa. O simulador permite escolher entre dois modelos. O modelo sólido deve ser utilizado quando a força motriz da transferência de massa é expressa como uma função de carregamento da fase sólida. O modelo fluido é preferível quando a força motriz é a transferência de massa expressa como função de concentração na fase gasosa. Tipicamente vários tipos de resistência à transferência massa podem ocorrer na adsorção gás-sólido, são elas: (i) resistência à transferência de massa entre a corrente gasosa principal e o gás que está na interface do sólido; e (ii) a resistência à transferência de massa devido à estrutura porosa do adsorvente.

Nos casos em que o adsorvente tem duas regiões distintas de tamanho de poro, tais como macroporos e microporos, a resistência pode ser subdividida para contabilizar separadamente para cada região. As resistências à transferência de massa podem ser inseridas no modelo das seguintes formas (ASPEN TECHNOLOGY, 2005):

- a) Resistência Constante Agrupada (*Lumped*): As resistências à transferência de massa, originalmente separadas, são agrupados como um fator geral único, ou quando uma resistência é dominante em relação às demais;
- b) Micro e Macro Poro: Os efeitos das resistências individuais à transferência de massa nos micro e macroporos podem ser contabilizados individualmente;

- c) Partícula MB: Quando todos os componentes são adsorvidos e o adsorvente tem uma estrutura de poros homogêneo, o que permite usar um equilíbrio material rigoroso para determinar o perfil de carga no interior do adsorvente;
- d) Partícula MB 2 Onde há componentes inertes presentes, ou quando os perfis de concentração radial na fase gás nos poros das partículas de adsorvente devem ser contabilizados além dos perfis de carga. O adsorvente deve possuir uma estrutura porosa homogênea. Esta opção realiza um rigoroso balanço de material tanto para o adsorvente quanto para as moléculas de fase fluida.

Na configuração da simulação aqui conduzida, optou-se pela forma mais simples de modelo cinético que é o de resistência agrupada (*Lumped*) e constante, utilizada com modelo linear de taxa.

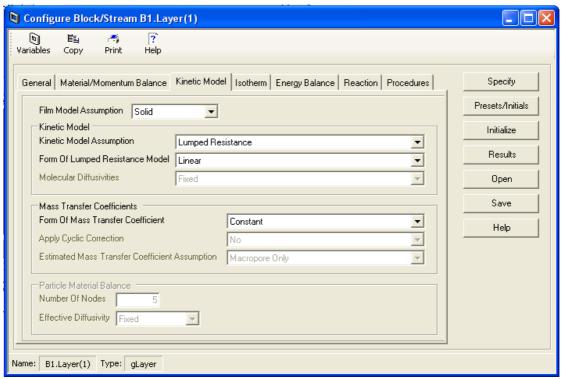


Figura 4.10 – Configuração de modelo cinético para o leito de adsorção

Os modelos disponibilizados pelo simulador para a isoterma de adsorção podem ser expressos como funções de pressões parciais ou concentrações. Usando-se modelos de isotermas *Aspen-Adsorption* para componentes puros ou misturas multicomponentes, devem ser fornecidos parâmetros consistentes com a forma funcional escolhida. Sendo assim é necessário converter parâmetros de isotermas para unidades de base do simulador conforme listado na Tabela 4.3 a seguir.

A adsorção é a tendência de moléculas a partir de um ambiente de fase fluido (gás ou líquido) em aderir à superfície de um sólido . A maior parte da importância industrial das aplicações de adsorção depende das diferenças relativas de afinidade dos componentes em relação ao sólido. Para descrever o comportamento de diferentes moléculas ao serem adsorvidas, podem ser usados modelos teóricos de equilíbrio que são as isotermas de adsorção. Estas descrevem a tendência dos componentes para serem adsorvidos pelo sólido e também a quantidade de cada componente adsorvido sobre o sólido em equilíbrio termodinâmico.

Tabela 4.3 - Parâmetros de isotermas nas unidades de base do simulador (ASPEN TECHNOLOGY, 2005)

Variável	Unidade de Medida
Loading (w)	kmol/kg
Concentração na fase gás (c)	kmol/m³
Pressão (P)	bar
Temperatura (T)	K

O conceito por trás de todos os processos de separação de gás baseados em adsorção gás-sólido é o equilíbrio de adsorção controlado pelas isotermas. Assim isotermas de adsorção são extremamente importantes para o projeto de uma unidade de desidratação. Há várias formas distintas para isotermas de adsorção gás-sólido. O modelo de Langmuir é aplicável à adsorção de um único componente, monocamada, em superfícies de adsorventes homogêneos, com insignificante interação entre as moléculas adsorvidas. No simulador são disponibilizados três sub-opções para a isoterma de Langmuir, descritas a seguir com IP_k como parâmetro k da isoterma:

a) Langmuir 1: A isoterma é função de pressão parcial ou concentração:

$$wi = \frac{IP_1P_i}{1 + IP_2P_i}$$
 (Pressão Parcial) (4.5)

ou

$$wi = \frac{IP_1c_i}{1 + IP_2c_i}$$
 (Concentração) (4.6)

b) Langmuir 2: A isoterma é função da temperatura e pressão parcial ou concentração:

$$wi = \frac{IP_1 e^{IP_2/Ts} P_i}{1 + IP_3 e^{IP_4/Ts} P_i}$$
 (Pressão Parcial) (4.7)

ดน

$$wi = \frac{IP_1 e^{IP_2/T_s} c_i}{1 + IP_3 e^{IP_4/T_s} c_i}$$
 (Concentração) (4.8)

c) Langmuir 3: A isoterma é uma função da temperatura e pressão parcial ou concentração, sendo o *loading* máximo é expresso em função de temperatura por:

$$IP1 - IP2 * Ts \tag{4.9}$$

$$wi = \frac{(IP_1 - IP_2Ts)IP_3e^{IP_4/Ts}P_i}{1 + IP_3e^{IP_4/Ts}P_i}$$
 (Pressão Parcial) (4.10)

ดน

$$wi = \frac{(IP_1 - IP_2Ts)IP_3e^{IP_4/Ts}c_i}{1 + IP_3e^{IP_4/Ts}c_i}$$
 (Concentração) (4.11)

Embora as opções Langmuir 2 e 3 sejam mais abrangentes, optou-se pela isoterma Langmuir 1, uma vez que foram usados os dados internos ao simulador. A seleção das

isotermas Langmuir 2 e 3 exigiria que se dispusesse de dados de calibração ou experimentais para o equilíbrio gás-sólido no sistema em questão.

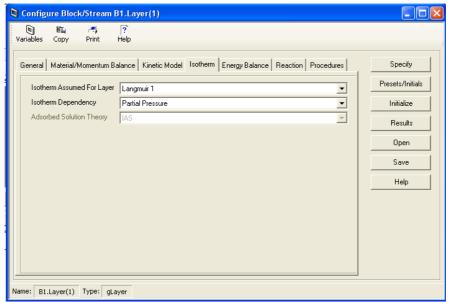


Figura 4.11 – Configuração de modelo de isoterma para o leito

Em relação à aba de configuração de balanço de energia (Fig. 4.12), são disponibilizados os seguintes modelos para escolha:

- a) Isotérmico;
- b) Não isotérmico e sem condução térmica;
- c) Não isotérmico com condução térmica gasosa;
- d) Não isotérmico com condução térmica no sólido;
- e) Não isotérmico com condução térmica no gás e sólido;
- f) Nenhum.

Optou-se pelo regime não isotérmico e sem condução térmica. Isto permitirá reproduzir o regime adiabático típico de operações de adsorção, porém sem introduzir-se complexidade em relação à temperatura do leito à medida que a adsorção ocorre. Por outro lado, é evidenciado o perfil axial de temperatura que ocorre naturalmente, sem se levar em conta a condução térmica axial.

A desidratação de GN é um processo de adsorção física, ou seja, a interação entre as moléculas de água e zeólita são baseadas em forças de Van der Waals e/ou em interações eletrostáticas, que ocorrem a baixas temperaturas, rapidamente e de forma reversível (RUTHVEN, 1984). Desta forma, o fenômeno é invariavelmente exotérmico, devido à liberação de calor latente do vapor de água ao ser adsorvido. As razões decorrem de que a molécula no meio fluido possui energia cinética de rotação, translação e vibração. Porém, ao ser adsorvida, torna-se encapsulada nos poros da matriz sólida perdendo graus de liberdade de movimento. Por exemplo, o movimento translacional passa a ser restrito à interação molécula-sólido, havendo perda total de movimento rotacional e alguma redução dos estados vibracionais. Isto corresponde a

um aumento do grau de organização do sistema, que é característico dos sistemas sólidos. Em termos termodinâmicos, a transição gás \rightarrow sólido das moléculas adsorvidas corresponde a uma expressiva redução de entropia, isto é:

$$\Delta S < 0 \tag{4.12}$$

Segundo a Termodinâmica, a espontaneidade de um processo sob temperatura e pressão constantes, corresponde à uma variação negativa da Energia Livre de Gibbs entre o estado final e o estado inicial, ou seja:

$$\Delta G < 0 \tag{4.13}$$

Esta variação é expressa como:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \tag{4.14}$$

Como a parcela referente à variação de entropia é negativa pela Eq. (4.12), pode-se comprovar que a variação negativa de G na Eq. (4.13) obriga que a adsorção seja exotérmica (RUTHVEN, 1984); ou seja:

$$\Delta H < 0 \tag{4.15}$$

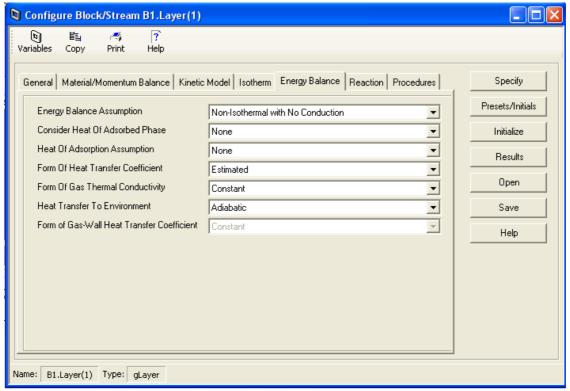


Figura 4.12 – Tela de configuração de balanço de energia

Como foi especificado um configuração de balanço de energia não-isotérmico, o simulador *Aspen-Adsorption*, calculará balanços energéticos em fases sólida e gasosa, com uma resistência para transferência de calor entre o sólido e o gás. Em resumo, as premissas adotadas para o modelo Leito de Gás do *Aspen-Adsorption* foram: (i) Condições não-isotérmicas, sem condução de calor, com coeficiente de transferência de calor entre sólido e gás estimado, e a transferência de calor para o

ambiente externo inexistente (leito adiabático); (ii) A transferência de calor ocorre entre as duas fases segundo o modelo de resistência em filme, com taxa de calor transferido por m³ de leito dada pela Eq. (4.16):

$$HTCa_p * (Tg - Ts) (4.16)$$

Quando não há resistência à transferência de calor entre gás e sólido, $(HTC=\infty)$, as temperaturas do gás e da fase sólida são iguais:

$$Tgi = Tsj$$
 para todos os nodos $j=1,2,3,...,m$. (4.17)

Ao optar-se pelo modelo de transferência de calor entre fases com Coeficiente de Transferência de Calor estimado, é executada a seguinte sequencia de cálculos:

a) Cálculo do Número de Reynolds:

$$Re = \frac{2 * rp * M * v}{\mu}$$
 (4.18)

b) Cálculo do Número de Prandtl:

$$\Pr = \frac{\mu * C_{pg}}{Kg * M}$$
 (4.19)

c) Cálculo do fator j:

Se Re < 190 Re, então
$$j = 1,66*(Re)^{-0.51}$$
 (4.20)

Se Re
$$\geq 190$$
 Re, então $j = 0.983 * (Re)^{-0.41}$ (4.21)

d) Estimativa do Coeficiente de Transferência de Calor:

$$HTC = j * C_{pg} * v * Pr^{(-\frac{2}{3})}$$

A premissa de que não há transferência de calor para o ambiente implica que não há transferência de calor entre o leito de zeólitas e a parede do vaso. Por fim, como não há reações químicas presentes na desidratação por adsorção física, a opção feita para a configuração de reações químicas foi *none*, conforme mostra a Figura 4.13 a seguir.

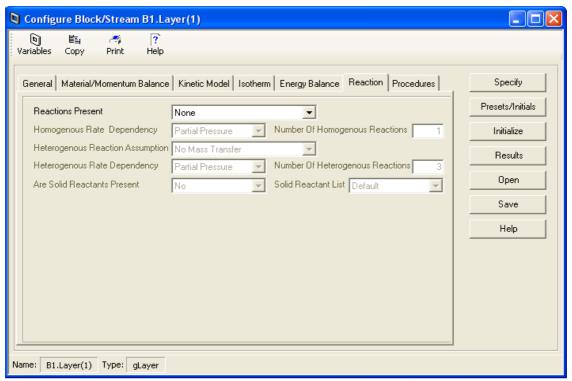


Figura 4.13 – Configuração de modelo de reação química para o leito

Como houve a importação de todas as propriedades do *Aspen-Properties* para o *Aspen-Adsorption* e as composições de equilíbrio foram todas calculadas via *Aspen-HYSYS*, não houve adição de rotinas em Fortran, conforme mostra a Figura 4.14.

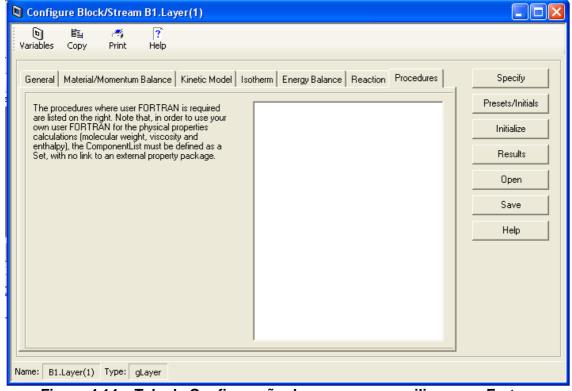


Figura 4.14 – Tela de Configuração de programas auxiliares em Fortran

Capítulo 5: Análise de Sensibilidade de Desempenho de Desidratação por Adsorção: Cenários de Temperatura, Pressão e Composição

Com o objetivo de conduzir uma análise de sensibilidade a respeito do desempenho da unidade de desidratação por adsorção frente a variações em temperatura, pressão e composição da entrada da corrente de alimentação, foi utilizada a seguinte metodologia:

- a) Estabeleceram-se três faixas de pressão, com 49 casos-base em cada faixa, totalizando 147 casos;
- b) Para a geração de composição de cada caso foi utilizado o simulador *Aspen-HYSYS*;
- b) A diferença de temperatura entre os casos é de 5° C e as temperaturas variam de 25° C a 55° C;
- c) As três faixas de pressão consideradas foram Baixa (valores de 7,5 bar a 22,5bar), Média (valores de 37,5 bar a 52,5 bar) e Alta (valores de 67,5 bar a 82,5 bar);
- d) A diferença de pressão entre os casos de cada faixa é de 2,5 bar;
- e) A Equação de Estado (EOS) utilizada para cálculos termodinâmicos na fase gás foi Peng-Robinson;
- f) Cada um dos casos foi estudado próximo de sua composição de saturação, uma vez que esse é pior cenário que um leito de desidratação por adsorção pode enfrentar;
- g) A composição de saturação foi gerada no *Aspen-HYSYS* a partir de uma corrente de alimentação de 100% molar em metano acrescida de uma corrente 100% de água, à mesma temperatura. Da mistura resultante, a parte gasosa, sendo saturada em água, foi separada em flash e levemente aquecida, para que fosse alimentada no *Aspen-Adsorption* pouco acima da saturação.
- h) Todas as simulações foram feitas em modo de simulação dinâmica;
- i) Todos os casos foram analisados no horizonte de tempo de 5000 segundos;
- j) Todos os casos tiveram o leito inicialmente preenchido com N_2 , por se tratar de um gás inerte e permitir a visualização do deslocamento das moléculas N_2 dos poros da peneira com a entrada da frente de CH_4 .

Nitrogênio foi escolhido para condição inicial do leito uma vez que o diâmetro crítico dessa molécula é de um tamanho próximo ao da molécula de metano. Essa consideração foi feita objetivando verificar o deslocamento do preenchimento do leito à medida que ocorre a adsorção da corrente de entrada, tornando a simulação o mais

próximo possível da situação operacional, onde, após cada ciclo de adsorção, há a dessorção feita com uma corrente de GN desidratado quente. Uma representação do que se objetivou simular com o preenchimento inicial do leito com gás nitrogênio pode ser visto na Figura 5.1.

