UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL COM ALTO TEOR DE CO_2 EM PENEIRA MOLECULAR: SIMULAÇÃO E ASPECTOS DE COMPORTAMENTO DE FASE

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

RIO DE JANEIRO

2016

DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL COM ALTO TEOR DE CO_2 EM PENEIRA MOLECULAR: SIMULAÇÃO E ASPECTOS DE COMPORTAMENTO DE FASE

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro

2016

Santos, Myrlla Galdino Rodrigues Silva

Desidratação de Gás Natural com Alto Teor de CO2 em Peneira Molecular: Simulação e Aspectos de Comportamento de Fase.
Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos – Rio de Janeiro, 2016.

xxi. 180 p.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016. Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc. e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

1. CO2. 2. Simulação de Processos. 3. Gás Natural. 4. Pré-sal. 5. Adsorção. 6. Peneira Molecular. 7. Campo de Libra. 8. Comportamento de fases. – Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. (Orient.). II. Medeiros, José Luiz de. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL COM ALTO TEOR DE CO_2 EM PENEIRA MOLECULAR: SIMULAÇÃO E ASPECTOS DE COMPORTAMENTO DE FASE

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

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.

Aprovada por:

_____

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc. - Orientador

_____

Profª. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

_____

Dr. Mauro Cresta de Barros Dolinsky, D.Sc.

_____

Profª. Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc.

_____

Profª. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro

2016

“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados”

Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade da vida.

À minha mãe Lindaci Rodrigues, obrigada pelo empenho em minha educação. Agradeço a minha irmã, Myrella Galdino, pelo apoio prestado.

Ao meu tio, Damaci Teodoro, pelo eterno incentivo e confiança em minha carreira.

Ao meu esposo, Thiago Machado pela paciência, incentivo, ajuda, amor incondicional e companheirismo sempre e principalmente nas horas de fraqueza pelas noites pouco dormidas.

Aos professores e orientadores José Luiz Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, pela confiança e oportunidade de trabalhar, aprender e pelo vasto conhecimento transmitido nesta etapa de minha vida.

À amiga e companheira de trabalho, Leilane Correa, pelos longos cafés, conversas e trabalho em equipe durante os períodos mais difíceis do aprendizado.

À toda equipe do H2CIN que me acolheu e ajudou sempre que necessário.

À todos os professores e funcionários da Escola de Química, UFRJ, que de alguma contribuíram para com este trabalho.

Agradeço a todos, pois sem eles tenho a certeza que o caminho seria muito mais difícil.

Resumo da Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL COM ALTO TEOR DE CO2 EM PENEIRA MOLECULAR: SIMULAÇÃO E ASPECTOS DE COMPORTAMENTO DE FASE

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

Março, 2016

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc.
Profª. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.

Considerando as perspectivas de aumento de consumo de gás natural e as recentes descobertas de campos de Petróleo na região Pré-Sal, com grande razão gás-óleo com elevados teores de CO2 faz-se eminente a necessidade de processos embarcados em FPSOs para tratar gás natural que sejam mais eficientes que os tradicionais. Entre as etapas críticas de tratamento do gás está a desidratação, feita tradicionalmente via absorção com glicol. Neste sentido, e a fim de atingir gás com teor de água inferior a 1 ppm, a desidratação por adsorção em leito sólido de peneira molecular encontra aplicação.

O objetivo deste trabalho é considerar em detalhe a desidratação de gás natural em unidades de peneira molecular, focando em primeiro lugar na calibração de modelos de isotermas de adsorção com dados de equilíbrio de adsorção gás-sólido da literatura para as espécies H2O, CO2 e CH4 contactando sólido zeólita 4A usado comercialmente. Em segundo lugar, foi enquadrada a simulação dinâmica de um ciclo completo de operação de típica unidade de desidratação de gás natural rico em CO2 envolvendo adsorção e dessorção multicomponente em peneira molecular zeólita 4A através do simulador comercial *Aspen Adsorption*. Tomando-se como cenário base as condicionantes do campo *offshore* de óleo e gás de Libra, definiram-se condições de processo e operação variando-se o teor de CO2 na corrente de gás saturado assim como a pressão do leito de adsorção afim de analisar o impacto dessas variáveis na eficiência operacional. Após simulações, verificou-se que o gás seco atende a especificação de teor de água inferior a 1 ppm. Em análise de comportamento de fase, verificou-se que baixos teores de CO2 (menor de 50%) não apresentam riscos a operação em termos de condensação retrógrada. Nos casos de alto teor de CO2 estudados (50% a 90%), não ocorrerá condensação de CO2 durante o processo de adsorção se este for conduzido em pressão igual ou abaixo de 50 bar. Os resultados obtidos permitiram gerar *scaling-up* do processo simulado de modo a dimensionar unidade industrial de desidratação de gás natural rico em CO2.

Abstract of the Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

MOLECULAR SIEVE DEHYDRATION OF NATURAL GAS WITH HIGH CO2 CONTENT: SIMULATION AND ASPECTS OF PHASE BEHAVIOR

Myrlla Galdino Rodrigues Silva Santos

March, 2016

Advisors: Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc.
Profª. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.

Considering the tendency of increasing of natural gas consumption and the recent discoveries of oil-gas fields in the Pre-Salt basin, which has large gas/oil ratio and high CO2 content, it is eminent the need of a more efficient set of natural gas treatment operations regarding the CO2 issue. Among the most critical operations, there is the gas dehydration step which is traditionally accomplished via glycol absorption. Taking into account that glycol absorption could face several problems when operating with high CO2 content, gas dehydration via molecular sieve adsorption finds application if the target is to achieve natural gas with water content below 1 ppm.

The objective of this work is to consider in detail the dehydration of natural gas in molecular sieve units, focusing, in the first place, on the calibration of adsorption isotherm models with gas-solid adsorption equilibria data from the literature for species H2O, CO2 and CH4 contacting commercial zeolite 4A. In the second place, it was developed the dynamic simulation of a complete operation cycle of a typical dehydration unit of CO2 rich natural gas encompassing multicomponent adsorption and desorption with molecular sieve zeolite 4A via the commercial simulator *Aspen Adsorption*. Taking as base scenario the Libra Field gas case, it was set up typical operating conditions by varying the CO2 content in the water saturated gas stream as well as the pressure of the adsorption bed in order to analyze the impact of these variables on the dehydration performance. After the simulations, it was found that the dry gas meets specification of water content less than 1 ppm. In connection with an analysis of phase behavior, it was found that low CO2 contents (less than 50%) do not present operational risks in terms of retrograde condensation during gas dehydration. For the high CO2 content cases (50% up to 90%) it was found that CO2 condensation will not occur during adsorption if pressure is kept equal or less than 50 bar. The achieved results allowed to generate scaling-up of the simulated process in order to dimension an industrial battery of molecular sieves for dehydrating CO2 rich natural gas.

SUMÁRIO

ABREVIATURAS ..... **xi**
Lista de Simbolos ..... **xiv**
Índice de Ilustrações ..... **xv**
Indice de Tabelas ..... **xx**
1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO: **1**
2 OBJETIVOS **3**
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **5**
3.1- Campo de Libra e Teor de CO2 ..... **5**
3.2- Gás Natural **6**
3.3 - Adsorção Gás-Sólido **13**
3.4- Formação de Hidratos **13**
3.5- Processo de Desidratação de Gás Natural **15**
3.6 Materiais Adsorventes **20**
3.6.1 Propriedades dos dessecantes **20**
3.6.2 Zeólitas **22**
3.6.3 Capacidade de Adsorção **26**
3.6.4 Seleção de um adsorvente **27**
3.7 Fundamentos do Processo de Adsorção **29**
3.7.1- Cinética de Adsorção: Transferência de massa **30**
3.7.2- Equilíbrio de adsorção **32**
3.7.2.1 Isotermas de Adsorção **34**
3.8 Dessorção e Regeneração de Adsorventes **38**
3.8.1- Processo de Regeneração TSA *(Thermal Swing Adsorption)* **39**
3.9 Comportamento de Fase do Gás Natural **42**
3.10 Operação de um desidratador de leito sólido **45**
3.10.1 Modo de operação 3+1: **45**
3.10.2 Considerações de *Design* de Unidade **46**
4- METODOLOGIA: **48**
4.1- Simulador Aspen Adsorption (ADSIM) **48**
4.2 - Cenário proposto **48**
4.3 Simulações propostas **49**
4.4 Saturação do gás e envelopes de fases **50**

4.5 Ajuste de parâmetros de isotermas 51
4.6 Coluna de adsorção simples 54
4.7 Premissas Adotadas 56
4.8 Modelo Teórico do Processo de Adsorção 57
4.9 Planejamento da Análise de Sensibilidade 63
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 65
5.1 Composição do Gás Saturado 65
5.2 Calibração Parâmetros de Isotermas 70
5.3 Simulação Aspen Adsorption 96
5.3.1 Dimensionamento (*Scale -Up*) da Unidade 96
5.3.2 Simulação dos Casos Propostos (Casos 1 ao 12) 100
5.3.3 Estudo do Comportamento de Fases (Casos 1 ao 12) 168
6 CONCLUSÕES 174
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 176
8 REFERÊNCIAS 177

ABREVIATURAS

(C4F9)3N:	Perfluorotributilamina
Adsim:	Aspen Adsorption
Al2O3:	Oxido de alumínio
AlO4:	Aluminato
ANP:	Agencia Nacional de Petroleo
ASTM:	American Society for Testing and Materials
Bbl/d:	Barrels per day
BTU:	British Thermal Unit
BTX:	Benzeno- Tolueno - Xileno
C2H6:	Etano
C3H8:	Propano
C4H10:	Butano
C5H12:	pentano
C6F6:	Hexafluorobenzeno
C6H14:	Hexano
C6H6:	Benzeno
CAPEX :	Capital Expenditure
CH3OH:	Metanol
CH4:	Metano
CNOOC:	China National Offshore Oil Corporation
CNPC:	China National Petroleum Corporation
CO2:	Dióxido de Carbono
COS:	Sulfeto de carbonila

CS2:	Dissulfeto de carbono
D:	Diâmetro do Leito
DEG:	Dietileno glicol
EG:	Etileno glicol
EZ:	Equilibrium Zone
FOB:	Free on board
FPSO:	Floating production Storage and offloading
GASBOL:	Gasoduto Bolívia
GNL:	Gás Natural Liquefeito
H2:	Hidrogênio
H2S:	Sulfeto de hidrogênio
HCDP:	Hidrocarbon Dew Point
HCl:	Ácido clorídrico
iC4:	Isobutano
ISO:	International Organization for Standardization
L:	Comprimento do leito
MeOH:	Metanol
MME:	Ministério de Minas e Energia
MS:	MOLECULAR Sieve
MS-Excel :	Microsoft Excel
MTZ:	Mass Transfer Zone
N2:	Nitrogênio
nC4:	n-butano
NG:	Natural Gas
NGL:	Natural Gas Liquid

NH3:	Amônia
NZ :	Non Utilized Zone
O2:	Oxigênio
P:	Pressão
PETEX:	Petroleum Extension
PPSA:	Pré Sal Petróleo SA
PSA:	Pressure Swing Adsorption
RSH:	Mercaptanos
SA:	Sociedade Anônima
Sim.:	Simulação
SiO2:	Óxido de silício
SiO4:	Silicato
T4EG:	Tetraetilenoglicol
TEG:	Trietileno glicol
TSA:	Temperature Swing Adsorption
tsat:	Tempo de saturação
UPGN:	Unidade de Processamento de Gás Natural
US$:	Dólar Americano
VOC:	Volatile organic compound
WDP:	Water Dew Point

Lista de Simbolos

Wi	Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente do componente i	kmol/kg
$IP1$	Parâmetro #1 da Isoterma	Kmol/kg.bar
$IP2$	Parâmetro #2 da Isoterma	1/bar
Pi	Pressão parcial de equilíbrio componente i	bar
W_k	Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente do componente k	kmol/kg
P_k	Pressão parcial de equilíbrio componente k	bar
T	Temperatura	K
K_1	Parâmetro #1 da Isoterma de Langmuir 3	Kmol/kg
K_2	Parâmetro #2 da Isoterma de Langmuir 3	Kmol/kg.K
K_3	Parâmetro #3 da Isoterma de Langmuir 3	1/bar
K_4	Parâmetro #4 da Isoterma de Langmuir 3	K
Γ_i	Termo da expansão de Taylor	-
c_i	Concentração do componente i	Kmol/m3
V_g	Velocidade do gás	m/s
ε_b	Pososidade do leito	m3 void/m3
ρ_s	Densidade da partícula	Kg/m3
ε_i	Porosidade da partícula	m3 void/m3
HTC	Coeficiente de Transferência de Calor	MW/m2/K
T_s	Temperatura do Gás	K
ρ_s	Densidade do sólido	m3/kg
H_i	Entalpia do componente i	MJ/Kmol
T_g	Temperatura do Sólido	K
C_{ps}	Calor específico	MJ/Kmol/K
MTC	Coeficiente de transferência de massa	1/s
M_w	Massa molecular	Kg/kmol
V_{bed}	Volume do leito	m3

Figura 1: Diagrama de Fase de CO2 Puro: Locus de Equilíbrio Líquido-Vapor na Curva Lilás. [Ponto Crítico 31ºC, 73.8bar; Ponto Triplo -57ºC, 5.2bar]. 4
Figura 2: Evolução da Produção de Gás Natural no Brasil de 2005 a 2014. Fonte: (MME 2014) 11
Figura 3: Distribuição das Reservas de Gás Natural Segundo Federação. Fonte: (ANP 2015) 11
Figura 4: Importação de gás natural nos últimos 10 anos. Fonte: (MME 2014) 12
Figura 5: Gás natural - importação/dispêndio - 2014. Fonte: (MME 2014) 13
Figura 6: Plug de Hidrato retirado de um duto de produção. Fonte: (PETEX 2011) 14
Figura 7: Processo de Desidratação por Absorção Típico. Fonte: Adaptado de (R. Abdulrahman 2013) 16
Figura 8: Unidade Básica de Desidratação por adsorvente solido com 2 leitos. Fonte: Adaptado de Campbell, 1994. 17
Figura 9: Curva de temperatura típica para uma planta de adsorção operando cilco de regeneração. Fonte: (Mokhatab S. 2015) 19
Figura 10: Estruturas de Peneira Molecular Tipos A e X. Fonte: Adaptado de (Mokhatab S. 2015). 23
Figura 11: Passos de manufatura de Peneira molecular peletizada. 26
Figura 12: Gráfico de seleção de peneira molecular. Fonte: Adaptado de (Mokhatab S. 2015). 28
Figura 13: Zonas de adsorção – Fonte: adaptado de (Mokhatab S. 2015) 31
Figura 14: Esquema do perfil de concentração e curva de ruptura para um leito de adsorção. Fonte: Adaptado de (Mokhatab S. 2015). 32
Figura 15: Classificação das Isotermas segundo Brunauer. Fonte: Ruthven, 1984. 33
Figura 16: Esquema do processo de regeneração por temperatura (TSA) - Fonte: Adaptado de (Netusil e Ditl 2011) 40
Figura 17: Curva de temperatura típica para processo de regeneração TSA em 12h de peneiras moleculares – Fonte: Adaptado de (Ditl e Netušil 2012) 41
Figura 18: Envelope de fases T-P típico - Fonte: Adaptado de (Guiteras 2003) 43
Figura 19: Envelope de fases P-T da mistura de etanol e n-heptano - Fonte: (Cook, et al. 2012) 44
Figura 20: Esquema de processo de desidratação por leito sólido típico. Fonte: (Mokhatab S. 2015). 45
Figura 21: Típica sequência de operação 3+1 para um ciclo de 24 h. Fonte: (Mokhatab S. 2015) 46
Figura 22: Fluxograma do processo de Flash em HYSYS 50
Figura 23: Ilustração da estimação de parâmetros de Isoterma 52
Figura 24: - Fluxograma de processo de adsorção para desidratação de gás natural 54