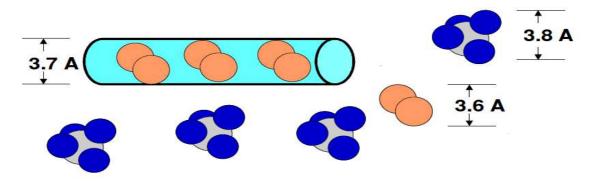


Figura 5.1 – Representação dos poros de zeólita no tempo zero. (Adaptado de DAIMINGER; LIND, 2004)

No tempo zero o leito de zeólita 4A, cujo diâmetro de poro é de 3,7A, encontra-se preenchido com N_2 e da mesma forma estão os poros da zeólita. À medida que ocorre a passagem do gás úmido pelo leito as moléculas presentes nos poros da zeólita vão sendo substituídos por moléculas de água e também de metano. Caso o leito fosse preenchido no tempo zero com uma corrente 100% metano, não seria possível identificar este fenômeno.

Como observação final, ressalta-se que o gás de carga não pode ser alimentado no leito no exato par (P,T) de saturação, pois em muitos casos haveria formação de condensado água no leito, o que tornava a simulação impeditiva. A forma utilizada de contornar essa situação foi adotar a temperatura inicial das correntes sempre acima da saturação. O esquema de simulação Aspen-HYSYS utilizado para geração de cargas saturadas em água envolve um simples flash e pode ser visto na Figura 5.2, onde a corrente denominada Metano corresponde a uma corrente 100% molar em metano, com pressão definida e temperaturas que variam de 25 a 55°C. A corrente Água corresponde a uma corrente 100% molar em água. A corrente Metano Saturado, corresponde a concentração molar de metano e água no ponto de saturação na pressão e temperatura do caso estudado e Excedente de Água é uma corrente de água líquida descartada. Para todos os casos foram alimentados 100kmol/h de Metano e 100kmol/h de Água com objetivo de haver excedente líquido de água. O objetivo é a saturação da corrente de metano com água, de forma que a corrente resultante fosse apenas fase vapor.

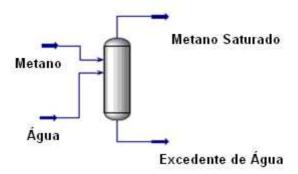


Figura 5.2 – Fluxograma Aspen-HYSYS para geração de gn saturado.

De forma a melhor organizar todos os casos, cada caso um ganhou uma denominação TX℃, PY bar , onde X significa a temperatura e Y a pressão em bar.

As faixas de pressão foram estudadas de forma a evidenciar a influência na adsorção e possibilitar estudar possibilidades de localização para a planta de desidratação de gás natural por adsorção dentro da planta de processamento de uma plataforma.

Claro que a localização da desidratação não é um fato isolado e sim depende de toda a lógica e tecnologias de tratamento de gás natural, tanto a montante quanto a jusante da unidade de desidratação. Porém o foco deste trabalho é apenas a operação de desidratação e a partir daí, formular critérios mais favoráveis à desidratação.

5.1. Cenário de Baixas Pressões

O cenário de baixas pressões foi abordado, uma vez que abrange a grande maioria da faixa de pressão de saída da corrente de gás natural do separador trifásico em uma planta de processamento *offshore*.

Estudar seu desempenho nessa faixa de pressão visa avaliar a necessidade ou não de compressão dessa corrente para posteriormente efetuar a desidratação por adsorção.

As faixas de temperatura correspondem a situações de haver ou não aquecimento para a entrada de correntes no separador trifásico.

Pode-se resumir os casos estudados para o cenário de baixas pressões da seguinte forma:

Tabela 5.1 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 7,5 bar

Caso	T25P7,5	T30P7,5	T35P7,5	T40P7,5	T45P7,5	T50P7,5	T55P7,5
Pressão (bar)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	22,49	27,08	31,57	35,94	40,19	44,30	50,85
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9963	0,9952	0,9934	0,9920	0,9899	0,9875	0,9825
%Molar H2O	0,0037	0,0048	0,0063	0,0080	0,0101	0,0125	0,0175

Tabela 5.2 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 10,0 bar

Caso	T25P10	T30P10	T35P10	T40P10	T45P10	T50P10	T55P10
Pressão (bar)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	23,83	28,47	33,02	37,48	41,83	46,07	50,18
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9970	0,9960	0,9948	0,9934	0,9917	0,9896	0,9872
%Molar H2O	0,0030	0,0040	0,0052	0,0066	0,0083	0,0104	0,0128

Tabela 5.3 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 12,5 bar

Caso	T25P12,5	T30P12,5	T35P12,5	T40P12,5	T45P12,5	T50P12,5	T55P12,5
Pressão (bar)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	23,71	28,43	33,07	37,63	42,11	46,47	53,52
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9976	0,9968	0,9958	0,9946	0,9932	0,9914	0,9879
%Molar H2O	0,0024	0,0032	0,0042	0,0054	0,0068	0,0086	0,0121

Tabela 5.4 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 15 bar

Caso	T25P12,5	T30P12,5	T35P12,5	T40P12,5	T45P12,5	T50P12,5	T55P12,5
Pressão (bar)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,005	28,755	33,435	38,045	42,58	47,01	52,745
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25	30	35	40	45	50	55
%Molar CH4	0,9979	0,9972	0,9963	0,99525	0,994	0,9924	0,98985
%Molar H2O	0,0021	0,0028	0,0037	0,00475	0,006	0,0076	0,01015

Tabela 5.5 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 17,5 bar

Caso	T25P17,5	T30P17,5	T35P17,5	T40P17,5	T45P17,5	T50P17,5	T55P17,5
Pressão (bar)	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5	17,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,30	29,08	33,80	38,46	43,05	47,55	51,97
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9982	0,9976	0,9968	0,9959	0,9948	0,9934	0,9918
%Molar H2O	0,0018	0,0024	0,0032	0,0041	0,0052	0,0066	0,0082

Tabela 5.6 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 20 bar

Caso	T25P20	T30P20	T35P20	T40P20	T45P20	T50P20	T55P20
Pressão (bar)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,07	29,84	0,997	39,23	43,84	48,36	53,74
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	0,003	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9983	0,9978	0,997	0,9962	0,9952	0,9940	0,9914
%Molar H2O	0,0017	0,0022	0,003	0,0038	0,0048	0,0060	0,0086

Tabela 5.7 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 22,5 bar

Caso	T25P22,5	T30P22,5	T35P22,5	T40P22,5	T45P22,5	T50P22,5	T55P22,5
Pressão (bar)	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,44	29,27	34,05	37,48	43,44	48,03	52,55
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9985	0,9981	0,9975	0,9934	0,9958	0,9947	0,9933
%Molar H2O	0,0015	0,0019	0,0025	0,0066	0,0042	0,0053	0,0088

5.1.1. Simulações dos Cenários de Baixa Pressão em Aspen-Adsorption

Utilizando os dados de equilíbrio com a variação de pressão e temperatura obtidos no *Aspen-HYSYS* pode-se executar as simulações em *Aspen-Adsorption*.

Cabe ressaltar que para melhor desempenho do simulador *Aspen-Adsorption*, a composição na pressão e temperatura de equilíbrio é ligeiramente aquecida acima da temperatura de saturação.

A alimentação da composição no ponto de saturação mostrou que para diversas situações haveria a condensação no leito, o que impossibilitava a simulação de ser executada corretamente.

Para as simulações dos casos foram utilizadas as premissas anteriormente descritas.

Sendo assim, os gráficos da concentração tanto de metano quanto de água no tempo t= 5000 segundos podem ser vistas nas Figuras 5.3 a 5.23.

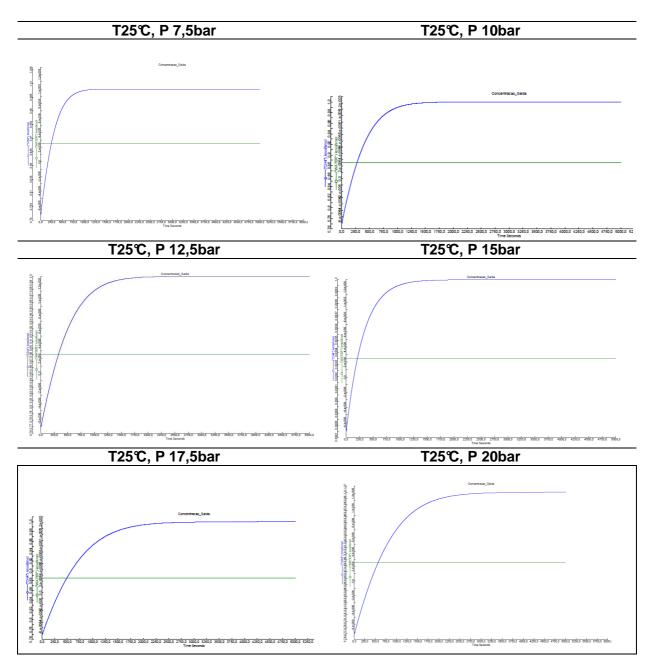


Figura 5.3 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 25℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

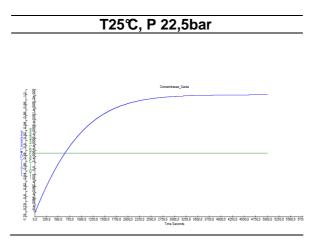


Figura 5.4 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 25℃ e 22,5 bar de Pressão

Fazendo uma análise dos gráficos de curvas de *uptake* da mistura de metano e água, pode-se perceber a tendência ao deslocamento da curva de equilíbrio de metano em relação ao eixo y.

Quanto maior a pressão, maior esse intervalo de tempo. Como forma de quantificar esse comportamento, tomou-se o tempo em que a curva de *uptake* de metano toca a curva de *uptake* de água. O gráfico desse quantitativo pode ser visto na Figura 5.5:

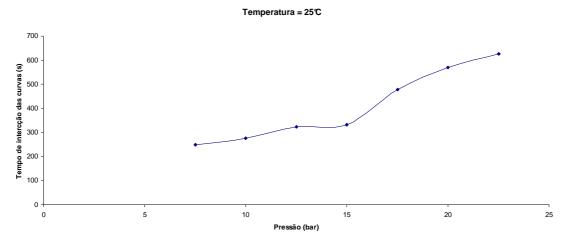


Figura 5.5 – Gráfico da Análise do Efeito do Aumento de Pressão para a Temperatura de 25℃

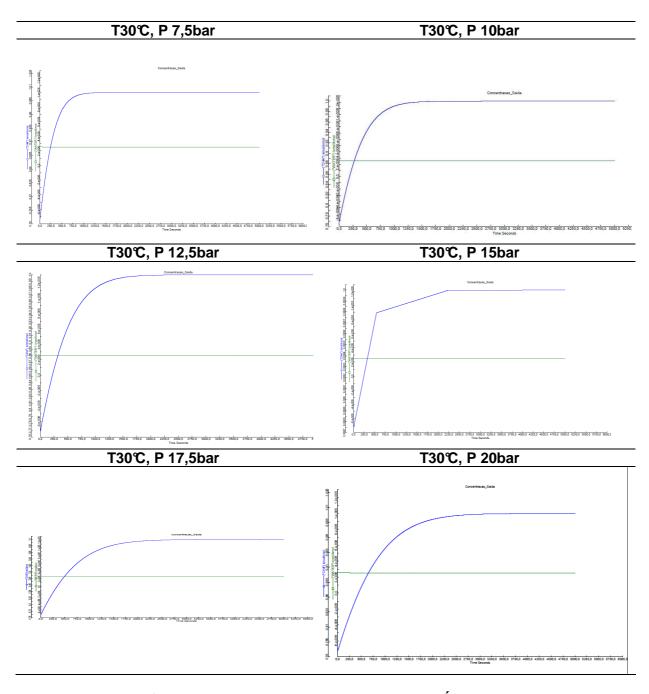


Figura 5.6 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

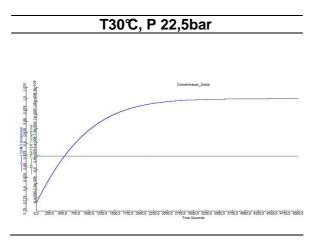


Figura 5.7 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 22,5 bar de Pressão

Fazendo-se uma análise dos gráficos de concentração de equilíbrio da mistura de metano e água, pode-se perceber a mesma tendência ao deslocamento da curva de equilíbrio de metano em elação ao eixo y como da temperatura anterior. No caso de pressão igual a 15 bar a concentração de metano se desloca como em pequenos trechos de reta, mostrando um comportamento linear ao invés de côncavo. Esse trecho linear indica que nessa condição o equilíbrio é dado de forma mais rápida.

Novamente há repetição do comportamento de que quanto maior a pressão, maior esse intervalo de tempo. Como forma de quantificar esse comportamento, tomou-se o tempo em que a curva de equilíbrio de metano toca a curva de equilíbrio de água. Um gráfico desse quantitativo pode ser visto na Figura 5.8:

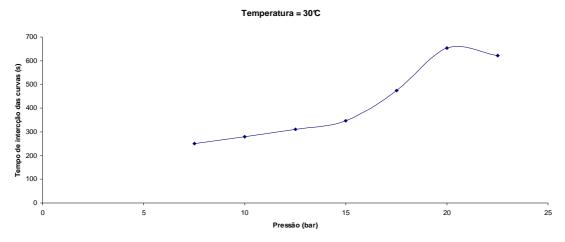


Figura 5.8 – Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para a Temperatura de 30℃

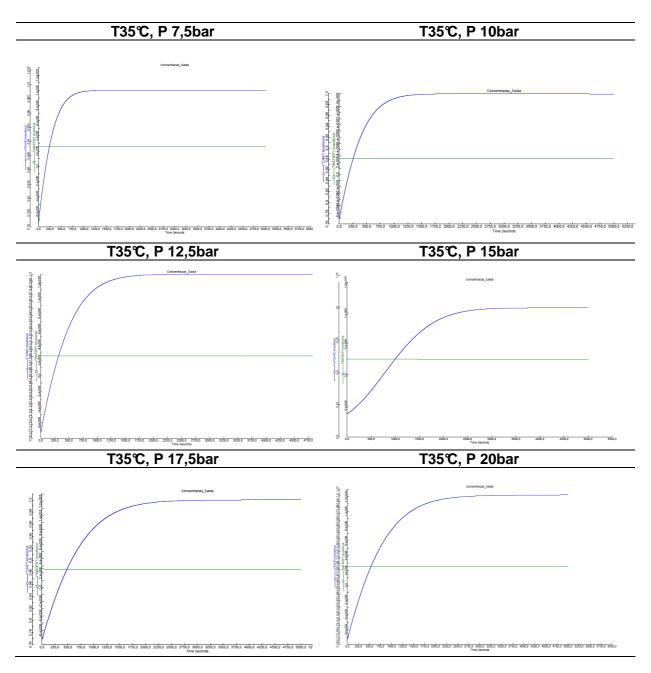


Figura 5.9 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura e 35℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

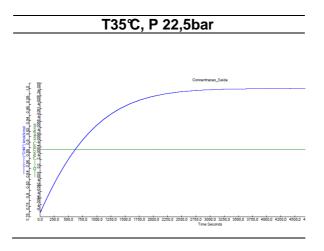


Figura 5.10 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 35℃ e 22,5 bar de Pressão

A mesma tendência de deslocamento da curva de equilíbrio de metano no tempo se percebe. Novamente a curva de pressão 15 bar se comporta de forma bastante diferenciada, com uma defasagem muito grande em relação às demais.

Essa defasagem fica bastante evidenciada no gráfico mostrado na Figura 5.11, onde coloca-se a pressão *versus* tempo até a inserção das curvas de metano e água.

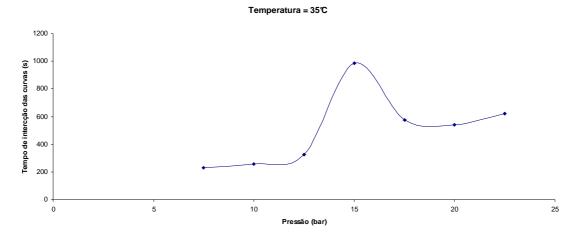


Figura 5.11 – Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para a Temperatura de 35℃

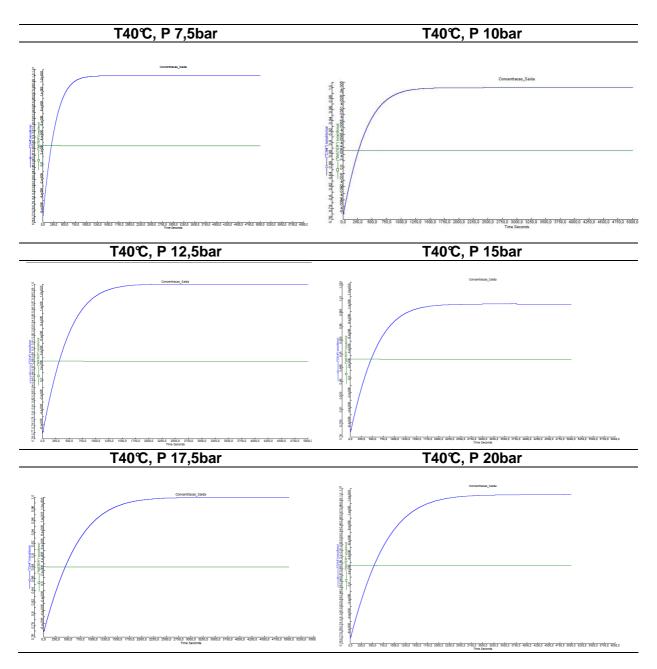


Figura 5.12 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura e 40℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

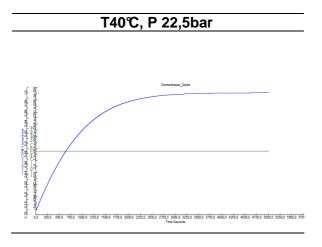


Figura 5.13 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 40℃ e 22,5 bar de Pressão

Tal qual nos casos anteriores, também se pode perceber a tendência ao deslocamento translacional da curva de equilíbrio de metano em relação ao eixo y, com o aumento de pressão.

Nesses casos não se pode evidenciar comportamento fora do esperado na curva de pressão 15 bar. A mesma tendência de crescimento do tempo pode ser vista na Figura 5.14.

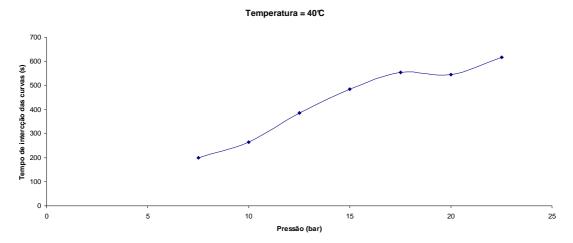


Figura 5.14 – Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para a Temperatura de 40℃

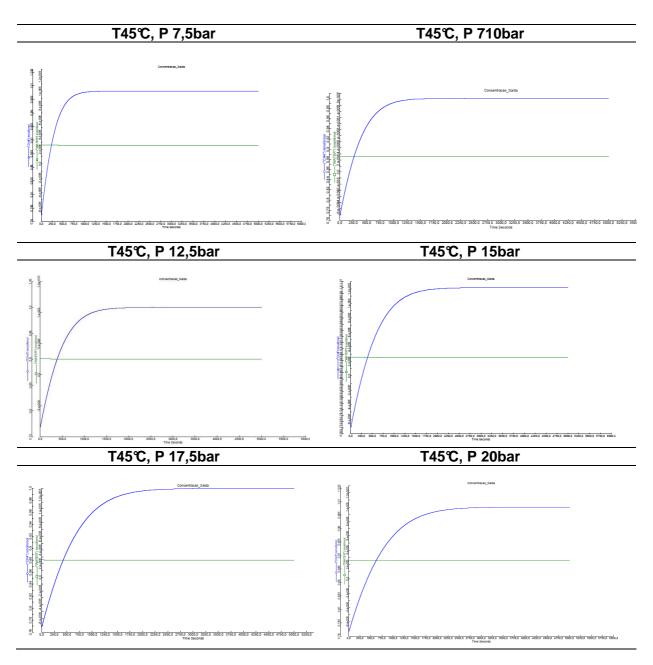


Figura 5.15 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 45℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

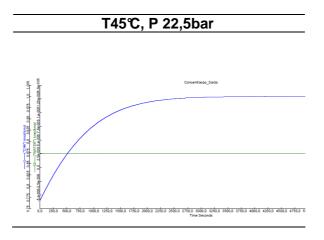


Figura 5.16 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 45℃ e 22,5 bar de Pressão

Tal qual nos casos anteriores, também se pode perceber a tendência ao deslocamento translacional da curva de equilíbrio de metano em relação ao eixo y, com o aumento de pressão.

A mesma tendência de crescimento do tempo pode ser vista na Figura 5.17.

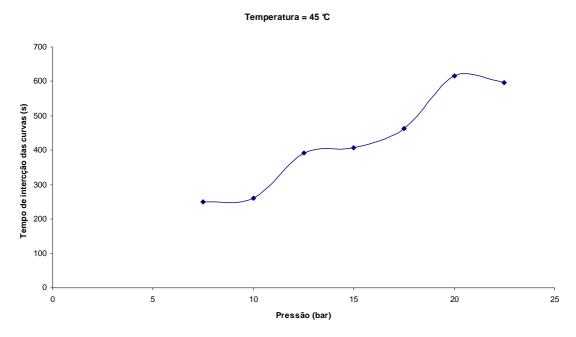


Figura 5.17 – Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para a Temperatura de 45℃

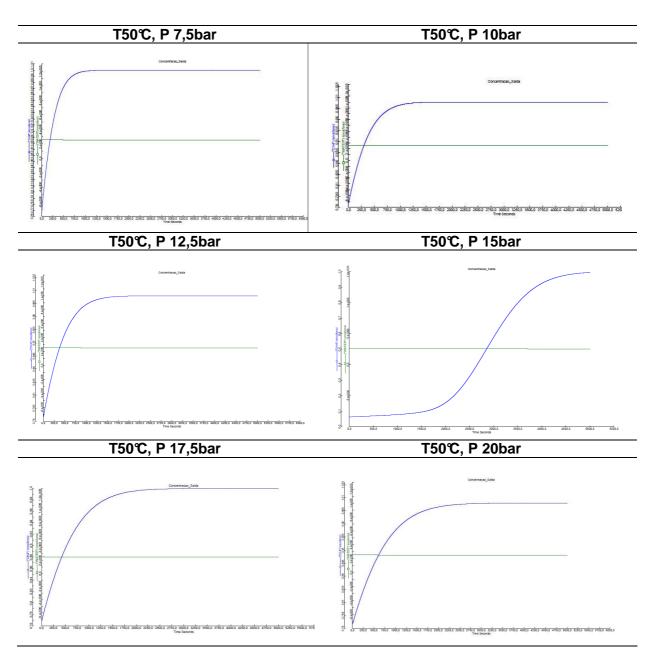


Figura 5.18 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura e 50℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

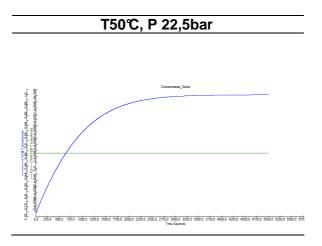


Figura 5.19 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 50℃ e 22,5 bar de Pressão

Para a temperatura de 50°C, nota-se a mesma tendênc ia de aumento de tempo com o aumento de pressão, porém aqui o comportamento da curva correspondente a pressão 15 bar volta a se evidenciar como tendo um comportamento anômalo em relação as demais, onde a curva de *uptake* ganha a forma de um S.

Tamanha discrepância pode ser vista na Figura 5.20.

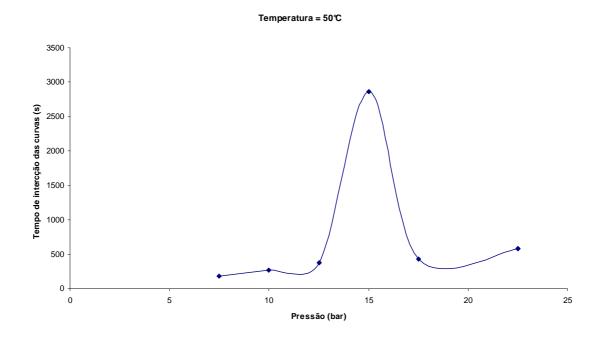


Figura 5.20 – Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para Temperatura de 50℃

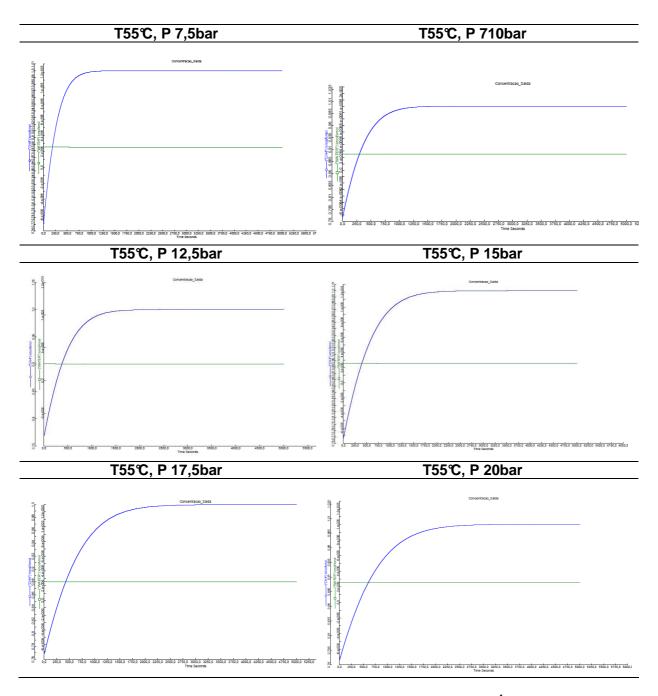


Figura 5.21 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura e 55℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

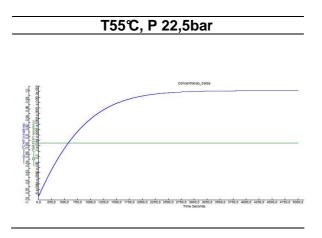


Figura 5.22 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 55℃ e 22,5 bar de Pressão

Para a última temperatura avaliada, 55°C, nota-se a mesma tendência de aumento de tempo com o aumento de pressão, porém aqui o comportamento da curva correspondente a pressão 15 bar volta a se tornar a usual, com formato assintótico ao valor da máxima concentração de metano.

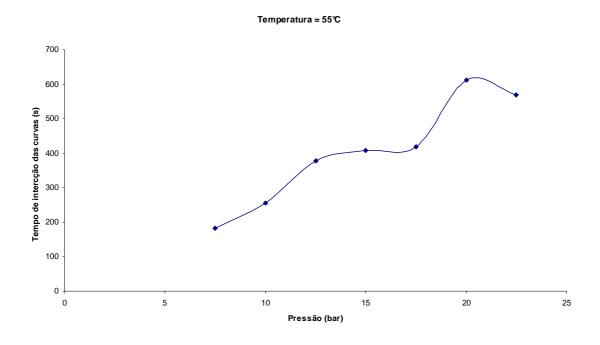


Figura 5.23 – Gráfico de Análise do Efeito do Aumento de Pressão para a Temperatura de 55℃

Pode-se observar em todas as temperaturas estudadas, um deslocamento translacional à medida que a pressão aumenta, quando observadas as curvas geradas para o tempo de interseção da curva de equilíbrio de água com a curva de equilíbrio de metano.

5.1.2. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de Adsorção na Faixa de Baixa Pressão para a Concentração de Água

A análise da influência do aumento de temperatura e pressão na curva de resposta de adsorção foi feita com base numa simulação dinâmica de tempo 5000 segundos feita para cada caso. O gráfico em relação ao teor de água atingido nas simulações pode ser visto na Figura 5.24.

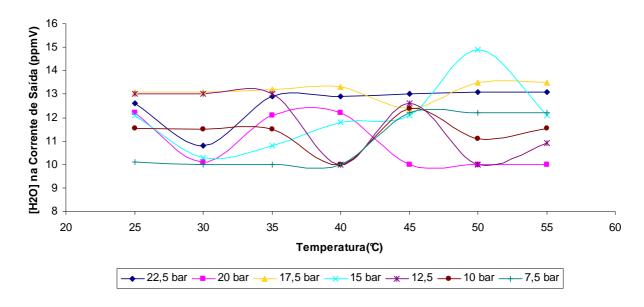


Figura 5.24 – Teores de Água na Corrente de Saída para as 7 Pressões e Temperaturas Estudadas

Cabe ressaltar que nas simulações de cenário de pressões não foram impostas quaisquer condições de saída, permitindo que, com base nas escolhas de dimensionamento e operação feitas como condições de simulação o valor do teor de água de saída fosse uma variável resposta ou calculada.

As Tabelas 5.8 a 5.14 mostram os teores de entrada, saída e percentual de redução de água para cada caso.

Tabela 5.8 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 7,5 bar

	Pressão = 7,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	3700	10,10	99,73					
30	4800	10,00	99,79					
35	6300	10,00	99,84					
40	8000	10,00	99,88	99,85				
45	10100	12,20	99,88					
50	12500	12,20	99,90					
55	17500	12,20	99,93					

Tabela 5.9 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 10 bar

	Pressão = 10bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	3000	11,55	99,62					
30	4000	11,50	99,71					
35	5200	11,50	99,78					
40	6600	10,00	99,85	99,80				
45	8300	12,40	99,85					
50	10400	11,10	99,89					
55	12800	11,55	99,91					

Tabela 5.10 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 12,5 bar

Pressão = 12,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	2400	13,00	99,46				
30	3200	13,00	99,59				
35	4200	13,00	99,69				
40	5400	10,00	99,81	99,74			
45	6800	12,60	99,81				
50	8600	10,00	99,88				
55	12100	10,90	99,91				

Tabela 5.11 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 15 bar

	Pressão = 15bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	2100	12,10	99,42					
30	2800	10,30	99,63					
35	3700	10,80	99,71					
40	4750	11,80	99,75	99,71				
45	6000	12,10	99,80					
50	7600	14,90	99,80					
55	10150	12,10	99,88					

Tabela 5.12 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 17,5 bar

	Pressão = 17,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	1800	13,10	99,27					
30	2400	13,10	99,45					
35	3200	13,20	99,59					
40	4100	13,30	99,68	99,63				
45	5200	12,40	99,76					
50	6600	13,50	99,80					
55	8200	13,50	99,84					

Tabela 5.13 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 20 bar

Pressão = 20bar						
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)		
25	1700	20,00	98,82			
30	2200	12,20	99,45			
35	3000	10,10	99,66			
40	3800	12,10	99,68	99,58		
45	4800	12,20	99,75			
50	6000	10,00	99,83			
55	8600	10,00	99,88			

Tabela 5.14 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 22,5 bar

Pressão = 22,5bar						
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)		
25	1500	12,60	99,16			
30	1900	10,80	99,43			
35	2500	12,90	99,48			
40	6600	12,90	99,80	99,60		
45	4200	13,00	99,69			
50	5300	13,10	99,75			
55	8800	13,10	99,85			

A média dos casos para o cenário de baixa pressão é de 11,83 ppmV de teor de saída, com uma redução média de 518 vezes em relação ao valor do teor de água na corrente de entrada.

Pode-se constatar que quanto maior a quantidade de água inicial, maior é a redução percentual de concentração de água, até um batente de mínimo que para o caso de baixa pressão foi 10 ppm de água na saída.

É importante ressaltar que a desidratação por adsorção pode atingir valores inferiores a esse encontrado. Porém como o objetivo desta Dissertação seria fazer comparativos entre as diversas situações, seria necessário que se estabelecesse um padrão para estabelecer a comparação. Assim, para o padrão de valor mínimo de saída de 10⁻⁵ estabelecido como parâmetro, pode-se perceber que entre as diversas condições esse foi o nível de desidratação máxima encontrado.

5.1.3. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de Adsorção na Faixa de Baixa Pressão para a Concentração de Metano

Para a faixa de baixa pressão, o tempo de 5000 segundos foi suficiente para o estabelecimento da assintótica em relação ao metano. Assim sendo, não seria produtivo descrever o comportamento em função da máxima concentração de metano alcançado no tempo final de simulação, pois para todos os casos o valor atingido foi igual a 0,99999. Sendo assim, especialmente para a faixa de baixa pressão, o comportamento foi descrito em função do tempo para que a máxima concentração de metano fosse alcançada.

Para o estudo na faixa de baixa pressão não foi possível aferir informações em relação ao deslocamento de N_2 em relação ao CH_4 , pois para o tempo total de simulação todo o N_2 foi deslocado.

O dado estudado refere-se a maior concentração de metano alcançada em menor tempo, ou seja, o início da assintótica para a concentração de metano.

A opção por mensurar os tempos em concentração máxima de metano deve-se ao fato de que, se tratando de uma mistura binária, quanto maior a concentração de metano, menor é a de água e sendo a concentração de água na saída do leito tão pequena desde o tempo zero até t=5000 segundos a sua leitura e imprecisa devido ao grande número de casas decimais é dificultoso, sendo facilmente fonte de erro de leitura.

Ao observamos a Figura 5.25 a seguir, pode-se perceber que a velocidade na qual a curva de concentração de água se torna assintótica, é muito mais rápida do que a curva de metano, além da diferença entre a concentração do tempo zero e do tempo de equilíbrio estar na oitava casa decimal.