Figura 25: Comparação de cálculo de perda de carga utilizando-se equações para balanço de momento em larga faixa de número de Reynolds – Fonte: (Meyer, Bazan e Walls 2013) 60
Figura 26: Locus de bolha e orvalho, caso 1: 30/35 (%CO2/Bar). 66
Figura 27: Locus de bolha e orvalho, caso 2: 30/55 (%CO2/Bar). 66
Figura 28:Locus de bolha e orvalho, caso 3: 30/75 (%CO2/Bar). 67
Figura 29: Locus de bolha e orvalho, caso 4: 50/30 (%CO2/Bar). 67
Figura 30:Locus de bolha e orvalho, caso 5: 50/55 (%CO2/Bar). 67
Figura 31: Locus de bolha e orvalho, caso 6: 50/75 (%CO2/Bar). 68
Figura 32: Locus de bolha e orvalho, caso 7: 70/35 (%CO2/Bar). 68
Figura 33: Locus de bolha e orvalho, caso 8: 70/55 (%CO2/Bar). 68
Figura 34:Locus de bolha e orvalho, caso 9: 70/75 (%CO2/Bar). 69
Figura 35:Locus de bolha e orvalho, caso 10: 90/35 (%CO2/Bar). 69
Figura 36: Locus de bolha e orvalho, caso 10: 90/55 (%CO2/Bar). 69
Figura 37:Locus de bolha e orvalho, caso 12: 90/75 (%CO2/Bar). 70
Figura 38: Isoterma de Adsorção de H2O à 273,15 K em MS 4A. 71
Figura 39:Isoterma de Adsorção de H2O à 423,15 K em MS 4A. 71
Figura 40:Isoterma de Adsorção de H2O à 473,15 K em MS 4A. 72
Figura 41: Isoterma de Adsorção de H2O à 523,15 K em MS 4A. 72
Figura 42: Isoterma de Adsorção de CO2 à 293,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 74
Figura 43:Isoterma de Adsorção de CO2 à 323,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 74
Figura 44: Isoterma de Adsorção de CH4 à 248 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 ... 74
Figura 45: Isoterma de Adsorção de CH4 à 273 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 ... 75
Figura 46: Isoterma de Adsorção de CH4 à 302 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 ... 75
Figura 47:Isoterma de Adsorção de H2O à 273,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 76
Figura 48: Isoterma de Adsorção de H2O à 423,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 76
Figura 49:Isoterma de Adsorção de H2O à 473,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 77
Figura 50: Isoterma de Adsorção de H2O à 523,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3 77
Figura 51: Ajustes de Parâmetros Langmuir-1 para H2O em Zeólita 4A em várias Temperaturas com Otimizador Local do Software MS-EXCEL. Quatro Modelos de Isotermas Langmuir-1 foram Ajustados: 293.15 K, 423.15 K, 473.15 K e 523.15 K. .. 79
Figura 52: Ajuste Linear Simultâneo de Preditores Construídos com Langmuir-3 com K2=0 para Parâmetros Langmuir-1 Y=IP(1) e Z=IP(2). 85
Figura 53: Ajuste Linear Simultâneo de Preditores Construídos com Langmuir-3 com K2=0 para Parâmetros Langmuir-1 *Y=IP(1) e Z=IP(2)* (Gráfico com Temperatura nas Abscissas). 85
Figura 54: Resposta de Isoterma Langmuir-3 versus Dados Experimentais de Adsorção H2O sobre Zeólita 4A com Calibração via Ajuste Indireto [VERSÃO LINEAR] sobre Parâmetros Langmuir-1 *Y=IP(1) e Z=IP(2).* Parâmetros Langmuir-3 obtidos (Eq. (2*)): IP(1)=0,010002 kmol/kg, IP(2)=0 kmol/kg.K, IP(3)=2,351.10-8 bar-1, IP(4)=6550,4327 K.* 86

Figura 55: Resposta de Isoterma Langmuir-3 versus Dados Experimentais de Adsorção H2O sobre Zeólita 4A com Calibração via Ajuste Indireto [VERSÃO NÀO-LINEAR] sobre Parâmetros Langmuir-1 *Y=IP(1) e Z=IP(2).* Parâmetros Langmuir-3 obtidos (Eq. (3)): *IP(1)=0,015358 kmol/kg; IP(2)=2,2906.10-5 kmol/kg.K; IP(3)=5,3803.10-8 bar-1; IP4=6314,6713 K.* 95
Figura 56: Frente de Água. Caso 5, corrida 1 96
Figura 57: Comparação Dimensionamento do Leito de Adsorção 97
Figura 58: Inventário do leito de adsorção, caso 5, L=4,4 e D=2,2 m. 98
Figura 59: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 1. 102
Figura 60: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 1. 102
Figura 61: Loading de Componentes do Gás, caso1. 102
Figura 62: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 1. 103
Figura 63: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 1. 103
Figura 64: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 1. 104
Figura 65: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 1. 104
Figura 66: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 1. 105
Figura 67: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 2. 107
Figura 68: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 2. 107
Figura 69: Loading de Componentes do Gás, caso2. 108
Figura 70: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 2. 108
Figura 71: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 2. 109
Figura 72: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 2. 109
Figura 73: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 2. 110
Figura 74: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 2. 111
Figura 75: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 3. 112
Figura 76: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 3. 113
Figura 77: Loading de Componentes do Gás, caso3. 113
Figura 78: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 3. 114
Figura 79: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 3. 114
Figura 80: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 3. 115
Figura 81: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 3. 115
Figura 82: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 3. 116
Figura 83: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 4. 118
Figura 84: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 4. 118
Figura 85: Loading de Componentes do Gás, caso4. 119
Figura 86: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 4. 119
Figura 87: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 4. 120
Figura 88: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 4. 120
Figura 89: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 4. 121
Figura 90: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 4. 122
Figura 91: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 5. 123
Figura 92: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 5. 124
Figura 93: Loading de Componentes do Gás, caso5. 124
Figura 94: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 5. 125

Figura 95: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 5. 125
Figura 96: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 5. 126
Figura 97: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 5. 126
Figura 98: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 5. 127
Figura 99: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 6. 129
Figura 100: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 6. 129
Figura 101: Loading de Componentes do Gás, caso 6. 130
Figura 102: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 6. 130
Figura 103: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 6. 131
Figura 104: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 6. 131
Figura 105: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 6. 132
Figura 106: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 6. 133
Figura 107: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 7. 134
Figura 108: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 7. 135
Figura 109: Loading de Componentes do Gás, caso7. 135
Figura 110: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 7. 136
Figura 111: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 7. 136
Figura 112: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 7. 137
Figura 113: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 7. 137
Figura 114: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 7. 138
Figura 115: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 8. 140
Figura 116: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 8. 140
Figura 117: Loading de Componentes do Gás, caso8. 141
Figura 118: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 8. 141
Figura 119: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 8. 142
Figura 120: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 8. 142
Figura 121: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 8. 143
Figura 122: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 8. 144
Figura 123: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 9. 145
Figura 124: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 9. 146
Figura 125: Loading de Componentes do Gás, caso 9. 146
Figura 126: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 9. 147
Figura 127: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 9. 147
Figura 128: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 9. 148
Figura 129: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 9. 148
Figura 130: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 9. 149
Figura 131: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 10. 151
Figura 132: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 10. 151
Figura 133: Loading de Componentes do Gás, caso10. 152
Figura 134: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 10. 152
Figura 135: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 10. .. 153
Figura 136: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 10. 153
Figura 137: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 10. 154
Figura 138: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 10. 155

Figura 139: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 11. 156
Figura 140: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 11. 157
Figura 141: Loading de Componentes do Gás, caso 11. 157
Figura 142: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 11. 158
Figura 143: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 11. .. 158
Figura 144: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 11. 159
Figura 145: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 11. 159
Figura 146: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 11. 160
Figura 147: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 12. 162
Figura 148: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 12. 162
Figura 149: Loading de Componentes do Gás, caso 12. 163
Figura 150: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 12. 163
Figura 151: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 12. 164
Figura 152: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 12. .. 164
Figura 153: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 12. 165
Figura 154: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 12. 166
Figura 155: Comportamento de fase, caso 1 (35 bar e 30% CO2). 169
Figura 156: Comportamento de fase, caso 2 (55 bar e 30% CO2). 170
Figura 157: Comportamento de fase, caso 3 (75 bar e 30% CO2). 170
Figura 158: Comportamento de fase, caso 4 (35 bar e 50% CO2). 170
Figura 159: Comportamento de fase, caso 5 (55 bar e 50% CO2). 171
Figura 160: Comportamento de fase, caso 6 (75 bar e 50% CO2). 171
Figura 161: Comportamento de fase, caso 7 (35 bar e 70% CO2). 171
Figura 162: Comportamento de fase, caso 8 (55 bar e 70% CO2). 172
Figura 163: Comportamento de fase, caso 9 (75 bar e 70% CO2). 172
Figura 164: Comportamento de fase, caso 10 (35 bar e 90% CO2). 172
Figura 165: Comportamento de fase, caso 7 (55 bar e 90% CO2). 173
Figura 166: Comportamento de fase, caso 12 (75 bar e 90% CO2). 173

Indice de Tabelas

Tabela 1: Composição típica Gás Natural Bruto em estados brasileiros Fonte: GasNET 8
Tabela 2: Especificação do Gás Natural no Brasil. Fonte: ANP 001/98 9
Tabela 3: Diâmetro Nominal Molecular. Fonte: Adaptado de (Campbell 1994)..... 21
Tabela 4: Propriedades de Dessecantes Típicos. Fonte: Adaptado de (Campbell 1994) 21
Tabela 5: Diâmetro das Moléculas versus diâmetro das MS. Fonte. Adaptada de (Campbell 1994) 24
Tabela 6: Características e aplicações das MS. Fonte: Adaptada de (Campbell 1994).. 25
Tabela 7: Principais Métodos de Regeneração. Fonte: Adaptada de (Campbell 1994) . 39
Tabela 8: Propriedades das correntes gas saturado, caso 5 51
Tabela 9: Especificações da Coluna de Adsorção e da Corrente de Alimentação 55
Tabela 10: Propriedades Zeólita 4A utilizada 55
Tabela 11: Experimentos a serem realizados no simulador Aspen Adsim subdivididos em casos de 1 ao 12. 64
Tabela 12: Resultado Simulação Gás Saturado. 65
Tabela 13:Resultado do Ajuste de Parâmetros Lang-1 no Aspen Adsim. 70
Tabela 14: Resultado estimação parâmetros Lang-1 no Microsoft Excel. 71
Tabela 15: Resultado Ajuste Langmuir-3 para H2O, CO2 e CH4 em MS 4A. própria. 73
Tabela 16: Dados para Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas. 82
Tabela 17: Dados para Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO LINEAR com K2=0] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas 84
Tabela 18: Parâmetros Estimados na Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO LINEAR com K2=0] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas..... 84
Tabela 19: Dados para Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO NÃO-LINEAR] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas 94
Tabela 20: Parâmetros Estimados na Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO NÃO-LINEAR] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas..... 94
Tabela 21: Resultado Dimensionamento do Leito de Adsorção 97
Tabela 22: Resultado do Estudo de Dimensionamento caso 1 ao 12 para ciclo de 12 h.99
Tabela 23: Volume necessário de zeólita estimada para operação com ciclo de adsorção de 12 h caso a caso. 100
Tabela 24: Inventário Adsorção Caso 1. 101
Tabela 25: Resultado Corrente de Saida do Leito de Adsorção, Caso 1. 101
Tabela 26: Inventário após dessorção, caso 1..... 105
Tabela 27: Inventário Adsorção Caso 2. 106

Tabela 28: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 1. 106
Tabela 29: Inventário após dessorção, caso 2. 110
Tabela 30: Inventário Adsorção Caso 3. Fonte: Adsim. 112
Tabela 31: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 3. 112
Tabela 32: Inventário após dessorção, caso 3. 116
Tabela 33: Inventário Adsorção Caso 4. 117
Tabela 34: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 4. 117
Tabela 35: Inventário após dessorção, caso 4. 121
Tabela 36: Inventário Adsorção Caso 5. 123
Tabela 37: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 5. 123
Tabela 38: Inventário após dessorção, caso 5. Fonte: Adsim. 127
Tabela 39: Inventário Adsorção Caso 6. 128
Tabela 40: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 6. 128
Tabela 41: Inventário após dessorção, caso 6. 132
Tabela 42: Inventário Adsorção Caso 7. 134
Tabela 43: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 8. 134
Tabela 44: Inventário após dessorção, caso 7. 138
Tabela 45: Inventário Adsorção Caso 8. 139
Tabela 46: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 8. 139
Tabela 47: Inventário após dessorção, caso 8. 144
Tabela 48: Inventário Adsorção Caso 9. 145
Tabela 49: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 9. 145
Tabela 50: Inventário após dessorção, caso 9. 149
Tabela 51: Inventário Adsorção Caso 10. 150
Tabela 52: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 10. 150
Tabela 53: Inventário após dessorção, caso 10. 154
Tabela 54: Inventário Adsorção Caso 11. 156
Tabela 55: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 11. 156
Tabela 56: Inventário após dessorção, caso 11. 160
Tabela 57: Inventário Adsorção Caso 12. 161
Tabela 58: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 12. 161
Tabela 59: Inventário após dessorção, caso 12. 165
Tabela 60: Resumo Resultados Simulação Adsorção, caso 1 ao 12. 167
Tabela 61: Resumo resultados da simulação de regeneração do leito, caso 1 ao 12. 168

1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO:

O gás natural contém muitos contaminantes, dos quais a impureza indesejável mais comum é a água. A maior parte do gás natural está próximo da saturação da água à temperatura e pressão de produção. Portanto, a etapa de desidratação de gás natural, é um componente crítico do processo de condicionamento de gás natural. A remoção de água da corrente de gás reduz o potencial de corrosão, formação de hidratos e congelamento no interior da *pipeline*. A água também deve ser removida para atender exigências de especificação de ponto de orvalho de água (WDP, *Water Dew Point*) requeridas em contratos de venda de gás natural. Assim, a desidratação do gás natural é uma etapa obrigatória. (Gandhidasan P. 2001).

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 impõem 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. Além disso, a PETROBRAS tem o compromisso ambiental de não queimar gás *offshore* para descarte, o que significa que grandes vazões de GN terão de ser produzidas, beneficiadas e transportadas aos centros de consumo e/ou reinjetadas nos poços de petróleo.

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 a novas tecnologias para o processamento primário de petróleo e gás natural (FORMIGLI 2008). Tais grandes profundidades de 2000m ou mais, significam que os dutos estarão expostos a altas pressões externas de 200 bar ou mais, e principalmente baixas temperaturas externas (entre 2 a 5^{o}C) características das profundidades além do talude continental do Brasil. Levando-se em consideração que o transporte de Gás Natural-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 CH_4 e outros hidrocarbonetos leves (C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, iC_4H_{10}, além de CO_2 e H_2S), 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 (Campbell 1994). Específicamente pode ser citado o campo de Libra que se encontra a 7000 m de profundidade, onde o conteúdo de gás é alto e seguindo a mesma linha o conteúdo de CO2.

O processo denominado Temperature Swing Adsorption (TSA) é largamente usado em processos de separação de gases, o qual consiste na passagem de uma mistura gasosa sob pressão, por um leito poroso preenchido com um adsorvente de alta superfície especifica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Este processo opera entre uma série de sequências cíclicas de basicamente duas condições diferentes: a temperatura de adsorção e a temperatura de dessorção, sendo sempre a temperatura de adsorção menor (ou muito menor) que a temperatura de dessorção. A adsorção como um processo de baixo consumo energético se tem convertido numa opção atrativa nos últimos anos.

As habilidades dos sólidos porosos em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor foram reconhecidas no século XVIII, mas a aplicação dessa propriedade para a separação e purificação de correntes de processos industriais, em larga escala, tem sido utilizada apenas nas últimas décadas (FLANIGEN 1978). O sólido adsorvente comumente usado nos processos industriais para a desidratação de GN, por meio de peneiras moleculares é a Zeólita 4A.

O projeto preciso dos processos TSA é uma tarefa difícil, já que muitos parâmetros operacionais afetam este processo de separação e, além disso, os experimentos em escala piloto são muito dispendiosos. Estas razões levaram ao interesse da utilização de simuladores comerciais que incorporam um módulo de adsorção, o que pode ser uma ferramenta útil para auxiliar na otimização de um projeto e na avaliação inicial de um processo TSA. Um dos pacotes computacionais mais abrangentes é ADSIM de AspenTech, que é capaz de simular e projetar processos de adsorção para separação e purificação comercial de gases e líquidos.

2 OBJETIVOS

O objetivo primal deste trabalho é modelar a dinâmica de um ciclo TSA completo – adsorção e dessorção – para a desidratação de gás natural com peneira molecular zeólita 4ª, mediante simulação no software comercial *Aspen Adsorption*, após calibração de isotermas de adsorção com dados da literatura envolvendo espécies H2O, CO2 e CH4 contactando zeólita 4A.

Como objetivo secundário, pretende-se estudar os impactos do comportamento de fase de gás natural rico em CO2 na desidratação com peneira molecular. Neste sentido, estudam-se impactos operacionais do crescimento do alto teor de CO2 na corrente de gás, sob a ótica do processo de adsorção e dessorção tomando como base o cenário do Campo de Libra, onde prevê-se que o teor de CO2 seja crescente ao longo da vida do campo e acima de 40% mol. Sendo assim, será analisado o impacto do alto teor de CO2 no *path T x P* do processo de **adsorção** para desidratação de gás natural rico em CO2, especificamente focando-se na possibilidade de condensação de CO2, já que este existe como líquido acima de 25^{o}C em pressões acima de 60 bar. A Figura 1 traz o diagrama de fase de CO2 puro com tais dados.