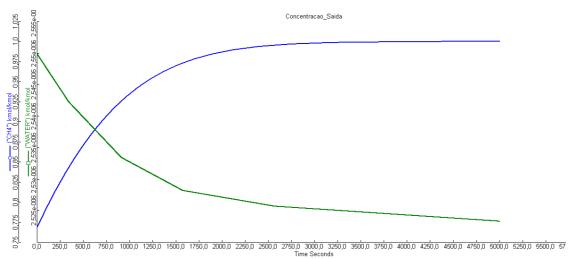


Figura 5.25 – Gráfico Comparativo da Concentração de Saída do Leito entre Água e Metano

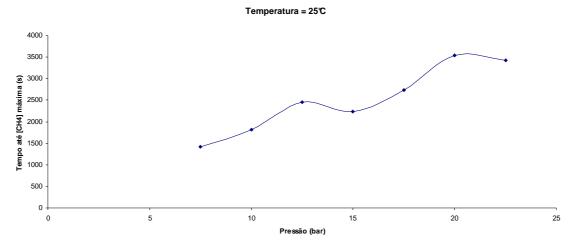


Figura 5.26 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura e 25℃ e as 7 Pressões Estu dadas

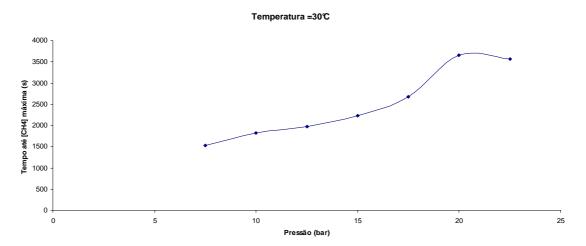


Figura 5.27 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura e 30℃ e as 7 Pressões Estu dadas

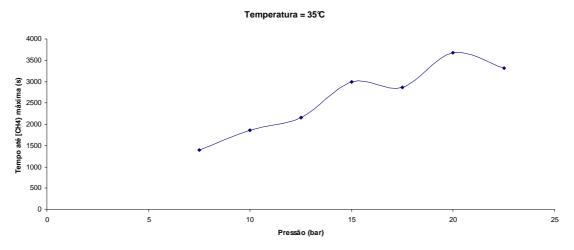


Figura 5.28 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura e 35℃ e as 7 Pressões Estu dadas

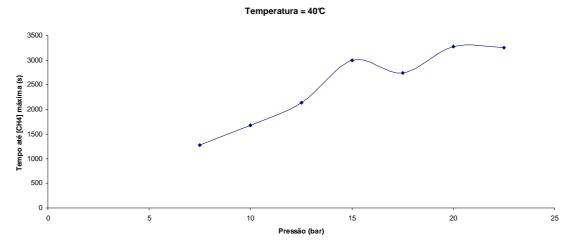


Figura 5.29 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura de 40℃ e as 7 Pressões Est udadas

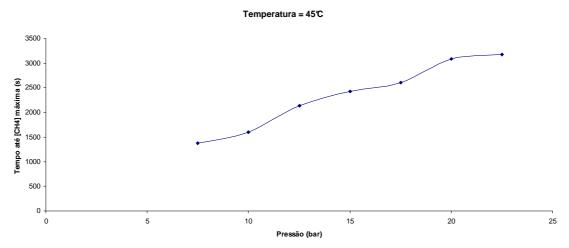


Figura 5.30 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura e 45℃ e as 7 Pressões Estu dadas

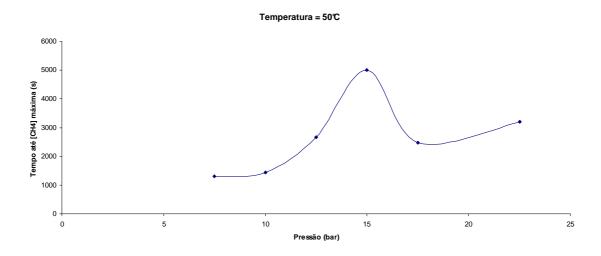


Figura 5.31 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura e 50℃ e as 7 Pressões Estu dadas

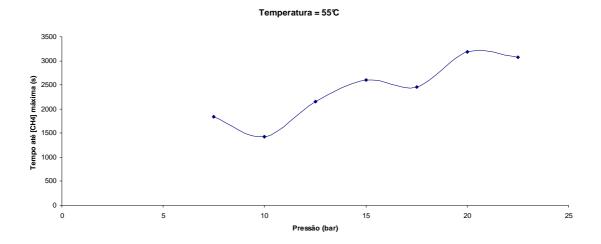


Figura 5.32 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Temperatura e 55℃ e as 7 Pressões Estu dadas

Pode-se observar novamente a forte tendência de crescimento do tempo com o aumento de pressão. A Figura 5.31 apresentou comportamento anômalo na temperatura de 50℃ e 15 bar de pressão. O comporta mento de 15 bar e 35℃, apesar de ter apresentado um perfil diferente na curva de *uptake*, seu tempo total até o atingimento da concentração de equilíbrio não apresentou qualquer mudança brusca.

Como para o conjunto de cenários descrito como baixa pressão, todas as simulações alcançam o equilíbrio em um tempo menor ou igual a 5000 segundos, os gráficos de tendência foram feitos baseados no tempo mínimo do alcance dessa concentração de equilíbrio. Pode-se constatar a tendência do aumento do tempo requerido até que a concentração de metano máxima seja alcançada, consequentemente, com a concentração mínima de água. Esses tempos foram aferidos com par ordenado valor máximo de concentração de metano e valor mínimo de tempo. De forma a facilitar a influência da variação da temperatura, mantida a pressão constante, construíram-se os seguintes gráficos com os resultados obtidos com as simulações.

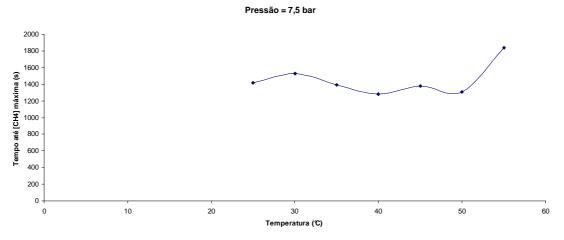


Figura 5.33 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Pressão de 7,5 bar e as 7 Temperaturas Pressões Estudadas

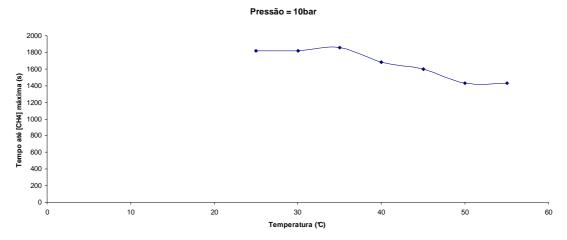


Figura 5.34 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Pressão de 10 bar e as 7 Temperaturas Pressões Estudadas

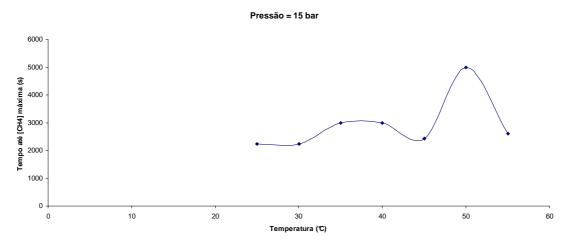


Figura 5.35 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Pressão de 15 bar e as 7 Temperaturas Pressões Estudadas

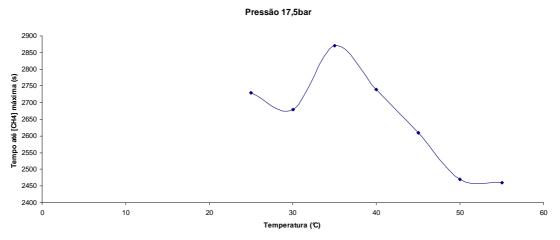


Figura 5.36 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Pressão de 17,5 bar e as 7 Temperaturas Pressões Estudadas

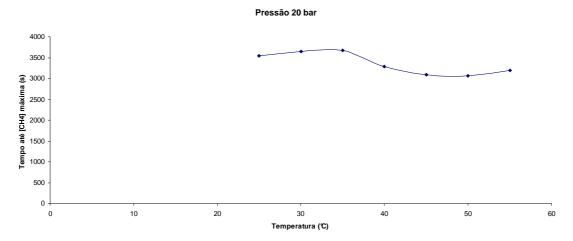


Figura 5.37 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Pressão de 20 bar e as 7 Temperaturas Pressões Estudadas

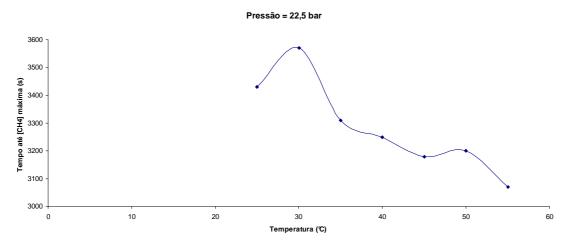


Figura 5.38 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano e Tempo Mínimo para Pressão de 22,5 bar e as 7 Temperaturas Pressões Estudadas

Quando mantida a pressão e variada a temperatura não há uma tendência clara de aumento ou diminuição do tempo gasto até a concentração de equilíbrio.

5.1.4. Análise dos Resultados Obtidos na Faixa de Baixa Pressão

Os comportamentos observados no aumento de pressão, mostram-se corentes com as coloções feitas em relação a cinética de adsorção. Pode-se perceber uma tendência clara de aumento do tempo para o alcance do equilíbrio da adsorção quando mantida a temperatura e aumentada a pressão, indicando que a cinética de adsorção é mais rápida o quanto menor a pressão para a mesma temperatura. Todavia, não se pode perceber esse comportamento quando mantida a pressão e variada a temperatura.

Cabe ressaltar que na faixa de baixa pressão, todo o comportamento foi aferido em relação ao tempo no qual a concentração máxima de metano era atingida, uma vez que para o tempo total de 5000 segundos, as concentrações de equilíbrio em relação ao metano foram alcançadas.

5.2. Cenário de Médias Pressões

O cenário de médias pressões foi abordado, uma vez que abrange a faixa de pressão de saída da corrente de gás natural do compressor intermediário, também chamado compressor *booster*.

Estudar seu desempenho nessa faixa de pressão visa avaliar a necessidade ou não de compressão a mais altos níveis de pressão para a desidratação. Essa informação auxilia na melhor escolha de localização da unidade de desidratação por adsorção.

As faixas de temperatura estudadas correspondem às mesmas do cenário de baixas pressões. Pode-se resumir os casos estudados para o cenário de médias pressões da seguinte forma:

Tabela 5.15 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 37,5 bar

Caso	T25P37,5	T30P37,5	T35P37,5	T40P37,5	T45P37,5	T50P37,5	T55P37,5
Pressão (bar)	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,65	29,54	34,40	39,22	44,00	48,74	53,43
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9991	0,9987	0,9984	0,9979	0,9973	0,9965	0,9956
%Molar H2O	0,0009	0,0013	0,0016	0,0021	0,0027	0,0035	0,0044

Tabela 5.16 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 40,0 bar

Caso	T25P40,0	T30P340,0	T35P40,0	T40P40,0	T45P40,0	T50P40,0	T55P40,0
Pressão (bar)	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,67	29,56	34,43	39,26	44,06	48,81	53,51
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9991	0,9988	0,9984	0,9980	0,9974	0,9967	0,9959
%Molar H2O	0,0009	0,0012	0,0016	0,0020	0,0026	0,0033	0,0041

Tabela 5.17 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 42,5 bar

Caso	T25P42,5	T30P42,5	T35P42,5	T40P42,5	T45P42,5	T50P42,5	T55P42,5
Pressão (bar)	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,69	29,59	34,46	39,30	44,11	48,87	53,59
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9991	0,9989	0,9985	0,9981	0,9975	0,9969	0,9961
%Molar H2O	0,0009	0,0011	0,0015	0,0019	0,0025	0,0031	0,0039

Tabela 5.18 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 45,0 bar

Caso	T25P45	T30P45	T35P45	T40P45	T45P45	T50P45	T55P45
Pressão (bar)	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,70	29,61	34,49	39,34	44,15	48,93	53,66
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9992	0,9989	0,9986	0,9982	0,9976	0,9970	0,9962
%Molar H2O	0,0008	0,0011	0,0014	0,0018	0,0024	0,0030	0,0038

Tabela 5.19 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 47,5 bar

Caso	T25P47,5	T30P47,5	T35P47,5	T40P47,5	T45P47,5	T50P47,5	T55P47,5
Pressão (bar)	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,72	29,62	34,53	39,37	44,19	48,98	53,72
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9992	0,9990	0,9987	0,9982	0,9977	0,9971	0,9964
%Molar H2O	0,0008	0,0010	0,0013	0,0018	0,0023	0,0029	0,0036

Tabela 5.20 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 50 bar

Caso	T25P50	T30P50	T35P50	T40P50	T45P50	T50P50	T55P50
Pressão (bar)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,73	29,64	34,53	39,39	44,23	49,02	53,77
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9992	0,9990	0,9987	0,9983	0,9978	0,9972	0,9965
%Molar H2O	0,0008	0,0010	0,0013	0,0017	0,0022	0,0028	0,0035

Tabela 5.21 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 52,5 bar

Caso	T25P52,5	T30P52,5	T35P52,5	T40P52,5	T45P52,5	T50P52,5	T55P52,5
Pressão (bar)	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,74	29,66	34,55	39,42	44,26	49,06	53,82
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9993	0,9990	0,9987	0,9984	0,9979	0,9973	0,9967
%Molar H2O	0,0007	0,0010	0,0013	0,0016	0,0021	0,0027	0,0033

5.2.1. Simulações dos Cenários de Média Pressão em Aspen-Adsorption

De forma análoga ao que foi feito nos cenários de baixa pressão, os cenários de média pressão foram construídos utilizando-se os dados de equilíbrio com a variação de pressão e temperatura obtidos no *Aspen-HYSYS*. Em seguida, utilizando-se estes pode-se executar as simulações em *Aspen-Adsorption*. Cabe ressaltar que, também para a faixa de média pressão, para melhor desempenho do simulador *Aspen-Adsorption*, a composição na pressão e temperatura de equilíbrio é ligeiramente aquecida acima da temperatura de saturação.

A alimentação da composição no ponto de saturação mostrou que para diversas situações haveria a condensação no leito, o que impossibilitava a simulação de ser executada corretamente.

Para as simulações dos casos foram utilizadas as premissas anteriormente descritas.

Sendo assim, os gráficos da concentração tanto de metano quanto de água no tempo t= 5000 segundos podem ser vistas nas Figuras 5.39 a 5.52.

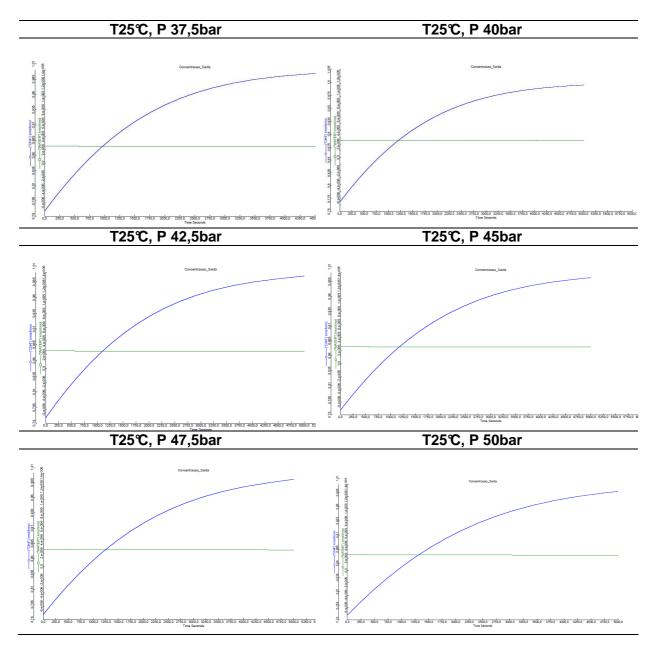


Figura 5.39 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 25℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

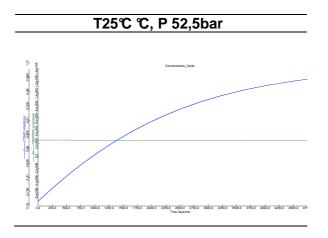


Figura 5.40 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 25℃ e 52,5 bar de Pressão

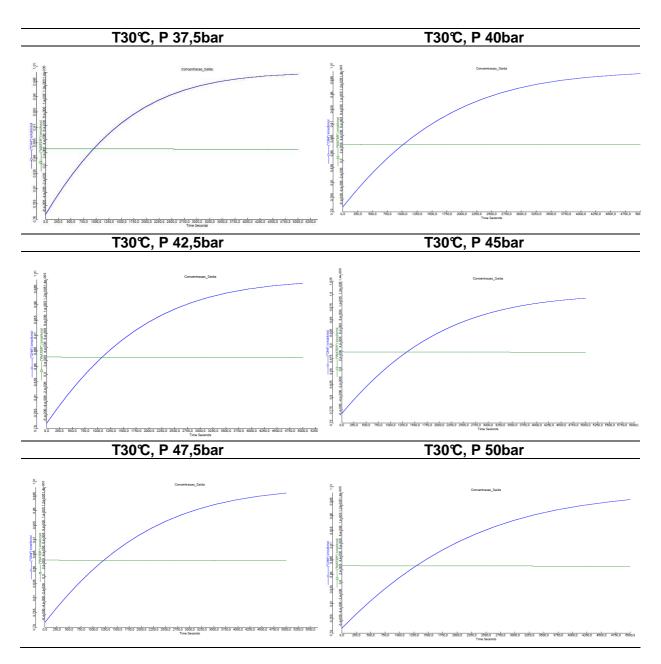


Figura 5.41 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

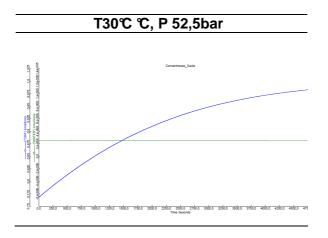


Figura 5.42 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 52,5 bar de Pressão

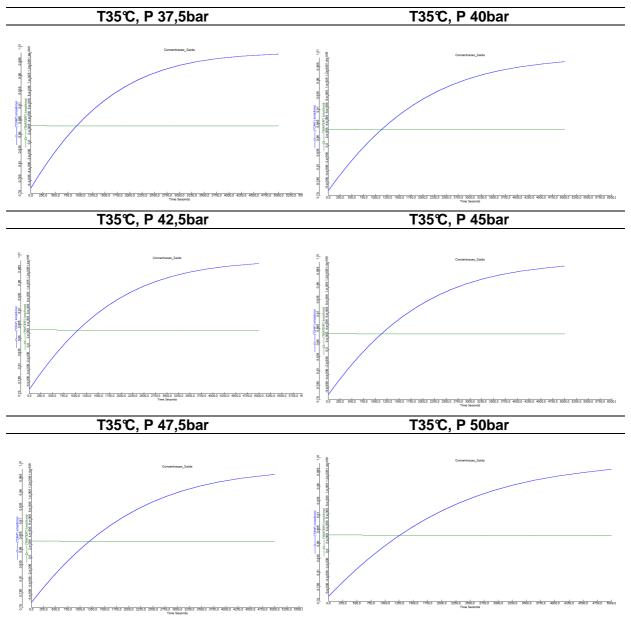


Figura 5.43 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 35℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

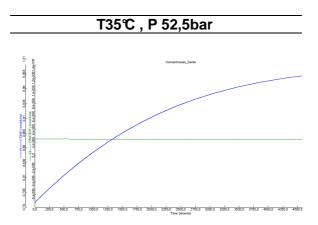


Figura 5.44 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 35℃ e 52,5 bar de Pressão

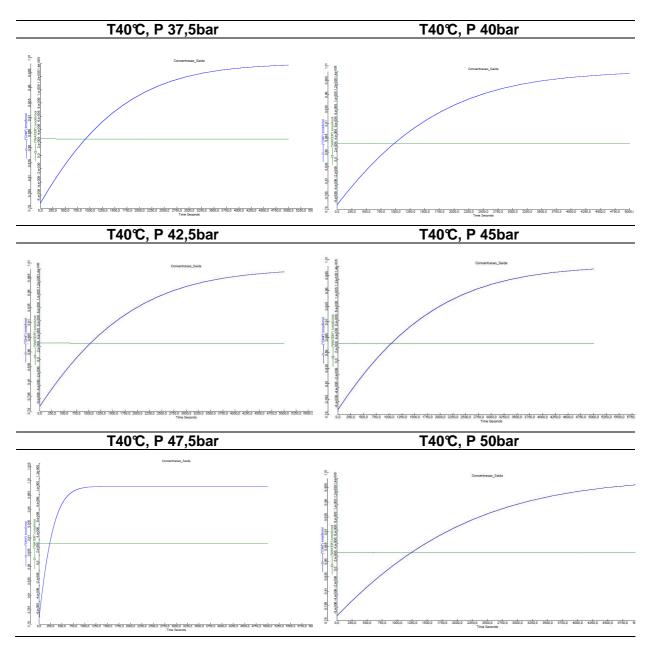


Figura 5.45 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 40℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

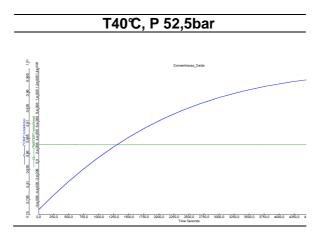


Figura 5.46 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 40℃ e 52,5 bar de Pressão

Pode-se observar o perfil diferenciado da curva de *uptake* para o caso T40P47,5 em comparação com o restante das curvas para as outras pressões da faixa de médias. Apenas para esse caso o valor de metano atinge o valor máximo de equilíbrio, sendo para a temperatura de 45℃ a adsorção de maior dese mpenho e cinética rápida.

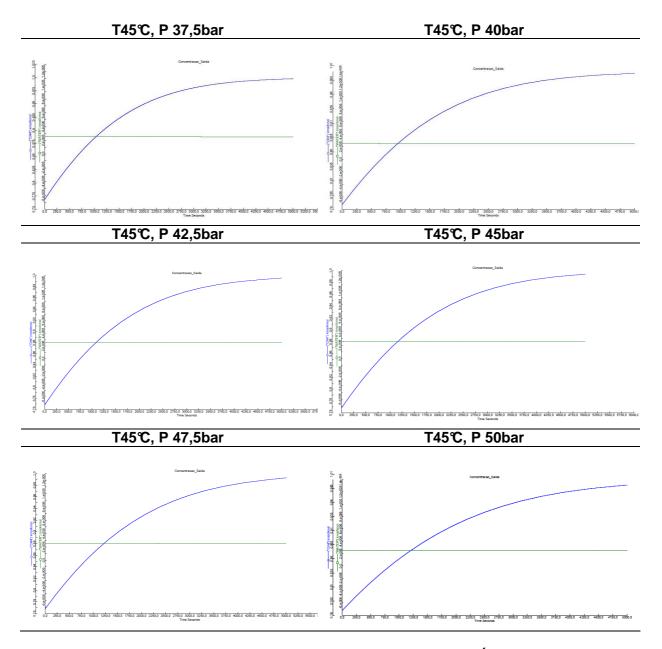


Figura 5.47 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 45℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

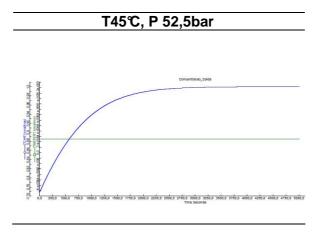


Figura 5.48 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 45℃ e 52,5 bar de Pressão

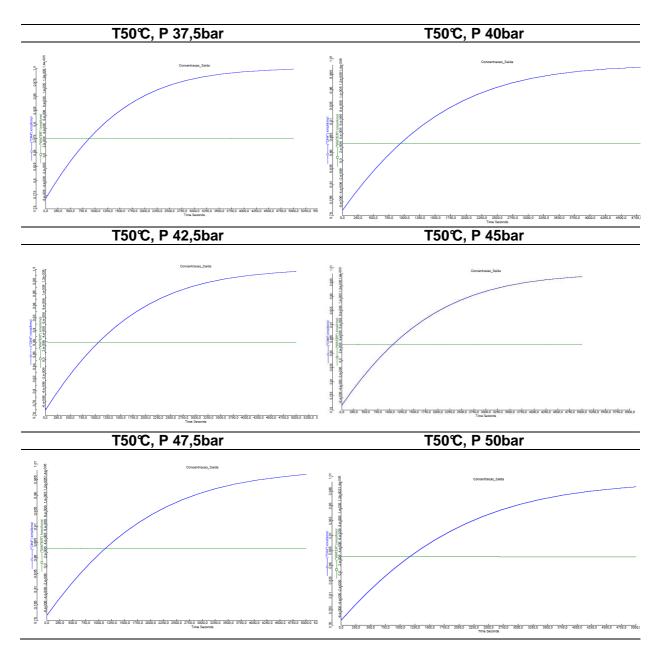


Figura 5.49 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 50℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

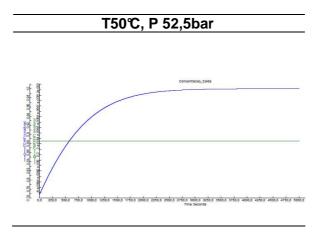


Figura 5.50 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 50℃ e 52,5 bar de Pressão

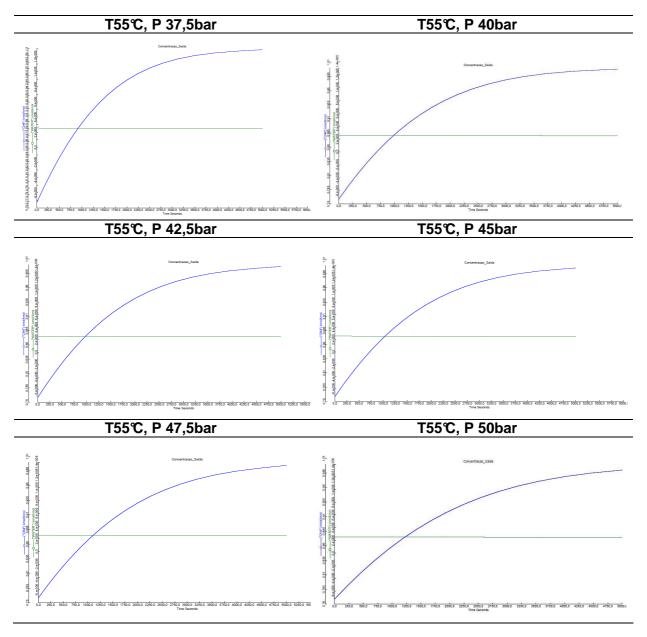


Figura 5.51 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 55℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

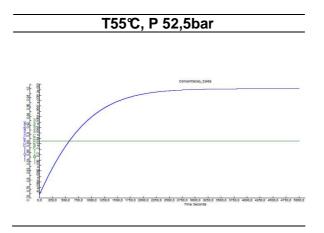


Figura 5.52 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 55℃ e 52,5 bar de Pressão

5.2.2. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de Adsorção na Faixa de Média Pressão para a Concentração de Água

Como feito na faixa de baixa pressão, foi feita a análise da influência do aumento de temperatura na curva de resposta de adsorção, com base numa simulação dinâmica de tempo 5000 segundos. O gráfico em relação ao teor de água atingido nas simulações pode ser visto na Figura 5.53.

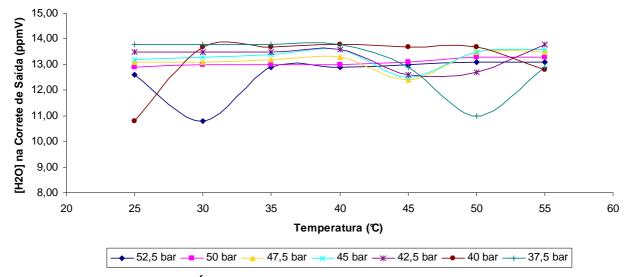


Figura 5.53 – Teores de Água na Corrente de Saída para as 7 Pressões e Temperaturas Estudadas

As Tabelas 5.22 a 5.28 mostram os teores de entrada, saída e percentual de redução de água para cada caso.

Tabela 5.22 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 37,5 bar

Pressão = 37,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	900	13,80	98,47				
30	1300	13,80	98,94				
35	1600	13,80	99,14				
40	2100	13,80	99,34	99,26			
45	2700	12,90	99,52				
50	3500	11,00	99,69				
55	4400	12,90	99,71				

Tabela 5.23 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 40 bar

Pressão = 40bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	900	10,80	98,80				
30	1200	13,70	98,86				
35	1600	13,70	99,14				
40	2000	13,80	99,31	99,27			
45	2600	13,70	99,47				
50	3300	13,70	99,58				
55	4100	12,80	99,69				

Tabela 5.24 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 42,5 bar

	Pressão = 42,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	900	13,50	98,50					
30	1100	13,50	98,77					
35	1500	13,50	99,10					
40	1900	13,60	99,28	99,20				
45	2500	12,60	99,50					
50	3100	12,70	99,59					
55	3900	13,80	99,65					

Tabela 5.25 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 45 bar

Pressão = 45bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	800	13,20	98,35				
30	1100	13,30	98,79				
35	1400	13,40	99,04				
40	1800	13,60	99,24	99,16			
45	2400	12,50	99,48				
50	3000	13,50	99,55				
55	3800	13,60	99,64				

Tabela 5.26 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual a 47,5 bar

	Pressão = 47,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	800	13,10	98,36					
30	1000	13,10	98,69					
35	1300	13,20	98,98					
40	1800	13,30	99,26	99,13				
45	2300	12,40	99,46					
50	2900	13,50	99,53					
55	3600	13,50	99,63					

Tabela 5.27 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 50 bar

Pressão = 50bar								
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	800	12,90	98,39					
30	1000	13,00	98,70					
35	1300	13,00	99,00					
40	1700	13,00	99,24	99,12				
45	2200	13,10	99,40					
50	2800	13,30	99,53					
55	3500	13,30	99,62					

Tabela 5.28 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 52,5 bar

Pressão = 52,5bar							
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	700	12,60	98,20				
30	1000	10,80	98,92				
35	1300	12,90	99,01				
40	1600	12,90	99,19	99,12			
45	2100	13,00	99,38				
50	2700	13,10	99,51				
55	3300	13,10	99,60				

A média dos cenários corresponde a teor de saída com 13,11 ppmV, com uma redução média de 157 vezes em relação ao valor do teor de água na corrente de entrada.

5.2.3. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de Adsorção na Faixa de Média Pressão para a Concentração de Metano

Para a faixa de média pressão, o tempo de 5000 segundos não foi suficiente para o estabelecimento da assintótica em relação ao metano. Assim sendo, o comportamento foi descrito em função da máxima concentração de metano alcançado no tempo final de simulação. O estudo da maior concentração de metano alcançada também gera informação em relação ao deslocamento de N_2 em relação ao CH_5 .

Temperatura = 25℃

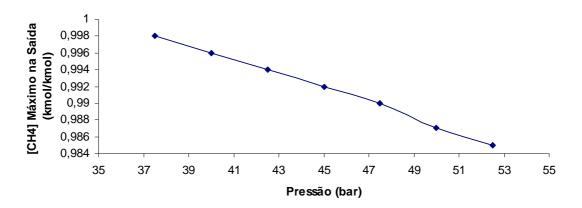


Figura 5.54 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 25℃ e as 7 Pressões Estudadas

Temperatura = 30℃

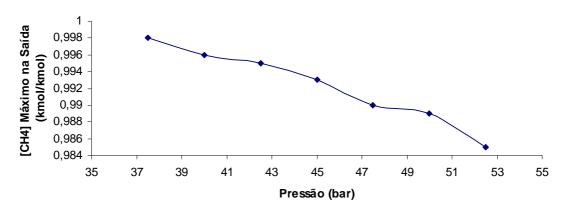


Figura 5.55 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 30℃ e as 7 Pressões Estudadas

Temperatura = 35℃

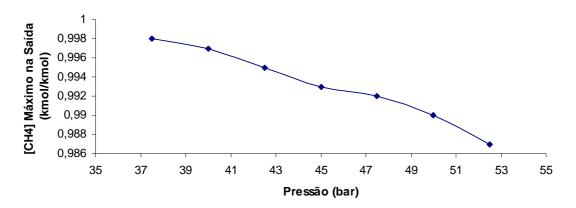


Figura 5.56 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 35℃ e as 7 Pressões Estudadas

Temperatura = 40℃

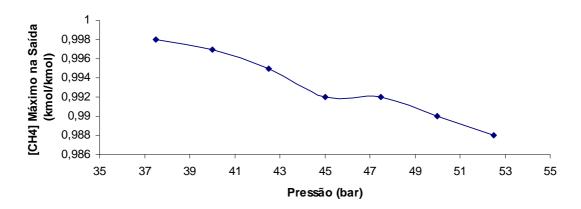


Figura 5.57 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 40℃ e as 7 Pressões Estudadas

Temperatura = 45℃

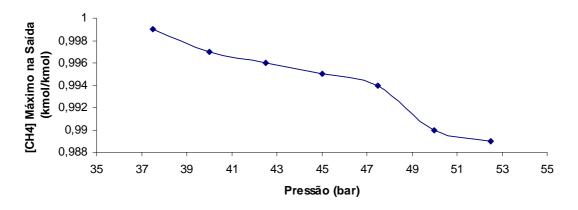


Figura 5.58 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 45℃ e as 7 Pressões Estudadas

Temperatura = 50℃

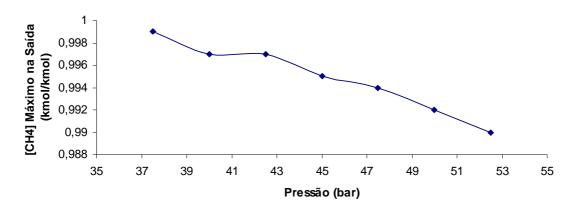


Figura 5.59 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 50℃ e as 7 Pressões Estudadas