Por fim, os aspectos explorados nos dois objetivos acima são combinados visando a formular-se um projeto operacionalmente viável para a desidratação de gás natural rico em CO2 em unidades de desidratação contendo 03 torres de peneira molecular executando bateladas de 12h em regime TSA. Para isto, o cenário de simulação em *Aspen Adsorption* será expandido em escala (*scaling-up*), de modo a enquadrar a condição de operação de desidratação para vazão de gás compatível com uma plataforma *FPSO* do Pré-Sal.

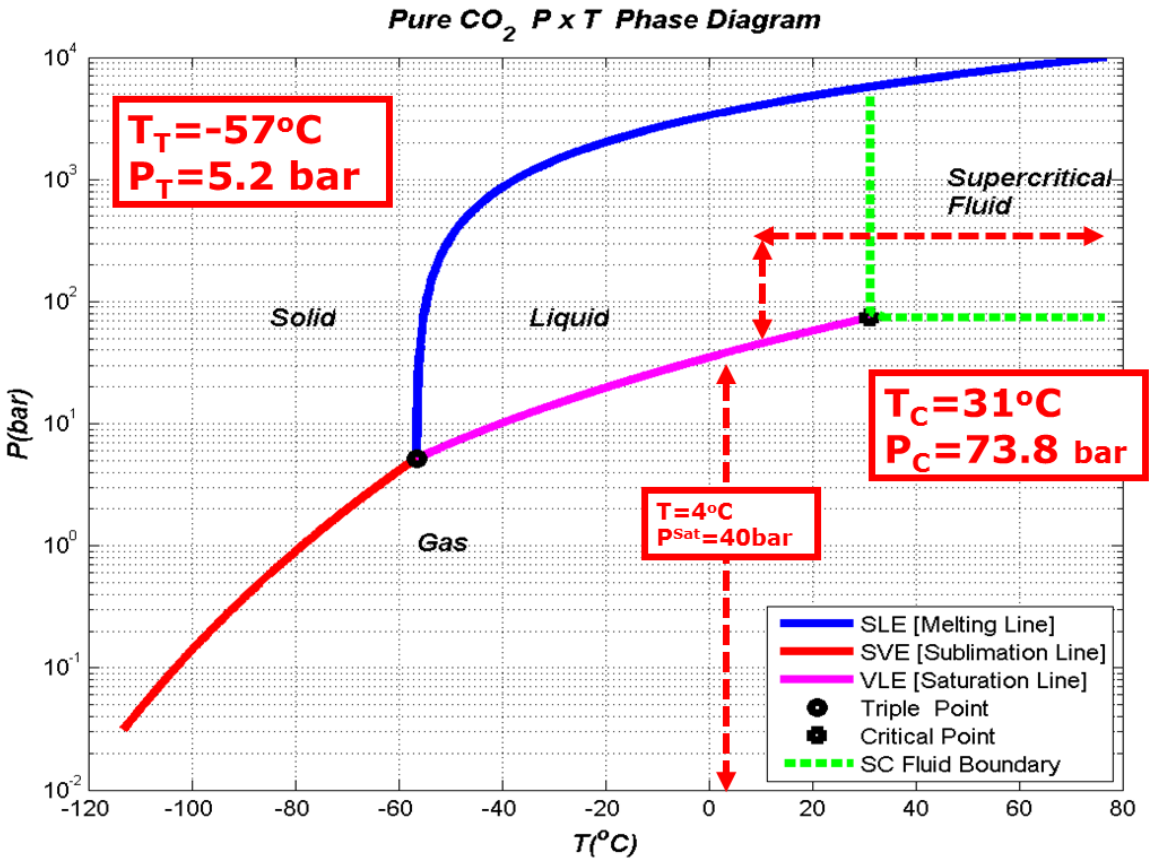

Figura 1: Diagrama de Fase de CO2 Puro: Locus de Equilíbrio Líquido-Vapor na Curva Lilás. [Ponto Crítico 31ºC, 73.8bar; Ponto Triplo -57ºC, 5.2bar].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Campo de Libra e Teor de CO2

O campo de petróleo e gás de Libra oferece uma grande perspectiva de petróleo em águas ultraprofundas, situado na Bacia de Santos, a cerca de 230 km ao largo da costa do Rio de Janeiro, Brasil, norte de Tupi. O óleo encontra-se sob 2.000 metros de lâmina d'água e outros 5.000 metros sob a areia, rocha e camada de sal. De acordo com relatório da consultoria Gaffney, Cline & Associates, as reservas do campo são de 3,7 a 15 bilhões de barris (590 - 2380 milhões de m3) com a estimativa mais provável de 7,9 bilhões de barris (1,26 bilhões de m3).

O campo foi descoberto em 2010, sendo a Petrobras a principal exploradora. Os direitos de produção foram premiados em 2013 a um consórcio liderado pela Petrobras e se encontra em fase exploratória. O consórcio já conta com uma FPSO (navio de produção, armazenamento e transferência de petróleo) com capacidade de 50 mil barris por dia (bbl/dia) de óleo e 4 milhões de m3/dia de gás para realizar testes de longa duração na área. Encontra-se em fase de construção um FPSO destinado ao projeto piloto de produção, com capacidade para 180 mil bbl/dia de óleo e 12 milhões m3/dia de gás. Os principais investimentos são esperados entre 2018-2019 (Petrobras SA 2015). O consórcio de Libra é formado pela Petrobras (Operadora, 40%), Shell (20%), Total (20%), CNPC (10%), CNOOC (10%) e pela PPSA (gerente de contrato).

Em função da grande quantidade de Gás Natural- GN no campo de Libra, a Petrobras tem expectativa de reinjetar o gás produzido inicialmente, devido ao alto teor de CO2 associado, pois não há, no momento, tecnologia disponível e aprovada no mercado para remoção de tais quantidades (acima de 35% de CO2). (Abegas 2015). A solução utilizada nos FPSOs atualmente pela Petrobras, baseada em membranas, poderia ter dificuldades em Libra, onde estima-se, que o teor de gás carbônico possa variar entre 45% e 90%. Tal variação exigiria que a plataforma já viesse equipada com uma quantidade de membranas capaz de separar teores mais elevados de CO2, os quais só se revelariam após anos de reinjeção.

Além disso, em situações de grande vazão de gás com alto nível de CO2, as membranas permitiriam a passagem de metano (CH4), demandando compressores mais potentes para reinjetar os gases no poço. Ou seja, equipamentos mais complexos, maiores, que ocupariam maior espaço no *topside*. O metano expande a corrente de CO2, deixando a mesma menos densa e mais volumosa, aumento os custos de compressão.

Estima-se que o bloco de Libra tenha volume recuperável de gás entre 314 bilhões de m³ e 470 bilhões de m³ que, ao final da campanha, podem gerar de 282 a 423 bilhões de m^3 de CO2. Este grande volume de gás rico em CO2 ainda é um fator sem solução: ele não pode ser queimado, por questões ambientais e pode ter grande impacto em operações de separação subsequentes, como é o caso da secagem do gás. A Petrobras projeta instalar vários FPSOs na área. Com início de operação previsto para 2020, a primeira unidade teria capacidade para produzir 180 mil b/d de óleo e 12 milhões de m³/dia de gás natural. (Brasil Energia 2015)

3.2- Gás Natural

Gás Natural (GN) é o combustível fóssil de grande eficiencia energética oferecendo importantes vantagens quando utilizado em substituição ao petróleo ou carvão**.** (Mokhatab S. 2015).

Embora o uso primário de gás natural seja como combustível, este é também um fonte de hidrocarbonetos como matéria prima na industria petroquímica e uma possível fonte de enxofre elementar. É esperado o crescimento de sua popularidade como fonte de energia futuramente, pois o GN pode ter importante papel em dois objetivos energétios do século XXI: provendo suprimento de energia sustentável e serviços necessários para o desenvolvimeno social e econômico, e reduzindo impactos adversos sob o clima global e meio ambiente em geral (Mokhatab S. 2015).

O gás natural é, como o próprio nome indica, uma mistura em estado gasoso nas condições ambientes de temperatura e pressão. Por seu estado gasoso e suas características físico–químicas naturais, qualquer processamento físico do mesmo, seja compressão, expansão, evaporação, variação de temperatura, liquefação ou transporte exigirá um tratamento termodinâmico adequado.

Apresentamos a seguir as características do gás natural que permitem a compreensão sob o enfoque da sua condição de substância no estado gasoso. (Gas NET s.d.)

3.2.1- Composição do Gás

A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem.

O gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, tal qual o petróleo, sendo considerável o número de reservatórios que

contêm gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado. (Gas NET s.d.)

3.2.2- Composição do Gás Natural Bruto

Gás Natural – GN, é uma mistura complexa de constituintes hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos e existente como um gás sob condições atmosféricas. Virtualmente milhares de diferentes componentes podem estar presentes no gás natural em diversas quantidades. Até mesmo dois poços produtores de um mesmo reservatório podem produzir gases de diferentes composições quando o reservatório estiver em final de campanha ("empobrecido"). (Mokhatab S. 2015).

Os processos naturais de formação do gás natural são a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias; a degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão elevadas ou da alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos.

Embora o gás natural seja primariamente e majoritariamente formado por metano (CH4), também pode incluir quantidades significantes de etano (C2H6), propano (C3H8), butano (C4H10), pentano (C5H12), assim como traços de hexano (C6H14) e hidrocarbonetos pesados. GN também contém frequentemente nitrogênio (N2), dióxido de carbono (CO2), sulfeto de hidrogênio (H2S) e outros componentes sulforosos, tais como mercaptanas (R-SH), sulfeto de carbonila (COS), e dissulfeto de carbono (CS2). Traços de argônio, hidrogênio e hélio também podem estar presentes. Traços de substâncias metálicas são conhecidas por existirem no gás natural, incluindo arsênio, selênio, mercúrio e urânio. (Mokhatab S. 2015).

Além dos hidrocarbonetos e demais substâncias citadas, fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, Água (H_2O), Ácido Clorídrico (HCl), Metanol e impurezas mecânicas. A presença e a proporção destes elementos dependem, fundamentalmente, da localização do reservatório - se em terra ou no mar; sua condição de associado ou não; do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou; da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório, etc. (Gas NET s.d.)

Como exemplo de diversidade e variabilidade da composição do Gás Natural Bruto, bem como acerca da predominância do gás Metano, segue a Tabela 1

Tabela 1: Composição típica Gás Natural Bruto em estados brasileiros Fonte: GasNET

Origem	Composição em % volume						Densidade	Poder Calorifico Superior (MJ/Nm3)
Estado	Metano (CH4)	Etano (C2H6)	Propano (C3H8)	C4+	CO2	N2		
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11,0	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espirito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

3.2.3- Composição do Gás Natural Comercial

A composição comercial do gás natural é variada e depende da composição do gás natural bruto; do mercado atendido; do uso final e do produto gás que se deseja. Apesar desta variabilidade da composição, constata-se que são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do gás natural; o seu teor de enxofre total; o teor de gás sulfídrico; o teor de gás carbônico; o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água (WDP), o ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDP – *Hydrocarbons Dew Point*) e o poder calorífico. (Gas NET s.d.)

Apresentamos a seguir as normas para a especificação do Gás Natural comercializado no Brasil, de origem interna e externa, igualmente aplicáveis às fases de produção, de transporte e de distribuição desse produto, determinadas pela Agência Nacional do Petróleo – ANP na Portaria N.º 41, de 15 de Abril de 1998. O Gás Natural deverá atender a especificações apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Especificação do Gás Natural no Brasil. Fonte: ANP 001/98

Caracteristicas [1]	Unidades	Grupos			Metodos de Ensaio
		B (Baixo)	M (médio)	A (alto)	
Poder Calorífico Superior (PCS)	Kcal/m3	8000 a 9000	8800 a 10000	10000 a 12500	ASTM D3588
Densidade Relativa ao Ar		0,54 a 0,60	0,55 a 069	0,66 a 0,82	ASTM D3588
Teor Máximo de Enxofre (H2S e enxofre mecaptídico)	mg/m3	20	20	20	ASTM D 5504 ou ISO326-3
Teor Máximo de Dioxido de Carbono (CO2)(2)	mg/m3	80	80	80	ASTM D 5504 ou ISO6326-3
Teor Máximo de Inertes [3]	% volume	2	2	2	ASTM D 5504 ou ISO6326-3
Teor Máximo de Oxigênio (O2)	% volume	4	4	4	ASTM D 1945 ou ISO 6974
Ponto de Orvalho Máximo da Água à 1 atm[4]	% volume	0,5	0,5	0,5	ASTM D 1945 ou ISO 6974

Observações.:

(1) - Limites especificados são valores referidos a 20ºC a 101,33 kPa (1 atm), exceto onde indicado.

(2) - Para as Regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 3,5.

(3) - Para as Regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 6,0.

(4) - Para as Regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de - 39.

Além de obedecer aos índices da Tabela 2, o produto deve estar sempre livre de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, glicóis, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos que possam interferir na operação dos sistemas de transporte e distribuição e na utilização pelos consumidores.

O gás natural pode ser transportado sem odorização, exceto quando requerido por normas de segurança aplicáveis, porém, é obrigatória a presença de odorante na distribuição.

A determinação das características do produto far-se-á mediante o emprego de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e da International Organization for Standardization (ISO), segundo os Métodos de Ensaio listados a seguir:

- ASTM D 1945 - Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chomatography;
- ASTM D 3588 Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density (Specific Gravity) of Gaseous Fuels;
- ASTM D 5454 - Standard Test Method Water Vapor Content of Gaseous Fuels Using Electronic Moisture Analyzers;
- ASTM D 5504 - Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chomatography and Chemiluminescence;
- ISO 6326 - Natural Gas - Determination of Sulfur Compounds, Parts 1 to 5;
- ISO 6974 - Natural Gas - Determination of Hydrogen, Inert Gases and Hydrocarbons up to C8 - Gas Chomatography Method; [GasNet]

Para adquirir as características comerciais desejadas o gás natural bruto passa por tratamento em uma Unidade de Processamento de Gás Natural – UPGN, que efetua a retirada de impurezas e a separação dos hidrocarbonetos pesados.

3.2.4- Produção e Importação de Gás Natural

Em dez anos, as reservas brasileiras de gás natural comprovadas e possíveis de serem exploradas quase duplicaram, atingindo 459.187 milhões de metros cúbicos (m^3). Hoje, essa fonte representa 11,5% da matriz energética do país. A produção diária de gás natural no Brasil nos últimos 10 anos (2004/2014) apresentou um crescimento de 80,2%, passando de uma média diária de 48,5 milhões de m^3 em 2005 para 87,4 milhões de m^3 em 2014. O incremento na produção ocorreu principalmente devido ao aumento da produção no mar, que registrou uma elevação de 126,5% nesse período. Em terra, a produção média diária apresentou uma elevação de 15,4%, conforme apresentado na Figura 2.