Temperatura = 55℃

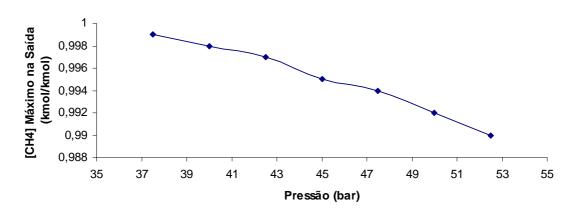


Figura 5.60 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 55℃ e as 7 Pressões Estudadas

Pressão = 37,5 bar

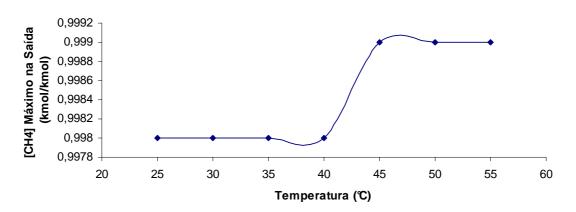


Figura 5.61 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 37,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

Pressão = 40 bar

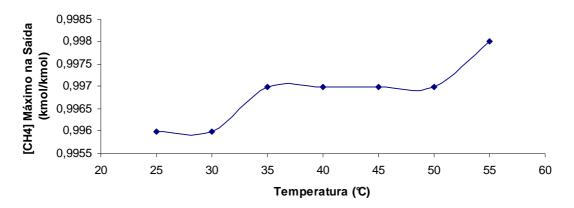


Figura 5.62 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 40 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

Pressão = 42,5 bar

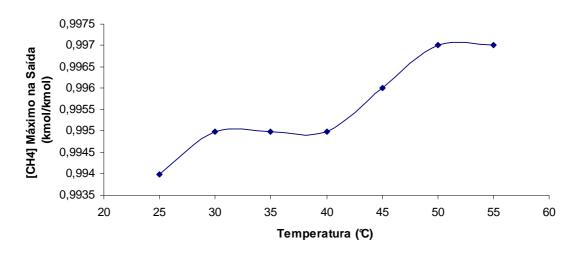


Figura 5.63 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 42,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

Pressão = 45 bar

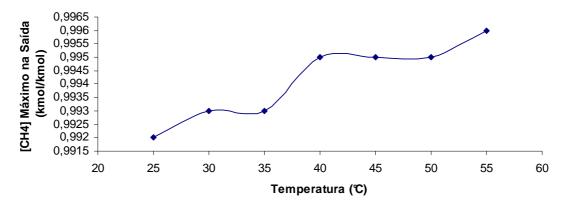
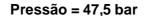


Figura 5.64 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 45 bar e as 7 Temperaturas Estudadas



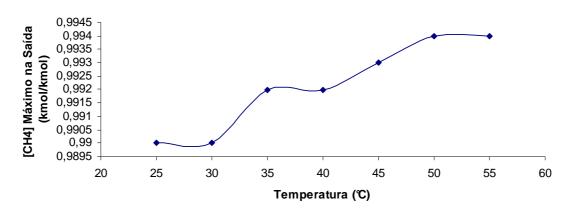


Figura 5.65 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 47,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

Pressão = 50 bar

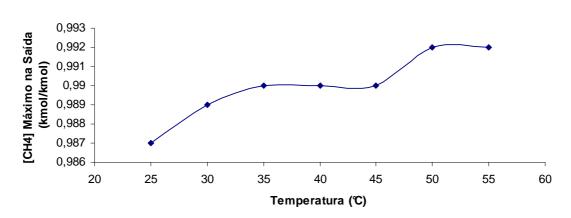


Figura 5.66 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 50 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

Pressão = 52,5 bar

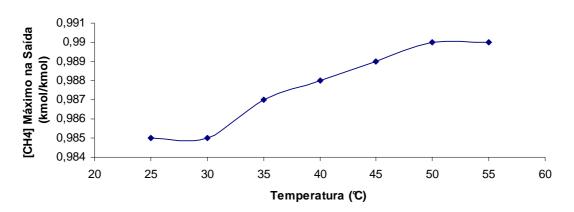


Figura 5.67 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 52,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

5.2.4. Análise dos Resultados Obtidos na Faixa de Média Pressão

Os comportamentos observados no aumento de pressão, mostram-se corentes com as coloções feitas em relação à cinética de adsorção. Pode-se perceber uma tendência clara de aumento da concentração de metano quando mantida a pressão e aumentada a temperatura. Outro aspecto é que quanto maior a pressão, menor é a concentração de metano alcançada quando mantida a temperatura.

5.3. Cenário de Altas Pressões

O cenário de altas pressões foi abordado para abranger a condição de pressão mais próxima da realidade dos FPSOs destinados á produção nos campos do Pré-Sal.

Neste contexto, muitas das plantas destinadas ao tratamento de gás do Pré-Sal utilizarão separação por membranas para a remoção de gases ácidos, principalmente CO₂. A operação de membranas, por sua vez, deve ser precedida de operação de ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDPA) para remoção de condensáveis que poderão orvalhar nas unidades de membranas, danificando-as. Como a operação HCDPA utiliza expansão Joule-Thomson (JT) até 50-53 bar aproximadamente, que é a pressão típica das baterias de membranas, é necessário que o gás desidratado atinja JT-HCDPA com pressão aproximadamente de 70-80 bar para que HCDPA promova eficiente retenção de condensáveis.

Como a desidratação está sempre à montante da operação JT-HCDPA, por sua vez a montante da unidade de membranas e não há compressor entre estas três unidades, a pressão de alimentação da corrente de gás no leito de desidratação é elevada. Estudar o desempenho da desidratação por adsorção nessa faixa de pressão gera informações importantes de projeto e operação para as plantas dos novos FPSO's. As faixas de temperatura estudadas correspondem às mesmas do cenário de baixa e média pressão. Pode-se resumir os casos estudados para o cenário de altas pressões da seguinte forma:

Tabela 5.29 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 67,5 bar

Caso	T25P67,5	T30P67,5	T35P67,5	T40P67,5	T45P67,5	T50P67,5	T55P67,5
Pressão (bar)	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5	67,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,79	29,72	34,64	39,53	44,40	49,24	54,05
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9994	0,9992	0,9990	0,9987	0,9983	0,9978	0,9972
%Molar H2O	0,0006	0,0008	0,0010	0,0013	0,0017	0,0022	0,0028

Tabela 5.30 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 70,0 bar

Caso	T25P70	T30P70	T35P70	T40P70	T45P70	T50P70	T55P70
Pressão (bar)	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,80	29,73	34,65	39,55	44,42	49,26	54,08
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9994	0,9992	0,9990	0,9987	0,9983	0,9979	0,9973
%Molar H2O	0,0006	0,0008	0,0010	0,0013	0,0017	0,0021	0,0027

Tabela 5.31 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 72,5 bar

Caso	T25P72,5	T30P72,5	T35P72,5	T40P72,5	T45P72,5	T50P42,5	T55P72,5
Pressão (bar)	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,80	29,74	34,66	39,56	44,44	49,29	54,10
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9994	0,9992	0,9990	0,9987	0,9984	0,9979	0,9974
%Molar H2O	0,0006	0,0008	0,0010	0,0013	0,0016	0,0021	0,0026

Tabela 5.32 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 75,0 bar

Caso	T25P75	T30P75	T35P75	T40P75	T45P75	T50P75	T55P75
Pressão (bar)	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,81	29,75	34,67	39,57	44,45	49,31	54,13
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9994	0,9993	0,9990	0,9988	0,9984	0,9980	0,9975
%Molar H2O	0,0006	0,0007	0,0010	0,0012	0,0016	0,0020	0,0025

Tabela 5.33 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 77,5 bar

Caso	T25P77,5	T30P77,5	T35P77,5	T40P77,5	T45P77,5	T50P77,5	T55P77,5
Pressão (bar)	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5	77,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,81	29,75	34,68	39,58	44,47	49,32	54,15
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9995	0,9993	0,9991	0,9988	0,9984	0,9980	0,9975
%Molar H2O	0,0005	0,0007	0,0009	0,0012	0,0016	0,0020	0,0025

Tabela 5.34 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 80 bar

Caso	T25P80	T30P80	T35P80	T40P80	T45P80	T50P80	T55P80
Pressão (bar)	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,82	29,76	34,68	39,59	44,48	49,34	54,17
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9995	0,9993	0,9991	0,9988	0,9985	0,9981	0,9976
%Molar H2O	0,0005	0,0007	0,0009	0,0012	0,0015	0,0019	0,0024

Tabela 5.35 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 82,5 bar

Caso	T25P82,5	T30P82,5	T35P82,5	T40P82,5	T45P82,5	T50P82,5	T55P82,5
Pressão (bar)	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5	82,5
Temperatura de saturação calculada pelo Aspen-HYSYS (℃)	24,82	29,76	34,69	39,60	44,49	49,36	54,19
Temperatura de alimentação da corrente no Aspen-Adsorption (℃)	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00
%Molar CH4	0,9995	0,9993	0,9991	0,9988	0,9985	0,9981	0,9976
%Molar H2O	0,0005	0,0007	0,0009	0,0012	0,0015	0,0019	0,0024

5.3.1. Simulações dos Cenários de Alta Pressão em Aspen-Adsorption

De forma análoga ao que foi feito nos cenários de baixa e média pressão, os cenários de alta pressão foram construídos utilizando os dados de equilíbrio com a variação de pressão e temperatura obtidos no *Aspen-HYSYS*.

A partir dos dados de equilíbrio obtidos, pode-se executar as simulações em *Aspen-Adsorption*.

Cabe ressaltar que, também para a faixa de alta pressão, para melhor desempenho do simulador *Aspen-Adsorption*, a carga de gás a desidratar é ligeiramente aquecida acima da temperatura de saturação Water Dew-Point (WDP). A razão é que a alimentação da carga no ponto de saturação mostrou que para diversas situações haveria a condensação no leito, o que impossibilitava a simulação de ser executada corretamente. Os gráficos da concentração tanto de metano quanto de água no tempo t= 5000 segundos podem ser vistas nas Figuras 5.68 a 5.81.

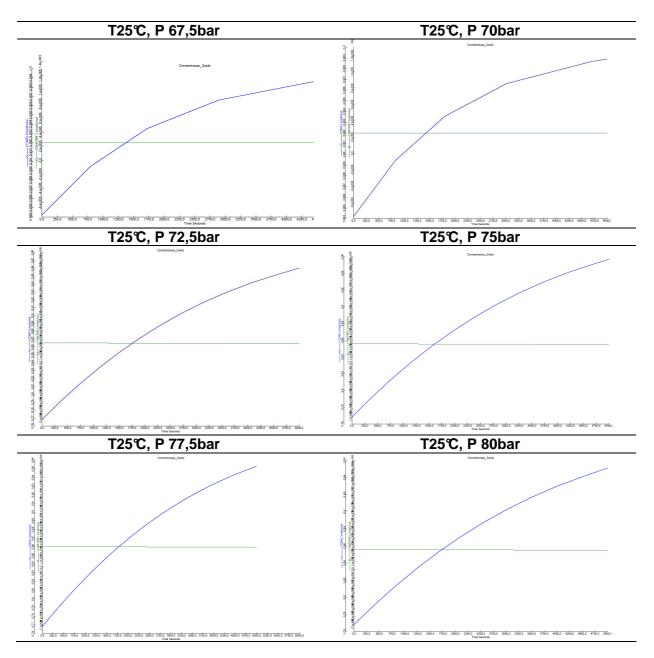


Figura 5.68 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 25℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

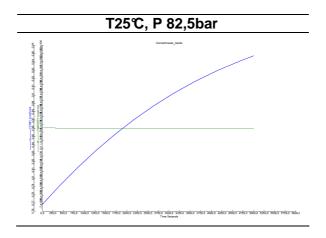


Figura 5.69 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 25℃ e 82,5 bar de Pressão

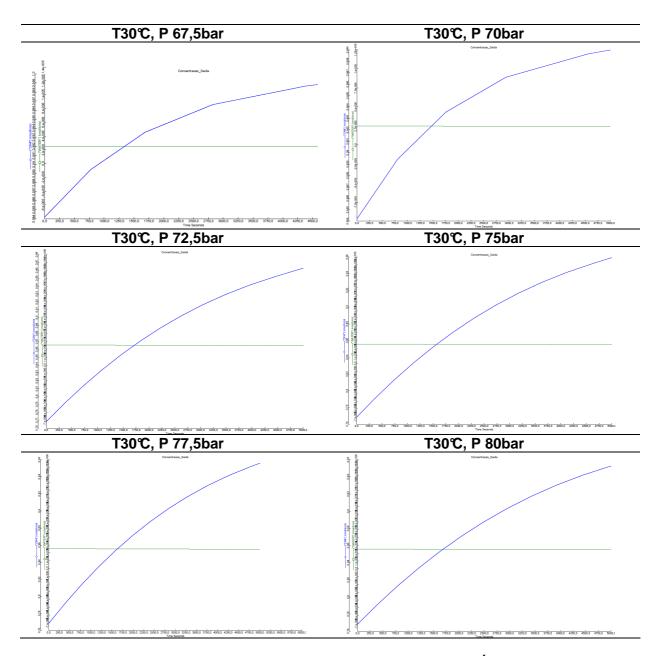


Figura 5.70 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

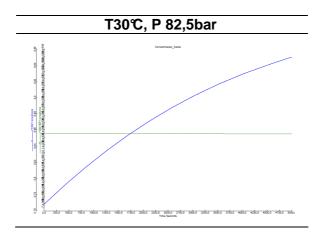


Figura 5.71 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 82,5 bar de Pressão

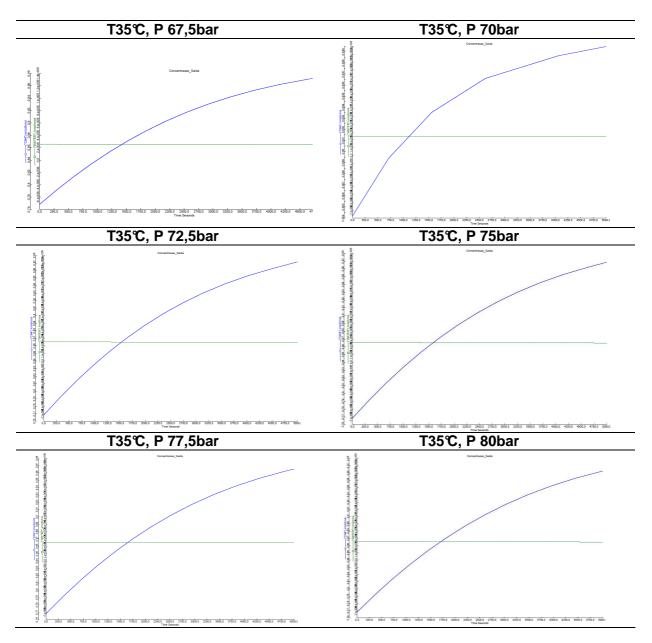


Figura 5.72 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 35℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

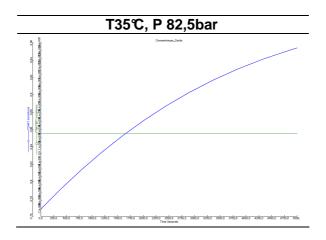


Figura 5.73 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 30℃ e 82,5 bar de Pressão

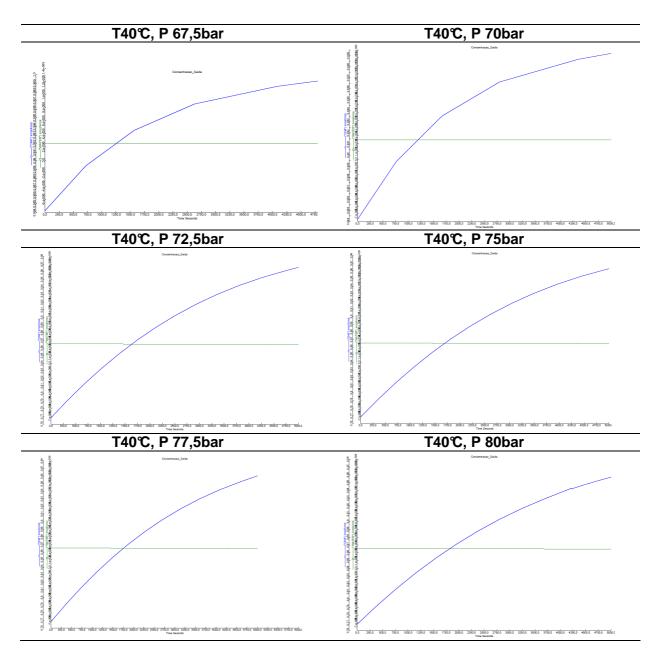


Figura 5.74 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 40℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

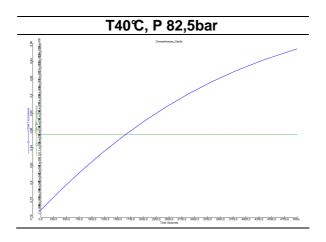


Figura 5.75 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 40℃ e 82,5 bar de Pressão

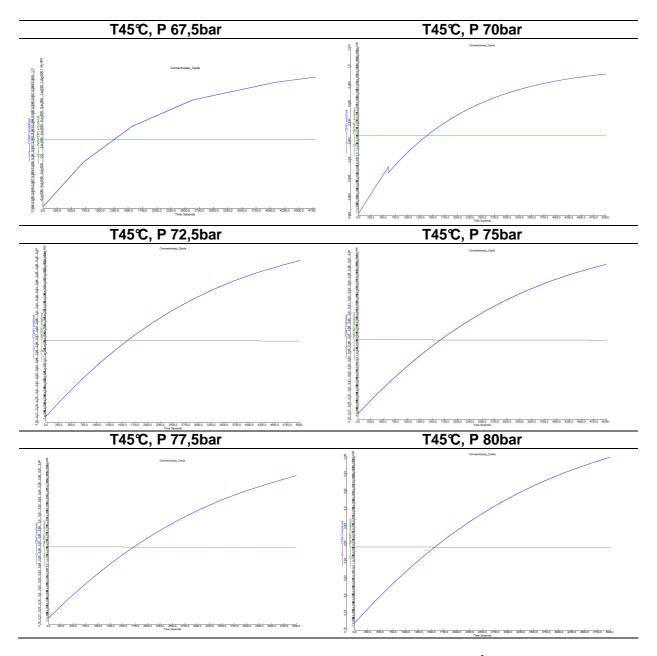


Figura 5.76 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 45℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

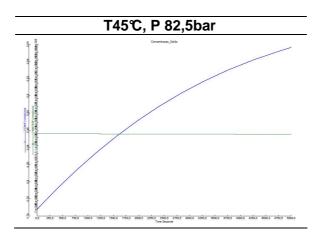


Figura 5.77 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 45℃ e 82,5 bar de Pressão

Pela análise das curvas, pode-se verificar que há uma única diferença entre as curvas de *uptake* para a temperatura de 45℃. A curva onde há uma re tração é corresponde à pressão de 70 bar, na curva. Esse efeito é provavelmente característico de método numérico, não possuindo relação com o fenômeno de adsorção.