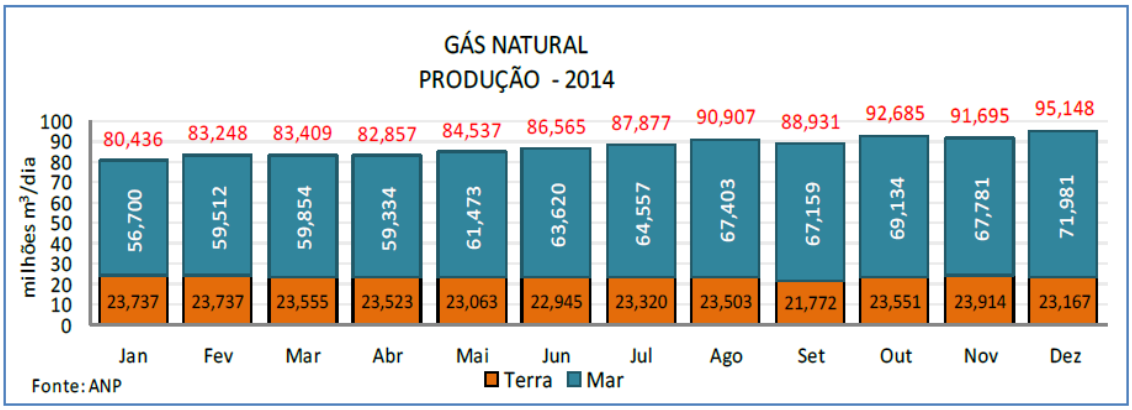

Figura 2: Evolução da Produção de Gás Natural no Brasil de 2005 a 2014. Fonte: (MME 2014)

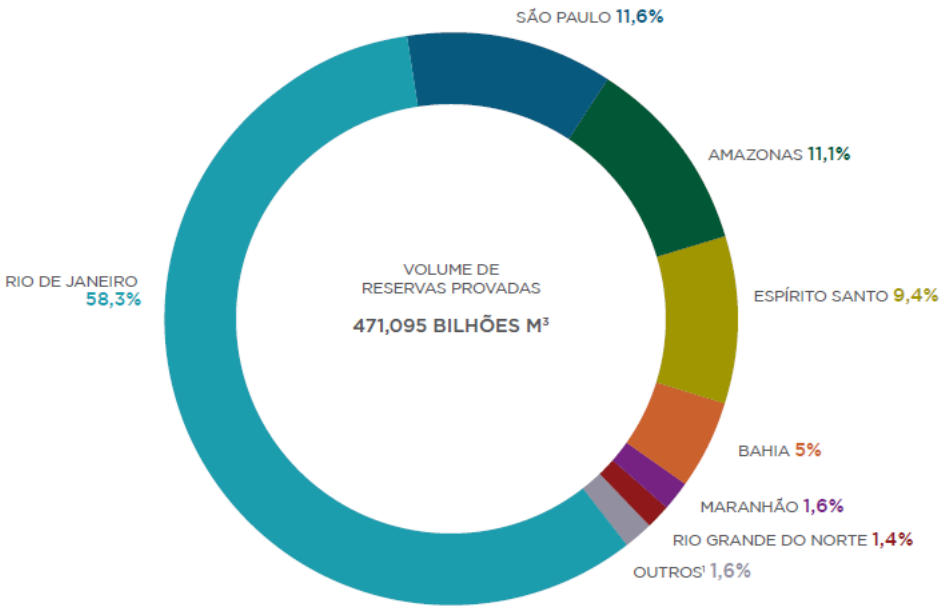

Figura 3: Distribuição das Reservas de Gás Natural Segundo Federação. Fonte: (ANP 2015)

Na Figura 3, se evidencia a predominância de 58% do Estado do Rio de Janeiro em produção de gás natural.

Nos últimos dez anos as importações de gás natural (2005-14) cresceram 78%, passando de uma média diária de 26,8 milhões de m³ em 2005 para 47,7 milhões de m³ em 2014. Essa elevação foi motivada, principalmente, pelo consumo para geração de energia elétrica por meio das usinas termelétricas a gás. O gás natural importado representava, em 2005, 50,8% da produção

nacional, sendo que em 2014 essas importações representaram 54,5%, mesmo com o crescimento da produção nacional nesse período, que foi de 87,9%.

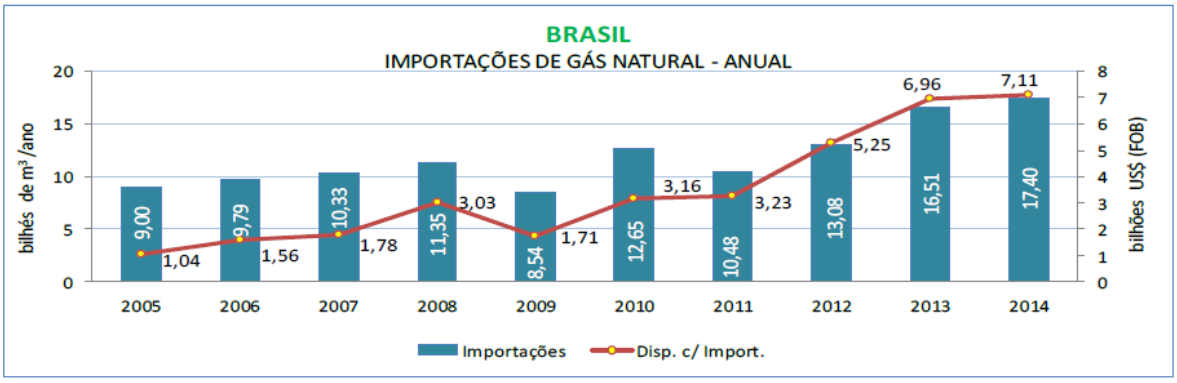

Figura 4: Importação de gás natural nos últimos 10 anos. Fonte: (MME 2014)

Em 2014, as importações de gás natural totalizaram 17,4 bilhões de m³, com uma média diária de 47,5 milhões de m³. No mês de julho, ocorreu a maior média diária de importação, quando foi registrado o volume diário de 65,8 milhões de m³. O dispêndio com as importações desse energético nos últimos 10 anos passou de US$ 1 bilhão no ano de 2005, para US$ 7,1 bilhões no ano de 2014, representando um aumento de 710% no período, como evidenciado na Figura 4.

O dispêndio total com essas importações de gás natural, no ano de 2014, somou US$ 7,1 bilhões (U$ FOB), sendo 2,1% maior que o registrado no ano de 2013. Como mencionado anteriormente, a elevação das importações de gás natural nesse período deveu-se, basicamente, ao maior despacho de usinas termelétricas. O gás natural importado em 2014 foi fornecido pela Bolívia pelo gasoduto GASBOL (63,4%) e por Trinidad Tobago do tipo Gás Natural Liquefeito (GNL) (38,5%), como evidenciado na Figura 5.

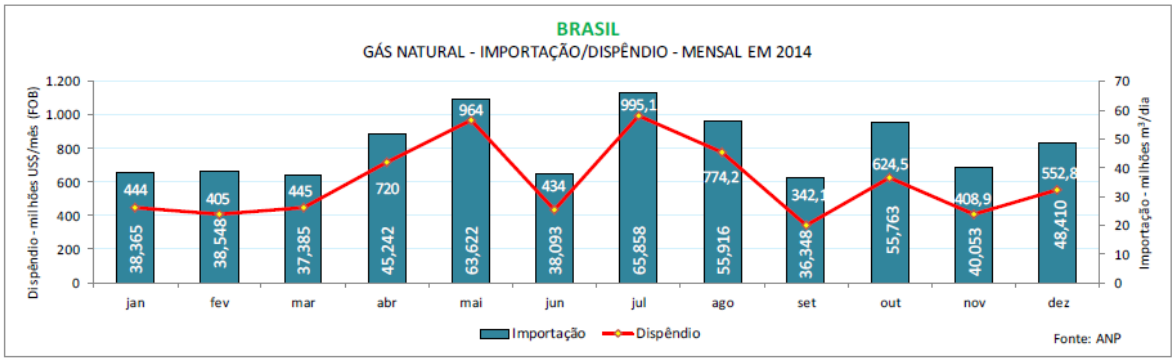

Figura 5: Gás natural - importação/dispêndio - 2014. Fonte: (MME 2014)

3.3 - Adsorção Gás-Sólido

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 (ou mistura de substâncias) que é adsorvida e adsorvente o sólido que adsorve. O fenômeno inverso da adsorção é chamado: dessorção. Há distinção entre a adsorção e a absorção. Na absorção há 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).

3.4- Formação de Hidratos

Uma vez o que o gás foi separado da corrente líquida, geralmente requer adicional processamento. De qualquer forma, o gás processado no campo deve ter sua pressão regulada antes da venda. O operador instala um regulador para reduzir pressão ou compressor para pressurizar, se necessário. (PETEX 2011)

Geralmente, o gás contém uma quantidade substancial de vapor d'água. Se este vapor d'água for resfriado abaixo de certa temperatura, hidratos podem se formar. Um hidrato é um sólido

cristalino formado por hidrocarbonetos e água em uma pressão e temperaturas específicas. É geralmente comparado à “neve suja” (Figura 6).

Figura 6: Plug de Hidrato retirado de um duto de produção. Fonte: (PETEX 2011)

Para gás natural, na pressão que normalmente é produzido, a temperatura da formação de hidratos se encontra acima do ponto de congelamento da água. Quando o gás vem da cabeça de poço (*wellhead*) está em temperatura alta o suficiente para que hidratos não se formem. Porém, em seu percurso, o gás sofre compressão, expansão e resfriamento diversos, fazendo com que, em consequência, possa atingir uma temperatura abaixo da temperatura de formação de hidrato naquela pressão, de modo que cristais começam a se formar. Hidratos podem entupir linhas e equipamentos bloqueando o fluxo de gás, aumentando a pressão a montante e causando outros problemas de segurança operacional. [PETEX, 2011]

Métodos de prevenção da formação de hidratos utilizados em campos de petróleo são:

- Aquecimento do gás: desta forma, o mesmo não corre o risco na zona de formação de hidrato, utilizando-se um aquecedor indireto;
- Injeção de químicos anticongelamento (anti-hidrato): visam a abaixar a temperatura de formação de hidrato. Os anti-hidratos mais comuns são metanol e glicol;
- Desidratação do gás: visa a remover a água contida no gás.

3.5- Processo de Desidratação de Gás Natural

Além da formação de hidratos, a água acelera o processo de corrosão em *pipelines* e equipamentos. Assim como, também reduz o poder calorífico do gás. O gás natural comercializável é qualificado através de seu poder calorífico, ou BTUs (*British Thermal Units*) do gás. Isto significa que qualquer redução no valor poder calorífico do gás pode reduzir seu potencial de comercialização.

Para prevenir problemas operacionais e enquadrar o gás nas especificações vigentes de comercialização, se for o caso, a água presente no gás deve ser removida via um processo chamado desidratação.

Dois métodos de desidratação são usualmente utilizados: Absorção e Adsorção. Em Absorção, o gás é borbulhado através de uma torre de contato cheia com um liquido dessecante, um glicol, o qual absorve a água presente no gás. Já em Adsorção, a corrente de gás contendo água flui através de uma torre contendo sólidos dessecantes. A água adere aos sólidos dessecantes e o gás desidratado flui pela saída da torre.

3.5.1 Desidratação por Absorção:

O vapor de água pode ser removido a partir do gás natural, fazendo contactar o gás em contra-corrente com certos líquidos que têm afinidade com a água como os glicóis. Esta operação é chamada de absorção. Há um grande número de líquidos que podem ser utilizados para absorver a água , a partir de gases naturais, tais como: soluções de cloreto de cálcio e cloreto de lítio, e glicóis.

Os glicóis provaram ser os dessecantes líquidos mais eficazes, uma vez que possuem alta higroscopicidade, baixa pressão de vapor, pontos de ebulição alto e baixa solubilidade no gás natural. Os quatro tipos de glicol que têm sido utilizados com sucesso para desidratar o gás natural são: etilenoglicol (EG), dietilenoglicol (DEG), trietilenoglicol (TEG), e tetraetilenoglicol (T4EG). O TEG ganhou aceitação, quase universal, como o mais rentável dos glicóis, devido ao ponto de orvalho, custo operacional e confiabilidade da operação. No entanto, existem vários problemas de funcionamento com desidratador à base de glicol. Suspensões como sujeira, incrustação e óxido de ferro podem contaminar as soluções de glicol. Além disso, superaquecimento das soluções pode produzir subprodutos indesejáveis. Por fim, em casos de

gás natural com alto teor de CO2 (acima de 40%), poderá haver condensação do CO2 na fase de glicol.

O processo de glicol é considerado um processo comum no campo da indústria de gás. O processo de desidratação é constituído por várias unidades de operação, por exemplo, torre de contato, torre regeneradora e trocador de calor. A Figura 7 mostra um processo de desidratação de gás típico. Durante o processo, o glicol entra na coluna de absorção pelo topo e é recolhido na parte inferior da coluna, sendo diretamente enviado à coluna regeneradora. O Gás úmido, tratado com um *scrubber* para retirada de líquido livre, entra na coluna de absorção pela parte inferior, em contracorrente com a corrente de glicol. O glicol absorve a água contida no gás, sendo então, enviado à coluna regeneradora, após passagem por uma coluna de *flash*. Desta maneira, após regenerado o solvente pobre, o glicol retorna à coluna de contato. (R. Abdulrahman 2013)

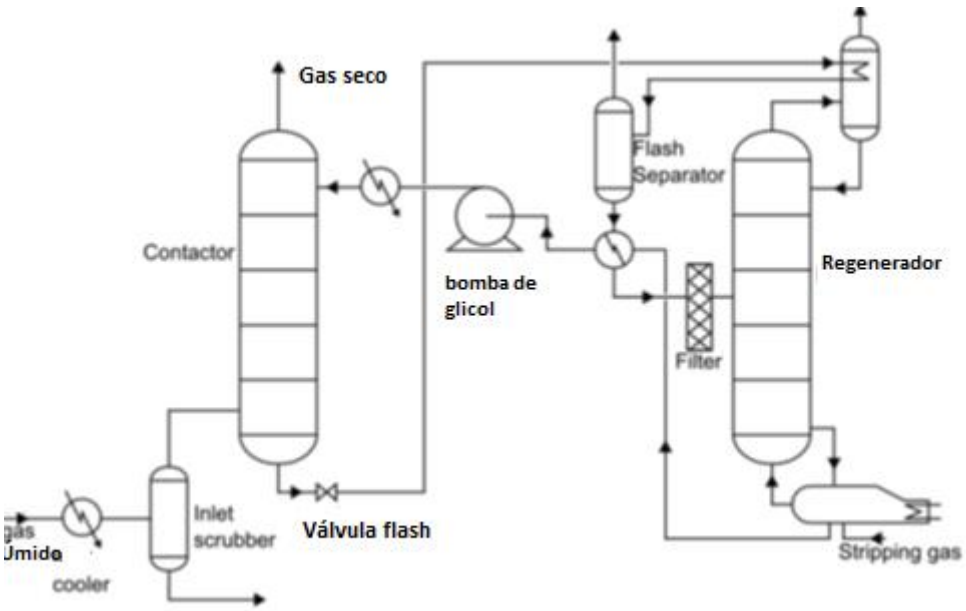

Figura 7: Processo de Desidratação por Absorção Típico. Fonte: Adaptado de (R. Abdulrahman 2013)

3.5.2 Desidratação por Adsorção

Adsorção descreve qualquer processo onde moléculas de gás são mantidas na superfície do sólido por forças de superfície. Os adsorventes podem ser divididos em duas classes – aqueles que concentram suas atividades na superfície e os que são reativos quimicamente. O último grupo encontra aplicação limitada no processamento de gás natural e não será discutido. O processo de adsorção requer o uso de um material adsorvente que deve atender as seguintes características:

- Grande área superficial, para alta capacidade;
- Ter “atividade” para o componente que será removido;
- Alta taxa de transferência de massa;
- Facilmente e economicamente regenerável;
- Boa capacidade de retenção com o tempo;
- Baixa resistência ao fluxo de gás;
- Alta resistência mecânica;
- Razoavelmente barato, não corrosivo, não tóxico, quimicamente inerte e possuir alta densidade;
- Não é desejável que mude de volume durante a adsorção e dessorção e, deve permanecer resistente quando molhado.

Qualquer adsorvente comercial terá uma área superficial total entre 500 – 800 m2 por grama. 1 g deste material cabe facilmente na palma da mão. A área superficial externa é praticamente negligenciável.

A Figura 8 mostra um simples sistema de desidratação por adsorção.

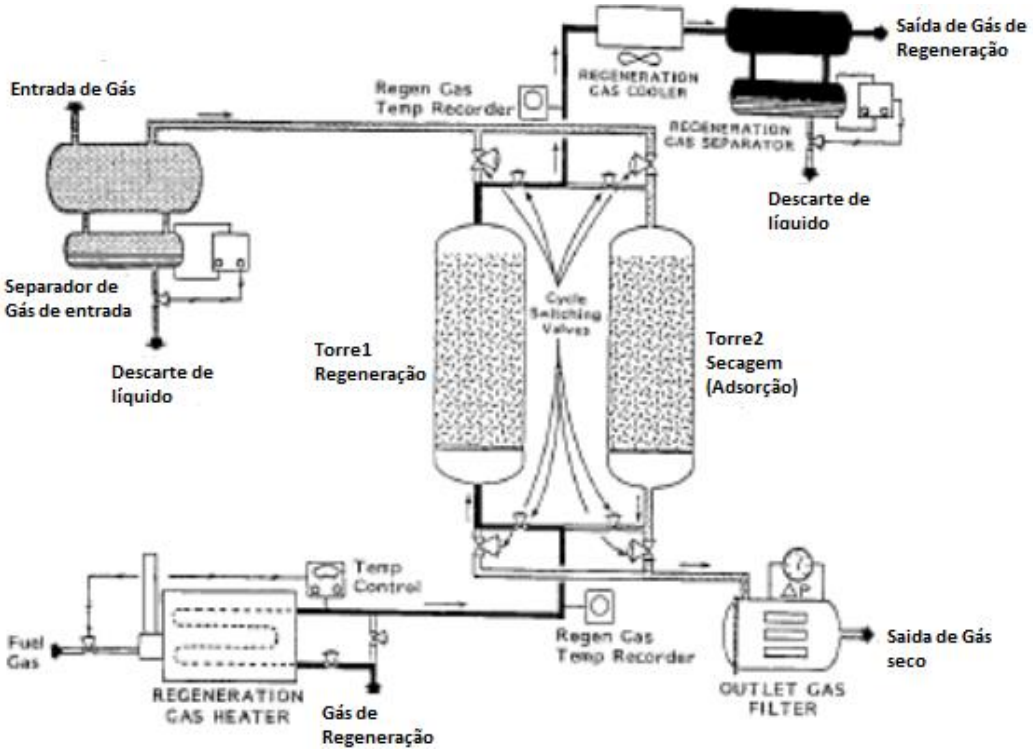

Figura 8: Unidade Básica de Desidratação por adsorvente solido com 2 leitos. Fonte: Adaptado de Campbell, 1994.

O processo na Figura 8, consiste em duas torres contendo dessecante. Uma está em estágio de secagem e a segunda em estágio de regeneração. Durante a regeneração todos os materiais adsorvidos são dessorvidos por calor para preparar a torre para o próximo estágio do ciclo.

O ciclo de regeneração consiste em duas partes- aquecimento e resfriamento. Durante o passo de aquecimento, o gás de regeneração é aquecido a 200-315°C. A temperatura depende do material dessecante usado e da característica da substancia adsorvida.

O gás de regeneração contorna o aquecedor e resfria o leito, uma vez que o leito tenha sido aquecido ao nível desejado. Este resfriamento, normalmente, cessa quando o leito está a 10-15°C acima da temperatura da corrente de gás de entrada.

O gás de regeneração que deixa a torre é resfriado, a fim de condensar os materiais adsorvidos. Depois que os mesmos são separados, geralmente, retorna para a entrada de gás principal. Este gás de regeneração participará de 5-15% do total da corrente de entrada, sendo 10% uma boa média. Na desidratação de gás, o fluxo normalmente é de cima para baixo pela alta velocidade nesta direção. De baixo para cima, se prefere realizar a regeneração mesmo que isto requeira válvulas. Como a maioria das contaminações de leito ocorrem no topo, na regeneração de baixo para cima o fluxo produzido da parte de baixo do leito ajuda a remover os contaminantes do topo. A etapa de resfriamento é opcional. O resfriamento de baixo para cima poupa o *switch* de duas válvulas por torre, mas requer gás seco. O resfriamento de cima para baixo (mesma direção da adsorção) é preferido, se o gás de resfriamento contiver água. (Campbell 1994)

Existem três fontes básicas de gás de regeneração em processos de desidratação de gás:

- Gás de entrada: envolve algum grau de ressaturação do leito durante a etapa de resfriamento, o que limita o ponto de orvalho WDP a ser atingido;
- Um ciclo fechado separando o gás da corrente sendo desidratada: requer um sistema de dutos e um compressor, não usado com frequência;
- Gás seco, como utilidade da unidade: é o método mais eficiente, porém o mais custoso.

A maioria das grandes plantas de desidratação de gás natural por dessecantes contém mais de duas torres para otimizar o custo. Uma variável de projeto é o número de torres.

A Figura 9, é um gráfico tempo versus temperatura, do tipo obtidos em plantas de gás. Este gráfico, em específico, refere-se a uma planta de gás de dois leitos apresentado na Figura 8, quando utilizado um ciclo de 8 horas.

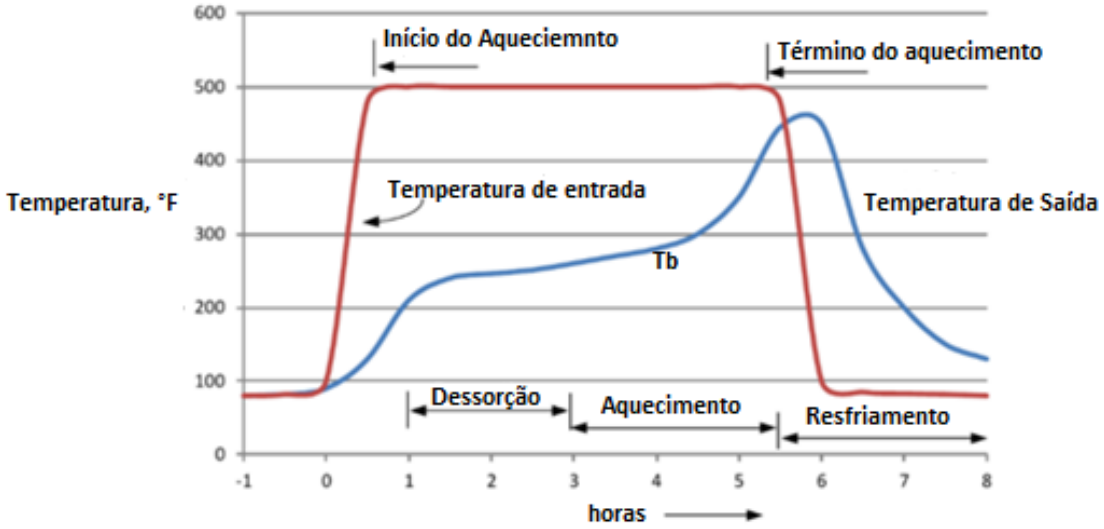

Figura 9: Curva de temperatura típica para uma planta de adsorção operando cilco de regeneração. Fonte: (Mokhatab S. 2015)

Em um clico de regeneração, de imediato, o gás entrante perde calor para aquecer o conteúdo da coluna (mais a coluna em si). Em cerca de 120°C [248°F], a água começará a vaporizar e a curva se torna um platô, enquanto a maior quantidade do calor provido vai para o processo de vaporização. É geralmente consideração no *design* que toda a água será dessorvida em uma temperatura média de 125°C (257°F), o que é chamado de ponto Tb na Figura 9.

Seguindo a dessorção, a temperatura de saída (*outlet temperature*) começa a aumentar mais uma vez. O processo de aquecimento é terminado quando a desejada temperatura de saída do gás é atingida. Em plantas mais simples, o aquecedor é contornado e o gás de resfriamento entra no leito para prepará-lo para troca para o serviço de regeneração. No esquema aqui mostrado, Figura 8, o gás usado está próximo à saturação. Pré-saturação do leito com água irá ocorrer enquanto o leito resfriar. O resfriamento deve ser terminado a 50-55°C para minimizar este problema. Em plantas mais complexas, o gás seco de saída ou outra fonte externa de gás é usada para o resfriamento para minimizar pré-saturação. (Campbell 1994)

Quando usados ciclos de mais de 4 horas, boa regeneração usualmente pode ser obtida com um máximo de temperatura de gás de saída de 250-300°C para peneiras moleculares e 180-205°C para sílica gel. É necessário o aquecimento final, que deve ocorrer acima da temperatura de vaporização da água, a fim de remover possíveis hidrocarbonetos pesados e contaminantes que não vaporizam a baixas temperaturas.

3.6 Materiais Adsorventes

Os materiais adsorventes, mais usados, comumente, para tratamento de correntes, podem ser divididos em categorias gerais:

- Bauxita – Mineral de ocorrência natural composto primariamente de Al2O3;
- Alumina – Al2O3 puro, versão manufaturada de bauxita;
- Gels - composto em sua maioria de SiO2 ou alumina gel; manufaturada por reação química;
- Peneira Molecular (Molecular Sieve-MS) – Alumino-silicato Cálcio-Sódio (Zeólita);
- Carbono (Carvão vegetal) – produto de carbono tratado e ativado para desenvolver capacidade adsortiva.

Todos, com exceção do carbono, podem ser utilizados em processos de desidratação de gás natural. Os quatro primeiros estão listados por ordem decrescente de custo. Como já esperado, as características do material justificam seu custo, a capacidade de adsorção e de seletividade fazem crescer o custo, embora não seja este um aumento proporcional.

A escolha do adsorvente é, primariamente, uma questão econômica. As aluminas são menos custosas, porém requerem maiores torres para atingir um dado *loading* de água, o que aumenta muito o custo de projeto. Peneiras Moleculares são mais versáteis, porém muitas vezes mais caras que o gel ou aluminas relativamente à sua capacidade de adsorção. De fato, as MS são justificáveis por fatores como: alta temperatura de entrada do gás, gases ácidos, WDP na saída, que são mais baixos comparativamente ao uso de outros adsorventes, havendo também maior seletividade na separação (menor retenção de hidrocarbonetos como CH4).

3.6.1 Propriedades dos dessecantes

A capacidade potencial por unidade de volume é um produto da densidade vezes a área disponível para adsorção. A abertura do poro na superfície do dessecante deve ser grande o suficiente para admitir que moléculas sendo adsorvidas penetrem no interior da partícula onde a maioria de sua área existe. Nos poros internos existem capilares de diâmetro mostrado na Tabela 3, abaixo. Em peneiras moleculares poros internos são cavidades cristalinas maiores que as aberturas na superfície.

Na Tabela 3 são mostrados os diâmetros nominais de moléculas comuns envolvidas em sistemas de adsorção de água e hidrocarbonetos. Isto é chamado de diâmetro nominal, pois moléculas

não são esferas e sua habilidade de entrar em um dado tamanho de poro, depende da direção de aproximação. Também são flexíveis e podem se ajustar ao tamanho do poro em certo grau. Dessecantes comerciais podem ser divididos em três grandes categorias: Alumina, Sílica gel e peneiras moleculares (MS) com propriedades na Tabela 4.

Tabela 3: Diâmetro Nominal Molecular. Fonte: Adaptado de (Campbell 1994)

Molécula	Diâmetro Nominal, °A	Molécula	Diâmetro Nominal, °A	Molécula	Diâmetro Nominal, °A
Hidrogênio, H2	2,4	Sulfeto de Hidrogênio, H2S	3,6	Propano, C3H8	4,9
Dióxido de Carbono, CO2	2,8	Methanol, CH3OH	4,4	nC4 - nC22	4,9
Nitrogênio, N2	3,0	Metano, CH4	4,0	iC4 - iC22	5,6
Água, H2O	3,2	Etano, C2H6	4,4	Benzeno, C6H6	6,7

.

Tabela 4: Propriedades de Dessecantes Típicos. Fonte: Adaptado de (Campbell 1994)

Resumo de Propriedades de Dessecantes Típicos			
Propriedade	Grade 3 Silica Gel	F1 Alumina	4A -5A Peneira Molecular (MS)
Area superficial, m2/g	750-830	210	650-800
Volume de Poro, cm3/g	0,40-0,45	0,21	0,27
Diametro de Poro, °A	21-23	26	(1)
Densidade, kg/m3	721	801-881	689-721
Calor específico, KJ/kg°C	0,92	1	0,96

(1) Tipos 4A e 5A contém cavidades 11,4°A em diâmetro com aberturas circulares de 4,2°A em diâmetro (tamanho da abertura para adsorção).

Aluminas são formas hidratadas de óxido de alumínio (Al2O3). Quando manufaturadas são ativadas por secagem de parte de sua água (de hidratação) adsorvida na superfície.

Gel é um sólido granular e amorfo. Sílica gel é o nome genérico para o gel manufaturado a partir de ácido sulfúrico e silicato de sódio. É essencialmente 100% dióxido de silício (SiO2). Outros géis como alumina gel podem ser, em sua maioria, uma forma de Al2O3. Outros tipos de dessecantes gel podem ser uma combinação dos dois.

Peneiras moleculares são álcali-metal-aluminosilicatos cristalinos muito similares a argilas naturais. Também chamadas zeólitas, estas serão abordadas mais detalhadamente neste trabalho.

A polaridade da água tem um importante papel na afinidade da MS pela mesma. As MS são carregadas eletricamente em suas superfícies internas das cavidades do cristal, que são atraídas por cargas similares em moléculas polares. Estas moléculas incluem H2S, Amônia, monóxido de carbono, metilaminas e os álcoois, que são adsorvidos em presença de moléculas não polares.

3.6.2 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos, que se apresentam como conjuntos de tetraedros formados de SiO4 e AIO4 unidos através da partilha de átomos de oxigênio. São conhecidos mais de 150 tipos de zeólitos sintéticos. Os mais importantes, comercialmente, são os tipos sintéticos A e X, mordenite sintética e suas variedades com ions permutados. Dos zeólitos minerais, os que se destacam comercialmente são: chabazite, faujasite e mordenite.

Cavidades (*cages*) existem dentro da estrutura de um zeólito e são ligadas por canais regulares (poros), de dimensões moleculares, nos quais as moléculas podem penetrar. Os zeólitos são distintos de outros adsorventes, pois para cada tipo não há nenhuma distribuição de tamanho de poro, porque a estrutura de cristal em que as moléculas de adsorção podem ou não podem entrar é precisamente uniforme. A porosidade interna é elevada e, portanto, a maior parte do fenômeno de adsorção ocorre internamente. Por esta razão, os zeólitos são capazes de separar de forma eficaz com base no tamanho das moléculas. A eles, foi atribuída a descrição popular de peneiras moleculares (do inglês, *Molecular Sieves* – MS). Assim sendo, os processos de adsorção e dessorção de moléculas em zeólitos são baseados em diferenças de tamanho molecular, forma e outras propriedades, tais como a polaridade. O tamanho do canal (poro) é determinado pelo número de átomos que formam as janelas (*openings*) que conduzem às *cages*. Por exemplo, as aberturas podem ser construídas a partir de anéis de átomos de 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigénio em conjunto com o mesmo número de átomos de alumínio e/ou de silício. Gaiolas formadas com aberturas de 6 átomos de oxigênio podem admitir apenas as moléculas menores, tais como água e amônia. As zeólitas contendo anéis 8, 10 e 12 átomos de oxigênio limitam tamanhos de abertura de 0,42, 0,57 e 0,74 nm, respectivamente, e são penetráveis por moléculas de tamanho maior. É possível que moléculas ligeiramente maiores do que o tamanho da abertura acessem as cavidades, devido à vibração de moléculas e da rede cristalina. As estruturas MS tipo X e A estão ilustradas na Figura 10.

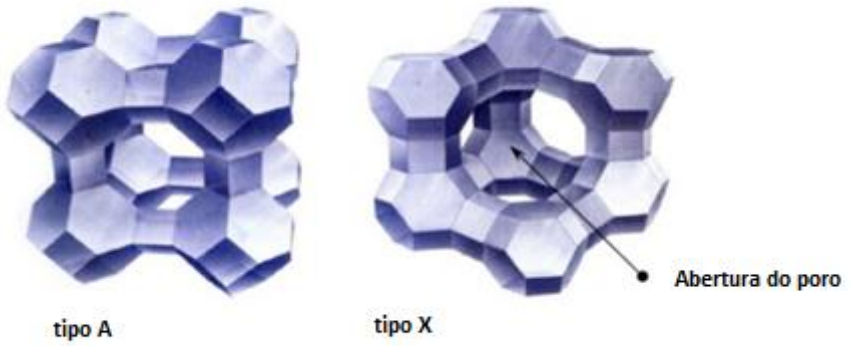

Figura 10: Estruturas de Peneira Molecular Tipos A e X. Fonte: Adaptado de (Mokhatab S. 2015).

A fórmula empírica de uma estrutura do zeólito é $M_{2/n}$. $Al_20_3.xSiO_2.yH_20$,onde x é maior ou igual a 2, n é a valência catiônica e y representa a água contida nas cavidades. A água pode ser removida de forma reversível por aquecimento deixando a estrutura microporosa. A razão de átomos de oxigênio a combinar com átomos de silício e de alumínio é sempre igual a dois e, por conseguinte, cada átomo de alumínio apresenta uma carga negativa na estrutura do zeólito, que está, então, relacionado a um cátion permutável. Alterando a posição e tipo do cátion altera-se o tamanho do canal e as propriedades do zeólito, incluindo a sua seletividade para determinado sistema químico. A posição ocupada pelos cátions em uma unidade cristalina dependerá do número de cátions por célula unitária. Considerando o zeólito do tipo A como exemplo, todos os cátions podem ser acomodados em locais no interior das gaiolas, onde Ca^{2+} é o cátion em questão. Substituindo o Ca^{2+} por Na^{+} aumenta-se o número de cátions por célula unitária. Neste caso, os cátions adicionais são alojados em sítios no interior dos oito anéis das aberturas, de modo que as janelas são parcialmente obstruídas e o tamanho do canal é reduzido para 0,38 nm. Se o Ca^{2+} é substituído por K^{+}, sendo este último um cátion maior, reduz-se o tamanho do canal ainda mais a 0,3 nm. Além de mudanças na estrutura catiônica, a relação Si/Al pode ser variada durante a fabricação de razão de 1 até mais de 1000. Assim, os zeólitos com diferentes propriedades de adsorção podem ser adaptados através da escolha apropriada de estrutura (*framework*), forma catiônica e razão Si/Al, a fim de alcançar a seletividade requerida para uma dada separação. Muitos zeólitos são extremamente polares e, portanto, as separações podem ser efetuadas usando ambos os crivos: tamanho molecular e efeitos de propriedades de superfície interna (polaridade). A seletividade cinética é determinada a partir dos diâmetros livres das janelas da estrutura do canal intracristalinos. Exemplos de tais diâmetros, em conjunto

com as principais propriedades e utilizações principais de zeólitos, são apresentados na Tabela 6.