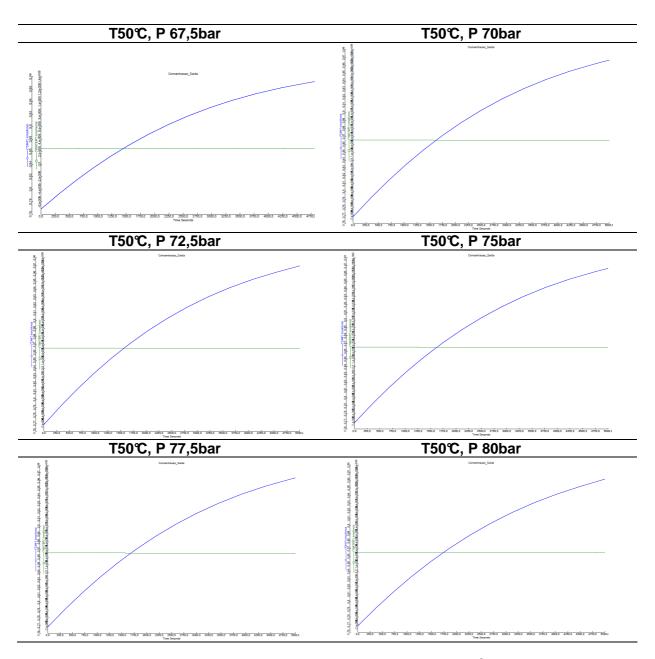


Figura 5.78 – Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 50℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

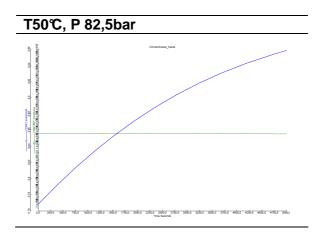


Figura 5.79 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 50℃ e 82,5 bar de Pressão

Pela análise das curvas, pode-se verificar que não há diferença marcante entre as curvas de *uptake* para a temperatura de 50℃.

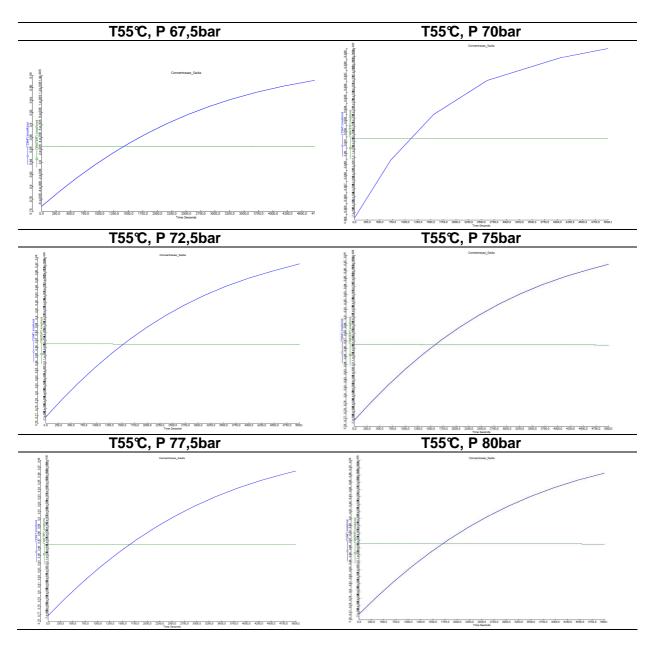


Figura 5.80– Gráficos das Curvas de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 55℃ e 6 das 7 Pressões Estudadas

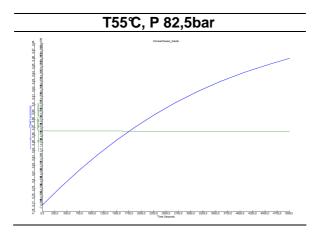


Figura 5.81 – Gráfico da Curva de Uptake de Metano e Água para Temperatura de 55℃ e 82,5 bar de Pressão

5.3.2. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de Adsorção na Faixa de Alta Pressão para a Concentração de Água

Analogamente como feito na faixa de baixa e média pressão, foi feita a análise da influência do aumento de temperatura na curva de resposta de adsorção, com base numa simulação dinâmica de tempo 5000 segundos.

O gráfico em relação ao teor de água atingido nas simulações pode ser visto na Figura 5.82.

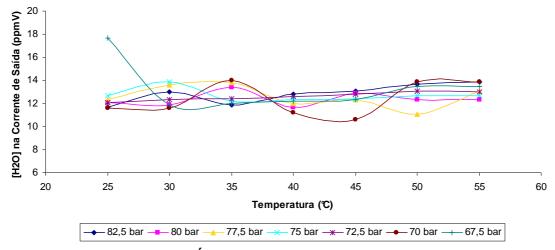


Figura 5.82 – Teores de Água na Corrente de Saída para as 7 Pressões e Temperaturas Estudadas

As Tabelas 5.36 a 5.42 mostram os teores de entrada, saída e percentual de redução de água para cada caso.

Tabela 5.36 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 67,5 bar

	Pressão = 67,5bar						
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	600	17,70	97,05				
30	800	11,90	98,51				
35	1000	12,00	98,80				
40	1300	12,20	99,06	98,80			
45	1700	12,30	99,28				
50	2200	13,50	99,39				
55	2800	13,50	99,52				

Tabela 5.37 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 70 bar

		Pressão = 70bar		
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)
25	600	11,60	98,07	
30	800	11,60	98,55	
35	1000	14,00	98,60	
40	1300	11,20	99,14	98,94
45	1700	10,60	99,38	
50	2100	13,90	99,34	
55	2700	13,90	99,49	

Tabela 5.38 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 72,5 bar

	Pressão = 72,5bar						
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	600	12,10	97,98				
30	800	12,30	98,46				
35	1000	12,40	98,76				
40	1300	12,60	99,47	98,96			
45	1600	12,80	99,20				
50	2100	13,10	99,38				
55	2600	13,00	99,50				

Tabela 5.39 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 75 bar

	Tomporatara o	i i coca o comotam	io o igaai i o iaai	
		Pressão = 75bar		
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)
25	600	12,70	97,88	
30	700	13,90	98,01	
35	1000	12,20	98,78	
40	1200	12,30	98,98	98,82
45	1600	12,40	99,23	
50	2000	12,70	99,37	
55	2500	12,70	99,49	

Tabela 5.40 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 77,5 bar

	Pressão = 77,5bar						
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	500	12,30	97,54				
30	700	13,60	98,06				
35	900	13,80	98,47				
40	1200	12,00	99,00	98,75			
45	1600	12,30	99,23				
50	2000	11,10	99,45				
55	2500	13,10	99,48				

Tabela 5.41 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 80 bar

	Pressão = 80bar						
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)			
25	500	12,10	97,58				
30	700	11,90	98,30				
35	900	13,40	98,51				
40	1200	11,70	99,03	98,77			
45	1500	12,90	99,14				
50	1900	12,30	99,35				
55	2400	12,30	99,49				

Tabela 5.42 – Tabela-Resumo dos 7 Casos Estudados de Variação de Temperatura e Pressão Constante e Igual 82,5 bar

Pressão = 82,5bar								
Temperatura (℃)	[H2O] na Corrente de Entrada (ppmV)	[H2O] na Corrente de Saída (ppmV)	Redução de [H2O] (%)	Redução de [H2O] Média (%)				
25	500	11,70	97,66					
30	700	13,00	98,14					
35	900	11,90	98,68					
40	1200	12,80	98,93	98,75				
45	1500	13,10	99,13					
50	1900	13,70	99,28					
55	2400	13,90	99,42					

A média dos cenários indica teor de saída com 12,57 ppmV, com uma redução média de 110 vezes em relação ao teor de água na entrada.

5.3.3. Análise da Influência da Temperatura e da Pressão de Adsorção na Faixa de Alta Pressão para a Concentração de Metano

De forma similar ao ocorrido em média pressão, o tempo de 5000 segundos não foi suficiente para o estabelecimento da assintótica em relação ao metano. Assim sendo, o comportamento foi descrito em função da máxima concentração de metano alcançado no tempo final de simulação. O estudo da maior concentração de metano alcançada também gera informação em relação ao deslocamento de N_2 em relação ao CH_4

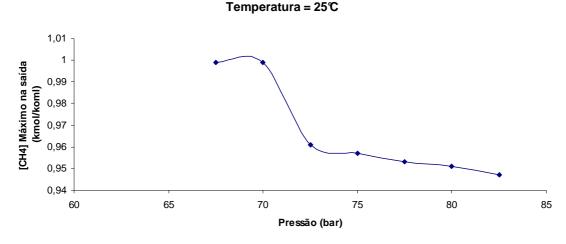


Figura 5.83 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 25℃ e as 7 Pressões Estudadas

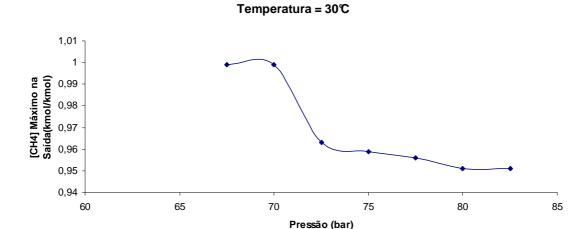


Figura 5.84 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 30℃ e as 7 Pressões Estudadas

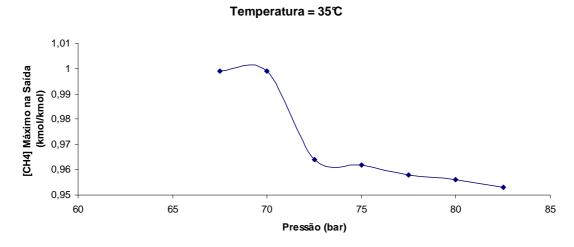


Figura 5.85 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 35℃ e as 7 Pressões Estudadas

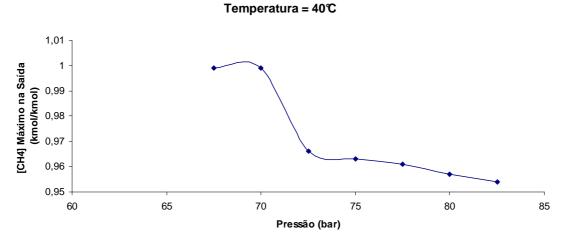


Figura 5.86 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 40℃ e as 7 Pressões Estudadas

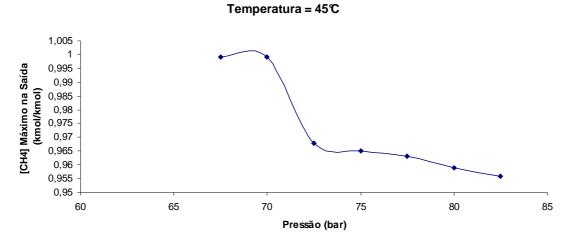


Figura 5.87 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 45℃ e as 7 Pressões Estudadas

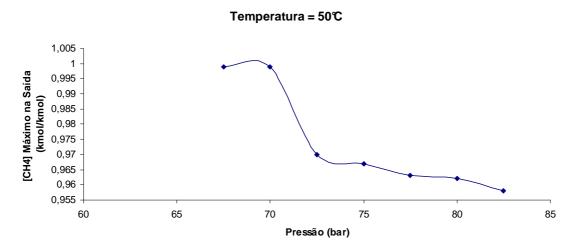


Figura 5.88 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 50℃ e as 7 Pressões Estudadas

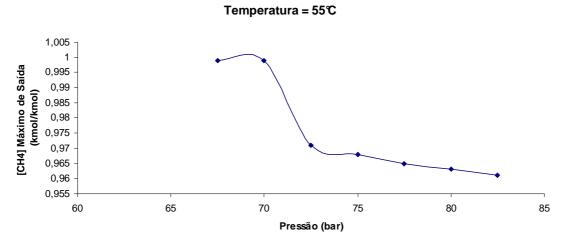


Figura 5.89 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano, Mantida Temperatura de 55℃ e as 7 Pressões Estudadas

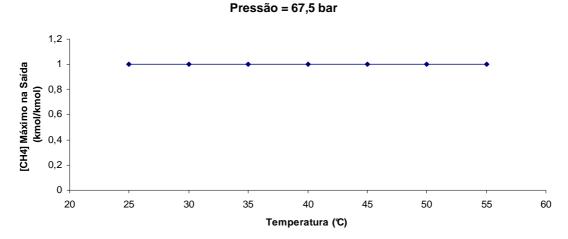


Figura 5.90 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 67,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

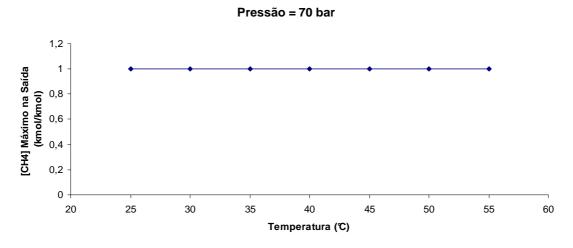


Figura 5.91 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 70 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

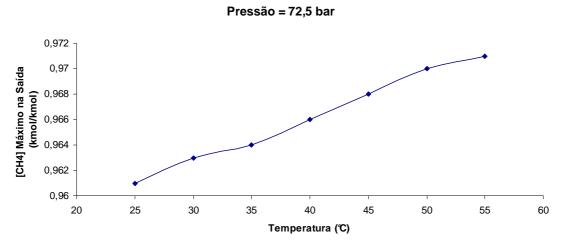


Figura 5.92 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 72,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

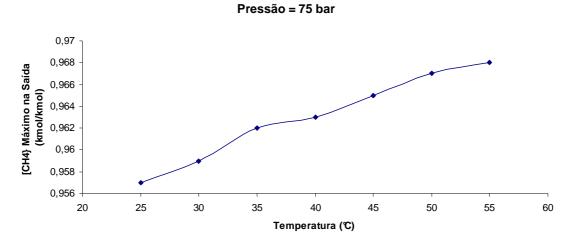


Figura 5.93 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 75 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

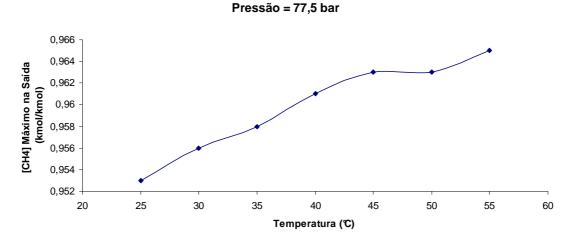


Figura 5.94 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 77,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

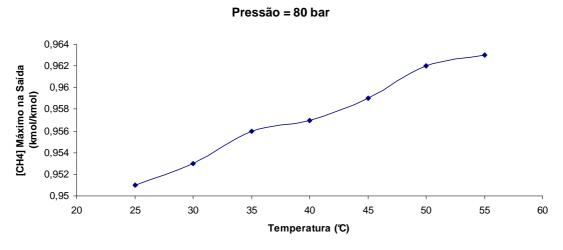


Figura 5.95 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 80 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

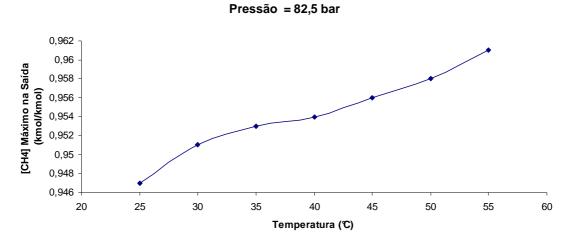


Figura 5.96 – Comportamento para a Máxima Concentração de Metano Mantida Pressão de 82,5 bar e as 7 Temperaturas Estudadas

5.3.4. Análise dos Resultados Obtidos na Faixa de Alta Pressão

Em todas as pressões pode-se perceber a tendência do aumento da concentração de metano na saída com o aumento da temperatura, mantida a pressão constante. Para as pressões de 70 bar e 66,7 bar, a influência da temperatura foi insignificante para a concentração de metano na saída.