A natureza iónica da maioria dos zeólitos significa que eles têm uma grande afinidade com a água e outras moléculas polares, tais como dióxido de carbono e sulfeto de hidrogénio. No entanto, conforme a razão Si/Al é aumentada, o material pode tornar-se hidrofóbico. O Silicalito, um pentasilzeolito, efetivamente não contém alumínio e, como um tipo de zeólito Y, desaluminizado, pode ser utilizado para remover os hidrocarbonetos, a partir de sistemas aquosos e de gases úmidos. Eles, portanto, encontram aplicações na remoção de compostos orgânicos voláteis do ar. Como uma alternativa ao carvão ativado zeólitos de "alta sílica" têm várias vantagens. Elas podem ser usadas em altas umidades ao contrário dos carbonos ativados que podem adsorver quantidades consideráveis de água em sistemas de alta umidade, limitando assim a sua eficácia para o controle de VOC. Além de não demonstrarem atividade catalítica e problemas de aquecimento com cetonas, como é o caso dos carbonos ativados. (Yang 2003)

As MS tipo A têm em sua estrutura intracristalina vazios, como mostrado na Figura 10. Toda adsorção acontece nestes vazios. Os vazios têm diâmetro de 11,4°A e são conectados por aberturas de 4,2°A em diâmetro teórico (diâmetro do poro). O diâmetro efetivo do poro é determinado pelo cátion e sua posição na estrutura. O diâmetro máximo de moléculas que podem entrar na estrutura cristalina e ser adsorvidas são descritos na Tabela 5, abaixo:

Tabela 5: Diâmetro das Moléculas versus diâmetro das MS. Fonte. Adaptada de (Campbell 1994)

Tipo	Diâmetro da Molécula - ^{o}A
3A - Zeólita Potássio	3
4A - Zeólita Sódio	4
5A - Zeólita Cálcio	5
10X - Zeólita Cálcio	8
13X - Zeólita Sódio	10

O tipo X de MS varia do tipo A na característica da estrutura cristalina interna. Suas características de adsorção são as mesmas. O tipo X, pode adsorver todas as moléculas adsorvidas pelo tipo A com maior capacidade. O tipo 13X pode adsorver grandes moléculas, como moléculas de aromáticos (Campbell 1994)

A capacidade seletiva das MS para diferentes tamanhos moleculares é importante. Até certo grau, moléculas de tamanho menor podem impedir moléculas de maior tamanho de entrarem no poro. Este é o porquê das MS 3A e 4A serem utilizadas para processos de secagem. Peneiras

moleculares- MS, também são preferencialmente utilizadas para processos a alta temperatura, pois a capacidade não diminui como em géis ou aluminas acima de 38°C. A Tabela 6 resume as características de MS comumente utilizadas comercialmente (Campbell 1994).

Tabela 6: Características e aplicações das MS. Fonte: Adaptada de (Campbell 1994).

Tipo Básico	Diâmetro de Poro Nominal (Angstroms)	Formas Disponíveis	Capacidade no Equilíbrio H_2O (% wt)	Moléculas Adsorvidas	Moléculas Excluídas	Aplicação
3A	3	Powder (Zeólita Pó) 1/16' - Pellets 1/8' - Pellets	23 20 20	Moléculas com um diâmetro efetivo <3 Angstroms, incluindo H_2O e NH_3	Moléculas com um diâmetro efetivo >3 Angstroms, ex. etano	Utilizada em desidratação de correntes insaturadas como gás craqueado, propilen, butadieno e acetileno. É também usado para secagem de liquidos polares como metanol e etanol.
4A	4	Powder (Zeólita Pó) 1/16' - Pellets 1/8' - Pellets 8 X 12 - Beads 4 X 8 - Beads 14 X 30 - Mesh	28,5 22 22 22 22 22	Moléculas com um diâmetro efetivo <4 Angstroms, incluindo etanol, H_2S, CO_2, SO_2, C_2H_4, C_2H_6 e C_3H_6	Moléculas com um diâmetro efetivo >4 Angstroms, ex. propano	Preferida para aplicações estáticas de desidratação em correntes liquidas ou gasosas. É utilizada como dessecante estático em embalagens de remédios, compenentes eletrônicos e quimicos prerecíveis, como sequestrantes de agua em tintas e sistemas plasticos. Também utilizada comercialmente, como aplicação dinâmica ana secagem de correntes de hidrocraboneto saturado.
5A	5	Powder (Zeólita Pó) 1/16' - Pellets 1/8' - Pellets	28 21,5 21,5	Moléculas com um diâmetro efetivo <5 Angstroms, n-C_4H_9OH, n-C_4H_{10}, C_3H_8 até $C_{22}H_{46}$, R-12	Moléculas com um diâmetro efetivo >5 Angstroms, ex. Iso componentes e todos 4 anéis de carbono	Separação de n- parafinas das de cadeia ramificadas e hidrocarbonetos cíclicos atraves de um processo de adsorção seletiva.
10X	8	Powder (Zeólita Pó) 1/16' - Pellets 1/8' - Pellets	36 28 28	Iso Parafinas e Olefinas, C_6J_6. Moléculas com um diâmetro efetivo <8 Angstroms	n-dibutilamina e maiores	Separação de hidrocarbonetos aromáticos.
13X	10	Powder (Zeólita Pó) 1/16' - Pellets 1/8' - Pellets	36 28,5 28,5	Moléculas com um diâmetro efetivo <10 Angstroms	Moléculas com um diâmetro efetivo >10 Angstroms, ex. $(C_4F_9)_3N$	Usado comercialmente para secagem de gás em geral, plantas de purificação de are (remoção de H2O e CO2) e hidrocarbonetos líquidos, adoçamento de gás (remoção de H2S e mercaptanas)

Para aplicações em ambiente onde o pH de adsorção de água em gás natural é abaixo de 5, MS resistentes a gás ácido devem ser utilizadas, a fim de evitar desnaturação da estrutura cristalina da zeólita. (Ruthven 1984).

Comercialmente disponíveis, zeólitos sintéticos, são geralmente produzidos através da seguinte sequência de passos: Síntese, peletização e calcinação, conforme mostrado na Figura 11. A síntese ocorre sob condições hidrotérmicas, isto é, cristalização a partir de sistemas aquosos contendo vários tipos de reagentes. Os géis são cristalizados em sistemas fechados, a

temperaturas que variam entre a temperatura ambiente e aproximadamente 200°C. O tempo necessário pode variar entre algumas horas e vários dias. Os cristais são filtrados e lavados, realiza-se permuta iónica (se necessário) e, em seguida, misturados com um ligante de argila (conhecido como *binder*) adequado. A massa toma forma, geralmente como esferas (chamados *beads*) ou extrudados (chamados *pellets*) antes de ser seco e queimado (Calcinados- processo de ativação) para se obter o produto final. O aglutinante (*binder*, a argila) deve fornecer máxima resistência ao atrito, facilitando a difusão de adsorbatos para o interior microporoso. (Ruthven 1984)

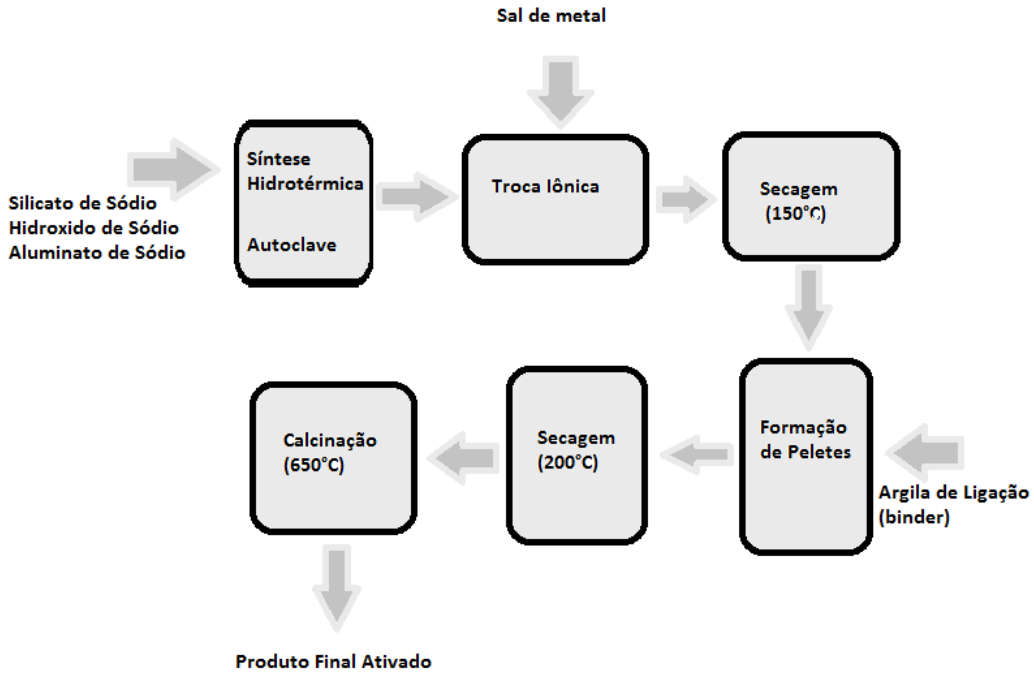

Figura 11: Passos de manufatura de Peneira molecular peletizada.
Fonte: Adaptado de (Ruthven 1984)

3.6.3 Capacidade de Adsorção

A capacidade de adsorção é a quantidade de adsorbato retido por um adsorvente por unidade de massa ou volume, também chamado de *loading*. A capacidade de adsorção de um sólido para água é expressa em massa de água adsorvida por massa de dessecante. Existem três termos usados para expressar capacidade de adsorção de água:

- Capacidade estática de equilíbrio: a capacidade de um sólido, fresco, nunca utilizado. É frequentemente expressa em percentual peso e determinada em uma célula de equilíbrio a uma temperatura fixa e 100% de umidade relativa;
- Capacidade Dinâmica de equilíbrio: a capacidade de um sólido dessecante ao passo que um fluido flui através do dessecante em uma dada vazão, temperatura e pressão;
- Capacidade útil: Capacidade de projeto que leva em conta perda de capacidade do sólido dessecante com o tempo, devido ao fato de o leito adsorvente não poder ser totalmente utilizado.

A capacidade estática é maior que a capacidade dinâmica em 50-70%, e é a máxima capacidade teórica de um dessecante e pode ser usada para comparar diferentes dessecantes. Enquanto que as capacidades dinâmica e útil são utilizadas para calcular projetos de leito. (Mokhatab S. 2015).

3.6.4 Seleção de um adsorvente

Uma grande variedade de dessecantes sólidos é disponibilizada no mercado para aplicações específicas diversas. Alguns são viáveis apenas na desidratação de gás natural e NGLs enquanto outros são capazes de desempenhar desidratações e dessulfurizações simultaneamente. A própria seleção do dessecante depende de uma dada aplicação e, algumas vezes, se torna um problema complexo. Para desidratação de gás, os dessecantes mais utilizados devem atender as seguintes propriedades:

- Alta capacidade de adsorção, o que significa menor volume de adsorvente requerido e consequentemente menores leitos;
- Alta seletividade. Isto permite remoção apenas dos componentes indesejáveis, sem sequestro de outras espécies que compõem o produto, e reduz gastos extras com a operação;
- Fácil regeneração. Baixa temperatura de regeneração reduz o calor requerido para regenerar um solido adsorvente;
- Baixa perda de carga. Isto deixa maior pressão disponível para a operação de turbo-expansão no processo de recuperação de NGLs;
- Boa integridade mecânica. Alta resistência, baixo atrito, baixa formação de pó e alta estabilidade contra envelhecimento reduzindo a frequência de troca do adsorvente e consequentemente reduz *downtime* relacionado a perdas em produção.

- Propriedades ambientalmente corretas. Os materiais devem ser não corrosivos, não tóxicos, e quimicamente inertes a fim de permitir um manuseio seguro;
- Preço de venda razoável. (Mokhatab S. 2015)

O adsorvente comercial utilizado em leitos de adsorção que possuem os requesitos acima descritos de maneira satisfatória são as peneiras moleculares.

A escolha do tipo de peneira molecular depende do tipo e da concentração do contaminante na corrente gasosa. Dependendo do tipo de gás de alimentação e espécies a serem removidas, diferentes classes de adsorvente podem ser selecionados baseados no guia geral mostrado na Figura 12.

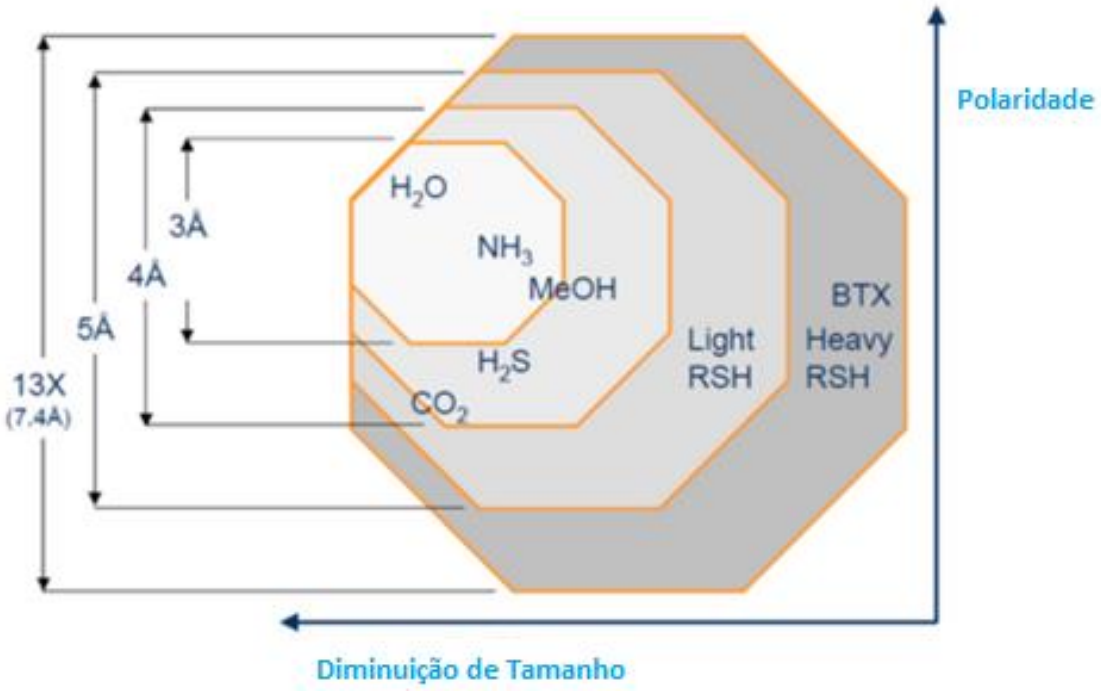

Figura 12: Gráfico de seleção de peneira molecular. Fonte: Adaptado de (Mokhatab S. 2015).

A propriedade inicialmente estudada é a isoterma de equilíbrio para o sistema químico a ser separado ou purificado. Os dados de equilíbrio são necessários para o conjunto de temperatura de interesse, devendo ser obtidos experimentalmente (caso o fornecedor do adsorvente não repasse tal informação). Isotermas para as espécies puras podem fornecer uma indicação da adequação de um adsorvente para uma separação em particular, porém deve-se tomar cuidado ao se interpretar informações quando mais de uma espécie pode ser adsorvida. Se os dados de equilíbrio indicam que um adsorvente pode ser apropriado para a separação desejada, em seguida, é necessário determinar se as propriedades cinéticas são apropriadas. Mesmo que a

maioria das separações sejam efetuadas, por causa do efeito de equilíbrio, é ainda necessário estudo cinético para assegurar que a taxa de adsorção dos adsorbatos é adequada e, que os graus de pureza desejados podem ser alcançados no produto final. Mais uma vez, recursos experimentais podem ser necessários, caso o fornecedor do adsorvente não ofereça as informações cinéticas. Melhoress informações sobre cinética e equilíbrio de adsorventes serão abordadas em tópicos seguintes deste trabalho.

Uma vez que equilíbrio e cinética de adsorção são apropriados, devem-se considerar os meios pelos quais o adsorvente será regenerado, se não for o caso de ser descartado após a utilização. Dependendo da aplicação e processo, a regeneração pode ser efetuada por variação da pressão e/ou da temperatura ou por alguma outra alteração física ou química no sistema.

3.7 Fundamentos do Processo de Adsorção

O fenômeno de adsorção – o acúmulo de concentração em uma superfície - é, essencialmente, uma atração de moléculas de adsorbato (componente gasoso ou líquido) por superfície adsorvente (sólido poroso). A Interação entre adsorbato e adsorvente consiste em forças moleculares abrangendo dipolo permanente, dipolo induzido e efeitos eletrostáticos quadrupolos, também conhecido como forças de Van der Waals. A concentração preferencial de moléculas na proximidade de uma superfície surge porque as forças de superfície de um sólido adsorvente insaturado estão desbalanceadas. Ambas as forças, de curto alcance (repulsivas) e longo alcance (atrativas) entre adsorbato e adsorvente tornam-se equilibradas, quando ocorre o fenômeno de adsorção. A adsorção é quase sempre um processo exotérmico. A Físiossorção (diferentemente da quimiossorção, envolvendo a partilha ou troca de elétrons entre adsorbato e adsorvente) de um gás ou vapor é normalmente caracterizada pela libertação de 10 a 40 KJ/mol de calor, valores aproximadamente iguais a calores de liquefação de gases. (Thomas e Crittenden 1998).

Existe uma relação de equilíbrio entre o fluido e o sólido adsorvente nas aplicações de transferência de massa que pode ser expressa sob a forma de isotermas. A isoterma mostra que a concentração de adsorbato no sólido é função da concentração do mesmo no fluido e da temperatura de adsorção.

O processo de adsorção de água em peneira molecular remove o conteúdo de água continuamente de um fluido (gás), e é intrinsicamente uma operação não estacionária (dinâmica). Em uma operação de desidratação de GN, o nível em que um gás será seco é função

das condições de regeneração. Um leito devidamente regenerado estará em equilíbrio com o gás usado para regeneração. A concentração de água restante no leito ao final do ciclo de regeneração determina o desempenho do leito, pois o gás de saída estará em equilíbrio com a última partícula de adsorvente. (Mokhatab S. 2015)

3.7.1- Cinética de Adsorção: Transferência de massa

Na prática, comercialmente, o processo de adsorção ocorre em um leito fixo vertical de adsorvente com um gás de alimentação fluindo de cima para baixo através do leito. Sendo o gás úmido alimentado através do topo, a região superior do leito se torna saturada primeiramente. Isto acarreta, então, um equilíbrio entre a pressão parcial (fugacidade) de água no gás e a água adsorvida pelo dessecante, no entanto nenhuma adsorção adicional ocorre. Esta zona é chamada EZ (Equilibrium Zone). Com o passar do tempo no processo de adsorção, a EZ irá crescer e mais água será adsorvida. O comprimento do leito de adsorção no qual a concentração do adsorbato é reduzida do valor de entrada no leito para o valor de saída do leito é conhecido como uma zona de transferência de massa (*Mass Tranfer Zone* – MTZ). Nesta zona, ou seção, do leito, um componente transfere massa da corrente de gás para a superfície do solido adsorvente.

Conforme o fluxo de gás continua, a MTZ se move em sentido descendente através do leito e o novo adsorvato (água) desloca o gás previamente adsorvido até, finalmente, o leito inteiro (ou uma boa parte dele) estar saturado com vapor de água. Quando a MTZ atinge o final do leito, o fenômeno chamado de “ruptura” (*Breakthought*) acontece. Neste momento, o leito adsorvente deve entrar no modo de regeneração, como vemos na Figura 14. (Mokhatab S. 2015)

A zona não utilizada, NZ (*Non-utilized Zone*), também conhecido como LUB (*length of nonused bed*), é a parte do leito que ainda não fez contato com as moléculas de água, pois, a adsorção teve fim na EZ e na MTZ. Esta zona irá entrar em atividade somente quando a EZ e MTZ perderem sua capacidade de adsorção. A EZ, MTZ e NZ estão ilustradas na Figura 13.

A otimização de um leito de adsorção é o fator chave na redução do custo total de uma unidade de adsorção. Para um dado desempenho, leitos menores significam vasos menores e menor uso de utilidades. Contudo, requisitos de seleção do adsorvente devem ser respeitados. O leito deve acomodar a seção de equilíbrio (EZ), assim como a região de transferência de massa (MTZ). A MTZ assume forma rapidamente e tem um comprimento constante que se move através do leito de adsorção, a não ser que o tamanho ou forma da partícula adosrvente se altere. O tamanho

da MTZ é, principalmente, a função da vazão do fluxo do gás de alimentação, porém também é influenciado pela composição e temperatura do gás, tipo, densidade, diâmetro e forma do adsorvente. O tamanho da MTZ é usualmente 0,5-6 ft ou (0,15 -1,82 m) e o gás permanece nesta zona por 0,5 -2 segundos. Para maximizar a capacidade útil do leito, a MTZ necessita ser a menor possível, pois o *loading* de água nesta zona é baixo quando comparado com a zona de equilíbrio (saturada). Normalmente, o leito mais eficiente apresentará maior comprimento, menor diâmetro, utilizando partículas de menor tamanho, as quais tenham grande área superficial, otimizando a cinética de adsorção o que resulta em uma zona de MTZ de menor comprimento. (Mokhatab S. 2015)

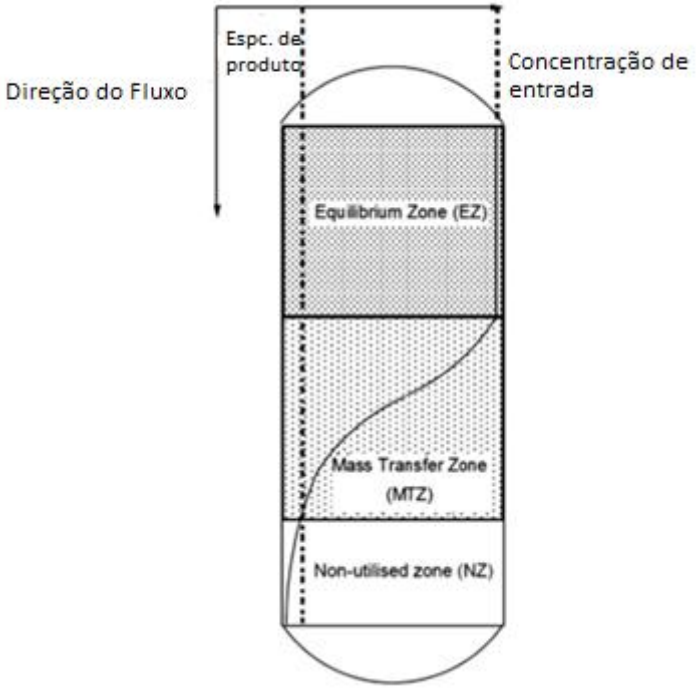

Figura 13: Zonas de adsorção – Fonte: adaptado de (Mokhatab S. 2015)

Se o tempo destinado ao progresso da MTZ através do leito for muito longo, o leito apresentará maior tamanho, necessitando de uma grande quantidade de adsorvente, fazendo com que a perda de carga seja proporcionalmente grande. Este fato elevará os custos do projeto (Thomas e Crittenden 1998).

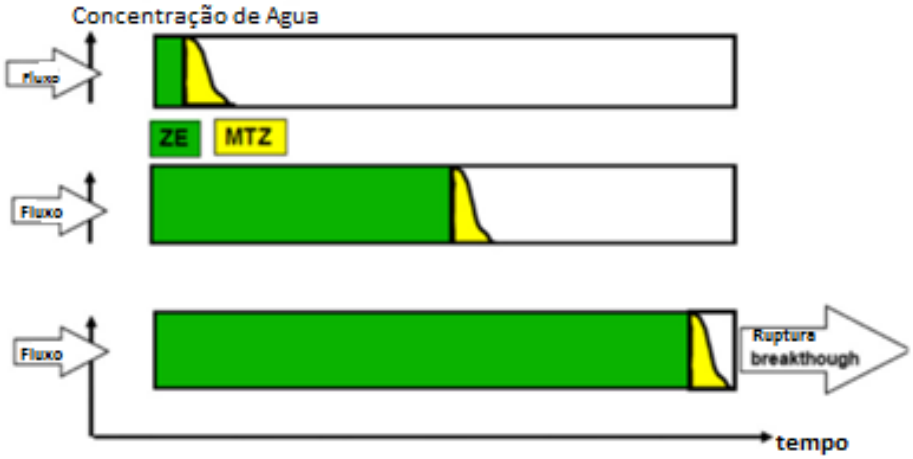

Figura 14: Esquema do perfil de concentração e curva de ruptura para um leito de adsorção. Fonte: Adaptado de (Mokhatab S. 2015).

Quanto à dessorção, esta começa no topo do leito. Com o passar do tempo, o vácuo vai removendo a água retida no leito até completa dessorção. Mesmo com a aplicação de um gás de purga, o leito ainda irá reter de 1 a 2% do seu peso em água. (Dedini 2011).

3.7.2- Equilíbrio de adsorção

A análise da adsorção é baseada no equilíbrio termodinâmico, representado sob a forma de isotermas de adsorção, as quais descrevem a afinidade e a capacidade de adsorção do adsorbato no sólido adsorvente. A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida e a concentração do adsorbato nas partículas de adsorvente a uma temperatura determinada. Para o caso de gases, a concentração é apresentada, geralmente, como pressão parcial (Ruthven 1984).

Quando uma molécula contendo três graus de liberdade de translação se aproxima de uma superfície insaturada, ao menos um grau de liberdade de translação é perdido como consequência de sua atração com a superfície. Este fato restringe seu movimento na superfície adsorvente. (Thomas e Crittenden 1998)

Se a quantidade *q* de gás ou vapor é adsorvida por um sólido poroso em uma temperatura constante e a pressão parcial em equilíbrio (estado estacionário) é *P* (ou concentração c) então a função *q(P)* ou *q(c)* é uma isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção são importantes objetos para o projeto de processos de adsorção. A variável mais importante inerente à isoterma é a massa (ou mols) de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (*Loading*, aqui represntado por W ou Q). O *Loading* é a medida do quanto de adsorvato o dessecante é capaz de adsorver sob equilíbrio nas condições de temperatura e pressão determinadas. (Yang 2003)

Com base nas isotermas de adsorção, os seguintes parâmetros podem ser estimados:

- Capacidade do adsorvente, na pressão e temperatura de operação;
- O método de regeneração e a magnitude da variação – de pressão ou temperatura, por exemplo – necessária;
- O tamanho da área inutilizada do leito (*Length of the unused bed*, LUB);
- A pureza dos produtos. (Yang 2003).

Segundo Brunauer et al, as isotermas de adsorção são divididas em 5 classes, conforme ilustrado na Figura 15. Todas elas foram observadas na prática, mas os tipos I, II e IV são os mais comuns.

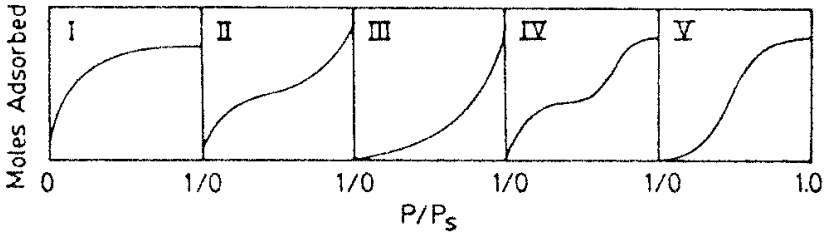

Figura 15: Classificação das Isotermas segundo Brunauer. Fonte: Ruthven, 1984.

As isotermas para adsorventes microporosos, em que o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular, são, normalmente, do tipo I. Isto porque neste adsorvente existe um limite de saturação correspondente ao completo preenchimento dos microporos. Ocasionalmente, se os efeitos de atração molecular forem maiores, uma isoterma do tipo V é observada. (Ruthven 1984)

Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais, quer sobre uma superfície plana ou na parede de um poro muito mais larga que o diâmetro molecular de um sorbato. Isotermas dos tipos II e III são geralmente observadas somente em adsorventes onde há uma grande variedade de tamanho de poros. Em tais sistemas há uma continua progressão com o aumento do *loading* da monocamada para camadas múltiplas de adsorção tendo como consequência a condensação capilar. O aumento da capacidade em altas pressões é devido à

condensação capilar ocorrendo em poros de maiores diâmetros à medida que a pressão é aumentada.

Em muitas ocasiões, tem-se tentado desenvolver equações ou modelos matemáticos que se ajustem às distintas isotermas experimentais. As equações mais usadas recentemente são as propostas por Langmuir, Freundlich e Brunauer-Emmett-Teller (BET), que serão descritas a seguir.

3.7.2.1 Isotermas de Adsorção

A. Isoterma de Langmuir

As isotermas do tipo Langmuir são as mais utilizadas para aplicações práticas. O modelo de Langmuir descreve quantitativamente a adsorção em monocamada e foi inicialmente desenvolvido para a adsorção de gases em carvão ativado.

A equação da Isoterma de Langmuir descreve a isoterma de tipo I mostrada na Figura 15 e as premissas utilizadas para o seu desenvolvimento são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios ativos bem definidos;
- Cada adsorbato ocupa somente um sítio (monocamada);
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios;
- Não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas com os sítios vizinhos;
- Adsorção é reversível. (Ruthven 1984).

A isoterma foi formulada a partir do equilíbrio dinâmico entre a fase adsorvida e a fase vapor. Era sabido que a taxa na qual as moléculas de adsorbato encontram a superfície do adsorvente é proporcional ao produto da pressão parcial do gás e, à fração da superfície que não está coberta pelo adsorbato, por isso, apresenta sítios de adsorção disponíveis. Posteriormente, Langmuir também postulou que a taxa de dessorção é diretamente proporcional à cobertura da superfície e que, no equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais (Thomas e Crittenden 1998).

Pode-se expressar a quantidade adsorvida em função da pressão parcial da fase gasosa em equilíbrio, conforme o modelo de Langmuir I independente da temperatura, de acordo com a Eq. (1) a seguir (Aspen Technology 2012):

$$Wi = \frac{IP1.Pi}{1 + IP2.Pi} \quad (1)$$

Onde:

Wi = Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente do componente i, kmol/kg

IP1, IP2 = Parâmetros da isoterma

Pi = Pressão parcial de equilíbrio do componente i, bar

A baixas pressões, o termo $IP2.Pi$ torna-se desprezível em relação à unidade e, portanto, a isoterma de Langmuir para componentes puros reduz-se a uma forma linear – a Lei de Henry – como segue:

$$Wi = IP1.Pi \quad (2)$$

Onde *IP1* equivale à Constante de Henry, que tem valores tabelados para várias substâncias e adsorventes.

Todas as isotermas devem reduzir-se, para a forma da Lei de Henry no caso de diluição infinita. Por isso, a Constante de Henry é um fator importante para processos de purificação. A isoterma de Langmuir também pode ser calculada utilizando-se termodinâmica estatística e utilizando isotermas de Gibbs (Yang 2003).

- Variações do Modelo de Langmuir Clássico:

O Modelo de Isoterma de Adsorção Langmuir-3 consiste em uma flexibilização de Langmuir-1 para permitir sua utilização em temperaturas muito diferentes, desenvolvido e proposto pela *Aspen Technologies*.

Teoricamente, a Isoterma Langmuir-3 teria graus de liberdade suficientes para reproduzir os equilíbrios de adsorção sólido-gás para H_2O, CH_4 e CO_2, em baixa e em alta temperatura. A Isoterma Langmuir-3 segue a Eq. (3).

$$W_k = \frac{(IP(1) + IP(2) * T) * IP(3) * exp\left(\frac{IP(4)}{T}\right) * P_k}{1 + IP(3) * exp\left(\frac{IP(4)}{T}\right) * P_k} \quad (3)$$

Onde,

W_k , P_k , *IP(1), IP(2), IP(3), IP(4), T* são, respectivamente, o *Loading* adsorvido (kmol/kg) de componente *k*, a Pressão Parcial (bar) de componente *k* na fase vapor, o Parâmetro de Isoterma #1 (kmol/kg) para componente *k* segundo Langmuir-3, o Parâmetro de Isoterma #2 (kmol/(kg.K)) para componente *k* segundo Langmuir-3, o Parâmetro de Isoterma #3 (bar^{-1}) para componente *k* segundo Langmuir-3, o Parâmetro de Isoterma #4 (K) para componente *k* segundo Langmuir-3, e, por fim, a temperatura do sólido (K).