Com base nisso pode-se concluir que:

- i) Apenas as pressões de 67,5 bar e 70 bar atingiram a concentração de equilíbrio para a faixa de alta pressão;
- b) Como o equilíbrio da concentração de água é atingido, conforme pode ser visto pelas curvas de *uptake* para todas as pressões e temperaturas, a variação de concentração na corrente de saída referente ao metano mostra o deslocamento de moléculas de N_2 adsorvidas no leito.
- c) Essa constatação corrobora com observações operacionais de que há perda de metano, quando se faz o balanço de massa entre entrada e saída no leito de zeólita 4A de unidades em operação (PETROBRAS, 2008)

Capítulo 6: Conclusões e Recomendações para Trabalhos Futuros

Frente às prospecções extremamente positivas em relação ao aumento de produção de gás natural, com a entrada em operação dos campos pertencentes à província Pré-Sal, a necessidade de tratamento e consequente desidratação será levada à um patamar tecnologicamente superior ao da tradicional desidratação por glicol.

A desidratação por adsorção em peneiras moleculares atende todos os requisitos de desempenho exigidos, sendo a tecnologia mais madura e comercialmente disponível para a desidratação desses grandes volumes de gás natural ainda na planta de processamento das plataformas.

Sendo assim, a sua máxima compreensão é estratégica e permite não só a concepção melhor de um novo projeto, mas também a capacidade de melhor analisar problemas operacionais. Nesse contexto o entendimento de seu comportamento e desempenho em faixas de temperatura e pressões reais de uma planta de processamento embarcada se faz necessário.

Esse trabalho apresenta modelagens simplificadas para descrever o sistema de adsorção de gás natural em peneiras moleculares utilizando composição binária de metano e água. Para a montagem dos cenários foram definidas faixas de pressão e temperaturas, totalizando 147 casos estudados.

Em todos os casos a concentração de água na corrente de saída permanece estável, com valor médio de 12,55 ppm, alcançando a meta imposta de concentração 10⁻⁵. As simulações permitem constatar que, para a adsorção de água, a variação de pressão ou temperatura de operação é pouco significativa para o resultado final.

Em relação à adsorção de metano, a análise dos resultados mostrou que não foi possível estabelecer o mesmo parâmetro de comparação para as três faixas de pressão. Como premissa, todos os casos tiveram o leito preenchido com gás nitrogênio no tempo zero de simulação. Os casos pertencentes à baixa pressão demonstram o total deslocamento do gás inerte nitrogênio dos poros da peneira molecular, revelando que para a faixa de baixa pressão, o efeito do co-adsorção é minimizado.

Por essa razão, as curvas de comportamento da máxima concentração de metano para a faixa de baixa pressão foram quantificadas em relação ao tempo mínimo para que a concentração máxima de metano na corrente de saída fosse alcançada. Não há razão para fazer essa quantificação em relação à concentração máxima de metano, uma vez que esse valor é constante e igual a 0,99999 kmol/kmol.

Através da observação do comportamento das curvas de temperatura constante da faixa de baixa pressão, contatou-se que o tempo requerido para a concentração máxima de metano aumenta com o aumento da pressão.

O comportamento apresentado para o caso T50℃P15bar, referente a pressão de 15 bar e temperatura de 50℃ sugere a inadequação das premissas de simulação, uma vez que a curva de *uptake* obtida para esse caso em muito se diferencia das demais.

Quando mantida a pressão e variada a temperatura para a faixa de baixa pressão, não há uma tendência clara de aumento ou diminuição do tempo gasto até a concentração de equilíbrio.

Para as faixas de média e alta pressão, o tempo de 5000 segundos mostra que a corrente de gás nitrogênio não foi totalmente removida do leito, embora o teor de água na corrente de saída já esteja especificado. Assim, fica claro que a co-adsorção de nitrogênio ou metano nos poros da peneira não influencia a adsorção para a água.

Houve o deslocamento total do gás nitrogênio em apenas um dos casos da faixa de média pressão, referente a temperatura de 40°C e pr essão de 47,5 bar. A análise das curvas de temperatura constante e variação de pressão, referentes à essa faixa, demonstra que a concentração de metano aumenta com a diminuição da pressão. Logo, quanto maior a pressão, maior é o efeito da co-adsorção no leito. Para as curvas de pressão constante e variação de temperatura, a concentração de metano aumenta com o aumento da temperatura. Quanto maior a temperatura, menor é o efeito da co-adsorção.

Na faixa de alta pressão, apenas as pressões de 67,5 e 70 bar apresentaram o deslocamento total do nitrogênio em todas as temperaturas estudadas. As pressões de 72,5 a 82,5 bar apresentam nitrogênio adsorvido no leito, mesmo após 5000 segundos.

Observando as curvas de pressão constante e variação de temperatura, referentes à alta pressão, fica claro que o aumento da temperatura é acompanhado pelo aumento da concentração de metano na corrente de saída. Ou seja, quanto maior a temperatura, menor é o efeito da co-adsorção, apresentando o mesmo comportamento observado na faixa de média pressão.

As curvas de comportamento da máxima concentração de metano quando a temperatura é constante e há variação de pressão, relativas à faixa de alta pressão, possuem o mesmo comportamento da faixa de média pressão. Quanto maior a pressão, maior é o efeito da co-adsorção no leito.

Dessa forma, para a maior parte dos casos das faixas de pressão média e alta, podese observar que o tempo de 5000 segundos foi insuficiente para o atingimento da condição de equilíbrio. Porém essa condição revelou que a morosidade para a dessorção das moléculas da corrente de regeneração aumenta com o aumento da pressão e que diminui com o aumento da temperatura.

Os resultados obtidos em média e alta pressão evidenciam a tendência de acúmulo de metano nos poros da peneira, conforme mostram análises feitas nas peneiras moleculares da Unidade de Processamento de Gás Natural de Cacimbas (UO-ES, 2010).

As faixas de pressão e temperatura exploradas nessa dissertação mostraram que quanto menor a pressão e a temperatura de adsorção, mais rápido o equilíbrio é atingido. Por outro lado, quando menor a pressão, maior é a quantidade de água na condição de saturação. Consequentemente, para um ciclo de mesmo tempo e mesmo teor de água na corrente de saída, maior seria a quantidade de adsorvente requerida e maior seria o leito.

Os cenários explorados nesta Dissertação, com a estratégia de iniciar a simulação com leito preenchido com gás nitrogênio, permitiram mostrar que:ermitiu mostrar que:

- a) Acontece o equilíbrio adsorção-dessorção de moléculas de metano nos poros da peneira enquanto a etapa de adsorção do ciclo acontece;
- b) O deslocamento das moléculas presentes do leito antes do início da adsorção é gradual e moroso. Logo numa condição de operação real, onde o leito é regenerado com gás natural à elevada temperatura, as moléculas de metano utilizados na regeneração demoram mais de 5000 segundos para que sejam totalmente eliminadas.

Em todos os casos estudados, com exceção do caso T50P15 a curva de *uptake* obtida com a simulação dinâmica mostra-se coerente com os modelos teóricos adotados, o que mostra a grande robustez do simulador *Aspen-Adsorption*. O uso de um simulador permite o estudo de um quantitativo de cenários que, caso fossem obtidos experimentalmente, exigiram grande quantidade de tempo.

6.1. Recomendações para trabalhos futuros

Recomenda-se para trabalhos futuros uma análise do ciclo de regeneração do leito e a verificação de sua resposta frente a diferentes condições de pressão e temperatura.

A questão levantada há muito por unidades operacionais sobre a retenção de metano nos poros da peneira é um tópico sobre o qual o desenvolvimento de um trabalho experimental poderia trazer importantes informações sobre o comportamento de coadsorção.

Referências Bibliográficas

http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=188&Itemi d=450#1. Acesso em 12 de janeiro de 2014.

http://www.petrogasgroup.com/. Acesso em 12 de janeiro de 2014.

ASPEN TECHNOLOGY. Adsorption Reference Guide. Aspen Technology, 2005.

BENTHER, Jorge Duarte. Análise da Transferência de Calor e Massa na Desidratação de Metano Utilizando Dessecantes Sólidos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. 2012.

BIRD, R.B., Stewart, W.E, e Lightfoot, E.N, Transport Phenomena. New York. USA. John Willey & Sons, 2002.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. Journal of American Chemistry Society, v. 60, n. 1, p. 309 - 312, 1938.

CAMPBELL, John M. Gas Conditioning and Processing – Volume 2 – Equipment Modules. Seventh Edition. Oklahoma. 1984.

CAVENATI, Simone. Separação de misturas CH4/CO2/N2 por Processos Adsorptivos. Tese de Doutorado. Universidade do Porto. 2005.

CARROLL, J. J, Problem is the result of industry's move to use higher pressures, Pipeline & Gas Journal, 2003.

CLENNELL, M. B., Hidratos de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira, Brazilian Journal of Geophysics, 18 (3), 2000.

DABROWSKI, Adsorption - From theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science. Volume 93. Páginas 135 a 224. 2001.

DAIMINGER; Ulrich; LIND, Waldemar. Adsorption Processes for Natural Gas Treatment -A Technology Update. Engelhard Corporation. USA.. 2004.

DEDINI. 20 Anos de Desidratação via Peneira Molecular No Brasil. Apresentação feita em plenária. 14º Seminário Brasileiro Agroindustrial. Ribeirão Preto – São Paulo, 2013.

FERRARI, Leila Denise Fiorentin. Remoção de Corante de Efluentes da Indústria Têxtil Utilizando Processos com Membranas e Adsorção em Bagaço de Laranja. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Maringá – PR, 2009.

FONSECA, Natalie Alexandra Amézquita. Simulação do Processo de Adsorção PSA para Separação da Mistura Etanol - Água.. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. Campinas – São Paulo. 2011.

FORMIGLI, José. Santos Basin Pre-Salt Cluster: How to make production development technical and economically feasible. Apresentação feita em plenária. Rio Oil and Gas, Rio de Janeiro, 2008.

GAMA, Sérgio. Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo. Apostila de Curso Livre. Instituto de Física. UNICAMP. Campinas, 2002.

GOMIDE, R. Operações Unitárias: Operações de Transferência de Massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Itda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

IUPAC. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems. INTERNATIONAL Union of Pure and Applied Chemistry. Brunel University. UK, 1982...

JURUMENHA, Diego De Souza . Modelagem Da Descarga De Gás Natural Adsorvido Utilizando A Técnica Das Equações Integrais Acopladas. Dissertação de Mestrado. UFF.Niterói – Rio de Janeiro. 2011.

KNAEBEL K. Adsorbent selection. Adsorption Reacherc, Inc. Dublin, Ohio. 2005.

LAHERRERE, J.H., Oceanic Hydrates: An Elusive Resouce. Gas Hydrate, Uncertain resource size enigma Offshore Magazine, Agosto de 1999, p140-141,160-162

MEDEIROS, Sandra Helena Westrupp. Estudo da Cinética de Adsorção de SO2 em sistema de Leito Fluidizado. Universidade Estadual de Campinas. Tese de Doutorado. Campinas. 2001.

MEYER, Bruce R., BAZAN, Lucas W. and WALLS, Doug. Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing. Chapter 26: Modeling of Proppant Permeability and Inertial Factor for Fluid Flow Through Packed Columns. Dr. Rob Jeffrey, 2013.. Páginas 552-553..

MME. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Gás Natural. Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural. Edição n°82. Janeiro de 2014. >.

NEVES, Sérgio Belo. Desenvolvimento E Aplicações De Um Simulador Dinâmico Para Processos De Adsorção Em Leito Móvel Simulado. Tese De Doutorado. UNICAMP. Campinas – São Paulo. 2000.

PETROBRAS . Tiribele, Tiago. Adequação do Ciclo das Peneiras Moleculares da UPGN-2 de Urucu – Trabalho Apresentado no Encontro Técnico de UPGN's de 2008 – Salvador-Bahia

PETROBRAS. Lage, Gustavo; Oliveira, Anna Amélia. Desidratação de Gás Natural.— Apostila de Curso de Aperfeiçoamento em Gás Natural — Universidade Petrobras, Rio de Janeiro, 2011.

PETROBRAS. Plano de Negócios e Gestão 2014-2018. 2014...

PETROGAS INTERNATIONAL. Disponível em < http://www.petrogasgroup.com/index.html>.

PIGORINI, G.; LEVAN, M. D. Equilibrium Theory for Pressure Swing Adsorption. Purification and Enrichment in Layered Beds. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, Volume 36, Páginas 2296-2305.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. Wiley, New York, 1984.

SANTOS, 2007. Fotos Noturnas da Unidade de Tratamento de Guamaré.

SOUZA, José Roberto. Dessulfurização de Gás Natural Usando Peneiras Moleculares. Dissertação de Mestrado. Universidade Ferderal do Rio Grande do Norte. Natal – RN. 2002:

UO-ES. Relatório Técnico sobre Problemas Operacionais na UPGN Cacimbas. Linhares. Espírito Santo. 2011.

UOP. UOP Adsorbent Solutions. UOP. 2011.

UOP. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. UOP. 2005..

UOP. Extending Molecular Sieve Life in Natural Gas Dehydration Units. Asorbents and Gas Tecnology Conference. Abu Dhabi, UAE. UOP 2008.

Apêndice 1 – Propriedades dos Sólidos Adsorventes Comerciais (CAMPBEL, 1984)

Dessecante	Densidade Volumétrica (kg/m³)	Calor Específico (kJ/kg)	Capacidade de Adsorção (adimensional)	Temperatura de Regeneração (℃)	Conteúdo de Água na Corrente de Saída
Alumina Ativada	820	1,005	0,07	177-316	-68 ℃ (ponto de orvalho)
Alumina Ativa Alcoa F200	770	1,800	0,07	177-316	-68 ℃ (ponto de orvalho)
Alumina Ativa UOP A-201	735	1,656	0,07	177-316	5 a 10 ppmv
Alumina Gel H- 151	836	1,005	0,07	177-316	-68 ℃ (ponto de orvalho)
Sílica Gel	725	0,921	0,07	177	-51℃ (ponto de orvalho)
Sílica Gel Sorbead-R	785	1,890	0,07	149	-51℃ (ponto de orvalho)
Sílica Gel Sorbead-H	720	1,890	0,07	149	-51℃ (ponto de orvalho)
Sílica Gel Sorbead-WS	720	1,890	0,07	149	-51℃ (ponto de orvalho)

Apêndice 1 – Cont. Propriedades dos Sólidos Adsorventes Comerciais (CAMPBEL, 1984)

Dessecante	Densidade Volumétrica (kg/m³)	Calor Específico (kJ/kg)	Capacidade de Adsorção (adimensional)	Temperatura de Regeneração (℃)	Conteúdo de Água na Corrente de Saída
Sorbead Mobil	789	1,047	0,07	149-260	Não informado
Fluorita	805	1,005	0,045	177+	Não informado
Peneiras Moleculares (3A)	756	1,047	0,10	232-288	Não informado
Peneiras Moleculares (4A)	725	1,047	0,10	232-288	0,1 ppm
Peneiras Moleculares (4A) Davison	720	1,0728	0,10	232-288	0,1 ppm (equivalente a -101 ℃)
Peneiras Moleculares (4A) UPO - DG	705	1,800	0,10	232-288	0,1 ppm
Peneiras Moleculares (4A) Zeochen	735	1,800	0,10	232-288	0,1 ppm