Para evitar problemas de ambiguidade na notação de parâmetros com o modelo de Isoterma Langmuir-1, a expressão Langmuir-3 na Eq. (3) também poderá ser eventualmente escrita como na Eq. (3a), onde agora K_1, K_2, K_3, K_4 são parâmetros específicos para Langmuir-3 e correspondem , exata e respectivamente, aos antigos *IP(1), IP(2), IP(3), IP(4)*. Esta notação será utilizada mais adiante neste trabalho.

$$W_k = \frac{(K_1 + K_2 * T) * K_3 * exp\left(\frac{K_4}{T}\right) * P_k}{1 + K_3 * exp\left(\frac{K_4}{T}\right) * P_k} \quad (3a)$$

B. Isoterma de Freundlich

Este modelo de isoterma é normalmente útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único componente (Silva 2008). É uma expressão empírica que implica na heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos sítios de adsorção e suas energias. A Eq. (4) apresenta a isoterma de Freundlich.

$$Wi = IP1.Pi^{IP2} \quad (4)$$

Onde,

Wi = Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente do componente i, kmol/kg

IP1, IP2 = Parâmetros da isoterma

Pi = Pressão parcial de equilíbrio do componente i, bar

C. Isoterma BET

Com exceção das isotermas do tipo I (Langmuir), todos os outros tipos mostrados na Figura 15 implicam que a extensão da adsorção não atinge um limite correspondente a uma monocamada. A teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) em 1938 considera, então, a formação de multicamadas de adsorção e, assim como a teoria de Langmuir, postula que a taxa de condensação (adsorção) dentro do elemento de discretização é igual à taxa de evaporação da primeira camada de adsorbato (Thomas e Crittenden 1998). Cada molécula adsorvida na primeira camada fornece um sítio para a molécula da próxima camada. Dessa forma, a partir da segunda camada, as moléculas estão em contato com outras moléculas iguais e não mais com os átomos do sítio ativo. O comportamento das camadas, portanto, é modelado como o de um líquido saturado (Passos 2002).

Essa isoterma é função de temperatura e de pressão parcial ou concentração. Para o caso de misturas gasosas, usa-se a abordagem por pressão parcial, como mostrado na Eq. (5):

$$Wi = \frac{IP1.Pi.\exp\left(\frac{IP2}{Ts}\right)}{\left[1 + IP3.Pi.\exp\left(\frac{IP4}{Ts}\right)\right]\left[1 - IP5.Pi.\exp\left(\frac{IP6}{Ts}\right)\right]} \quad (5)$$

Onde:

Wi = Carga meia da carga solida do componente i, kmol/kg

IP1, IP2, IP3, IP4 , IP5 = Parâmetros da isoterma

Pi = Pressão parcial de equilíbrio do componente i, bar

Ts = Temperatura da superfície, K

3.8 Dessorção e Regeneração de Adsorventes

Em certas aplicações, pode ser economicamente viável descartar o adsorvente após utilização, porém em muitas aplicações dinâmicas este fato é considerado um desperdício. É evidente que a natureza e concentração da espécie adsorvato e adsorvente ditarão a via de eliminação a ser seguida.

O descarte do adsorvente seria viável quando o mesmo possui baixo custo ou é difícil regeneração (caso de adsorvatos são retidos por forças químicas). Na maioria das aplicações, o descarte do adsorvente não é uma opção econômica e, portanto, a regeneração deve ser efetuada. Os métodos práticos da dessorção e regeneração incluem um, ou mais geralmente uma combinação, dos seguintes procedimentos:

a) aumento na temperatura;
b) redução na pressão parcial;
c) redução da concentração;
d) purga com um fluido inerte;
e) deslocamento com uma espécie mais fortemente adsorvente;
f) mudança de condição química, tal como pH. (THOMAS 1998).

Uma vez que o sorvente deve ser regenerado para a maioria das aplicações comerciais, processos de adsorção são necessariamente cíclicos. (Yang 2003).

Processos de separação por adsorção de gás podem ser divididos em dois tipos: separação em grandes quantidades e purificação. O primeiro envolve a adsorção de uma fração significativa, 10% em peso, ou mais, da corrente gasosa de acordo com a definição de Keller (Keller,1983), enquanto na purificação menos de 10% (normalmente menos de 2%), em peso, da corrente de gás é adsorvido. Esta diferenciação é útil, pois no processo geral, ciclos diferenciados são utilizados para diferentes tipos de separação.

Para a purificação, a dessorção por variação de temperatura (TSA) é geralmente o processo de escolha. Para separação em grandes quantidades de separação, a dessorção por variação de pressão o com modulação de pressão (PSA) é mais adequada. No entanto, o PSA também é utilizado para a secagem de gases industriais e ar. (Yang 2003)

Como variáveis de estado influenciam diferentemente o potencial químico de uma espécie, no TSA uma alteração na temperatura é mais eficaz do que uma alteração na pressão, embora no PSA variações de pressão sejam mais efetivas que as de temperatura.

No entanto, a escolha final do método de regeneração depende da técnica e considerações de ordem econômica. Os métodos mais comuns são as variações em temperatura (TSA – *Themal Swing Adsorption*) e mudanças na pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*). As vantagens e desvantagens gerais de cada método, juntamente com alguns exemplos do processo estão apresentados na Tabela 7, (THOMAS 1998).

Tabela 7: Principais Métodos de Regeneração. Fonte: Adaptada de (Campbell 1994)

Metodo	Vantagem	Desvantagem	Processo	Adsorvente
Themal Swing (TSA)	Bom para especies fortemente adsorvidas; Desorvato recuperado a altas concentrações; Para gases e líquidos	Envelheciemnto termico do material adsorvente; Perda de calor pode lidar em eneficiencia termica; Ciclo longo, uso ineficiente do adsorvente; Alto calor latente para líquidos;	Secagem de Gases; Secagem de Solventes	3A, 4A, 13X 4A
Pressure Swing (PSA)	bom para especies fracamente adsorvidas; Requisição de alta pureza; Ciclos rápidos, uso eficiente do adsorvente	Baixa pressão pode ser requirida; Custo, energia mecânica mais cara que energia térmica	Secagem de Gases; Recuperação de Hidrogênio; Separação de Ar	3A, 4A, 13X, Carb MS

3.8.1- Processo de Regeneração TSA *(Thermal Swing Adsorption)*

Neste trabalho será estudado o método de regeneração TSA, muito utilizado em secagem de gases pela indústria do petróleo. O método TSA pode ser aplicado tanto a gases quanto a líquidos. Nele, o adsorvente é regenerado pelo aumento da temperatura. O método consiste em uma configuração simples (Figura 16) operando um ciclo com dois leitos fixos ou colunas em paralelo. Enquanto uma coluna adsorve a temperatura mais baixa (40°C), a outra coluna dessorve a alta temperatura, ou seja, o ciclo opera entre duas temperaturas diferentes e, portanto, em duas isotermas diferentes (Ruthven 1984).

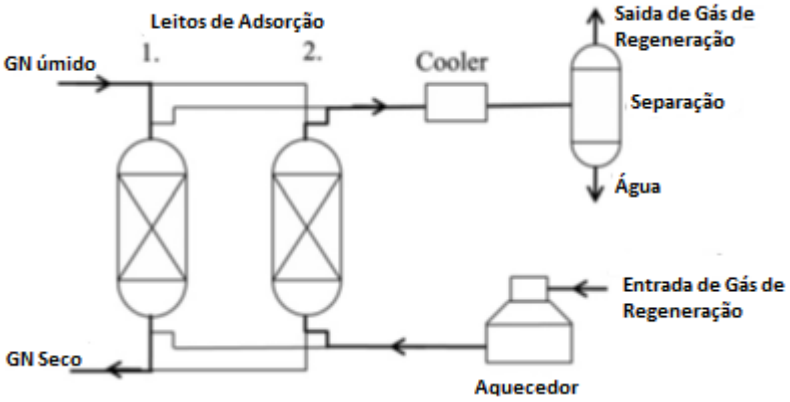

Figura 16: Esquema do processo de regeneração por temperatura (TSA) - Fonte: Adaptado de (Netusil e Ditl 2011)

O modo mais comumente usado para aumentar a temperatura é purgar o leito com um gás seco e pré-aquecido. No caso da desidratação de gás natural, é utilizado o próprio produto da adsorção. Tipicamente, a purga requer entre 5 e 10% deste produto, mas este valor varia bastante dependendo do nível de umidade requerido e da temperatura de regeneração (Ruthven 1984).

Este gás então passa pelo adsorvente em contracorrente, dessorve a água (que satura o gás de regeneração) sendo depois resfriado, normalmente com água fria. Depois de resfriado, a água de saturação do gás é parcialmente condensada e coletada em separador, onde a água livre é removida. A regeneração é feita em fluxo contracorrente para que a completa regeneração seja alcançada desde o fundo da coluna, onde o último contato do gás natural seco com o adsorvente ocorre. A curva típica de temperatura para uma regeneração hipotética de peneiras moleculares de 12h é mostrada na Figura 17 (Yang 2003, Ditl e Netušil 2012).

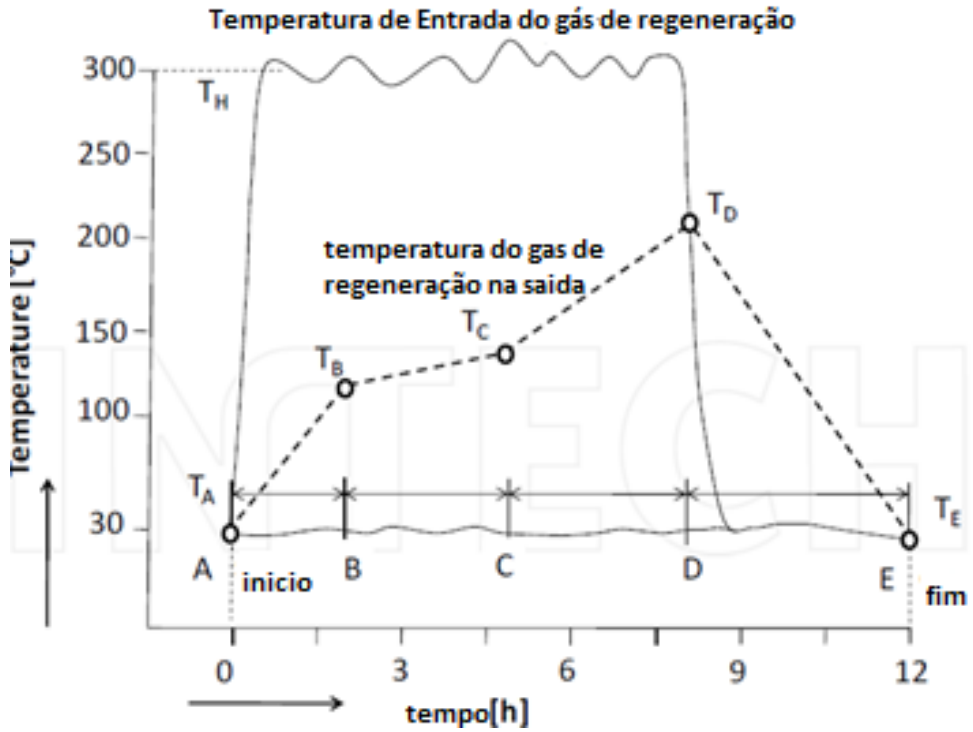

Figura 17: Curva de temperatura típica para processo de regeneração TSA em 12h de peneiras moleculares – Fonte: Adaptado de (Ditl e Netušil 2012)

A curva de temperatura é tipicamente composta por 4 regiões, cujas fronteiras são A, B, C e D, com temperaturas T_A, T_B, T_C and T_D, respectivamente. A regeneração começa no ponto A, onde o gás de regeneração que entra aquece a coluna e o adsorvente. A uma temperatura de cerca de 120°C (T_B), a água adsorvida começa a evaporar dos poros, consumindo parte considerável do calor e fazendo com que o aquecimento do adsorvente seja mais lento. A partir do ponto C, pode-se assumir que toda a água já foi adsorvida, mas o adsorvente ainda é aquecido para que ocorra a dessorção de C_{5+} e outros contaminantes. A regeneração é completa quando a temperatura de saída do gás atinge 180-200°C (TD). Finalmente, ocorre o resfriamento do ponto D ao E (Kumar 1987). Devido ao aquecimento e resfriamento da coluna, o que requer tempo, o ciclo TSA pode durar horas ou dias. A regeneração requer tempo para aquecer, dessorver e resfriar o leito, sendo assim normalmente a etapa limitante em tempo no ciclo TSA. Assim, para que a duração da adsorção seja comparável com a de regeneração, este ciclo é usado apenas para fins de purificação (Yang 2003). Este tipo de adsorção é ideal para espécies fortemente adsorvidas, sendo o desorbato recuperado em alta concentração. No entanto, este método possui algumas desvantagens, tais como envelhecimento precoce do adsorvente e ineficiência energética, além de não ser adequado para ciclos rápidos, pois neste caso o adsorvente não estaria sendo utilizado com sua máxima capacidade.

3.9 Comportamento de Fase do Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural encontrado abaixo do solo, em condições de elevadas temperatura e pressão. Portanto, há uma necessidade essencial em saber, a priori, como o fluido gasoso se comportará sob uma grande faixa de condições de temperaturas e pressões, particularmente em termos de suas propriedades volumétricas e termofísicas. Este conhecimento é requirido em simulação de reservatório, avaliação de reservas, predição de volume de produção, projeto de unidades operacionais, e projeto de sistemas de recolhimento e transporte. Na verdade um acurado conhecimento do comportamento de fase do hidrocarboneto é crucial no design e operação dos processos de engenharia de gases, eficientemente e com melhor desempenho. Isto significa ter ferramentas avançadas de caracterização de comportamento de fases de hidrocarbonetos com maior acurácia possivel é a chave para maximizar a economia de sistemas de processamento de gás natural. (Mokhatab S. 2015).

O comportamento de fases do gás natural é representado em gráfico pressão versus temperatura, no qual traçam-se os *Loci* de Bolha e Orvalho do gás sob composição constante, sendo que estes *Loci* encontram-se no Ponto Crítico do fluido na composição do diagrama.

Sabendo-se as coordenadas *T* e *P* de uma corrente GN, e com o respectivo diagrama de comportamento de fase, determina-se se a mistura em questão consiste de:

- Uma unica fase gasosa superaquecida;
- Uma fase gasosa saturada em Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) com líquido microscópico (*Dew Point)*;
- Uma única fase líquida subresfriada;
- Uma fase líquida saturada em ELV com vapor microscópico (*Bubble Point*);
- Uma única fase crítica;
- Uma única fase de fluido supercrítico; ou
- Duas fases, gasosa e liquida, coexistindo em ELV.

O comportamento de fases para GN, com dada composição, é tipicamente apresentada em sob a forma do diagrama mostrado na Figura 18. Este diagrama é básico para determinar, como informado acima, se uma mistura GN condensará ou não no respectivo ponto de coordenadas *T* e *P*.

O lado esquerdo da curva, é conhecida como linha de ponto de bolha, ou *Locus de Bolha* e divide a fase liquida unica (subresfriada) da região de duas fases (região gás-líquido). O lado direito da

curva é conhecido como linha do ponto de orvalho, ou *Locus de Orvalho* e divide a região de duas fases (gás-liquido) da região de fase unica de gás (vapor superaquecido). As linhas de ponto de bolha e ponto de orvalho se encontram no Ponto Crítico (c) , onde a distinção entre as propriedades das fases gás e líquida desaparecem. A pressão máxima que o liquido pode se formar é chamada de *cricondenbar* – cricondembárico (*Pcc*) e a máxima temperatura que o liquido pode se formar é chamada de *cricondentherm*- cricondentérmico (*Tcc*). (Mokhatab S. 2015)

O comportamento de fase do GN é a função da composição da mistura gasosa e é fortemente influenciado pelas concentração dos hidrocarbonetos pesados, principalmente C7+.

Quando qualquer gás puro (ou mistura gasosa) entra em contato com um líquido, a qualquer temperatura, o gás adquire moléculas do líquido. O número de moléculas volatilizadas será maior quanto maior for a temperatura. Se o contato é mantido por tempo considerável, a vaporização do líquido continuará até que o equilíbrio seja atingido, quando então, a fugacidade de todos os componentes no vapor será igual as respectivas fugacidades no líquido na temperatura e pressão do sistema. Isto define o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

Uma vez atingido o ELV, nenhuma quantidade adicional de líquido irá vaporizar para a fase gasosa; ou seja, atingiu-se o limite para aquela temperatura, ou ainda, o gás saturou (Villela 2004).

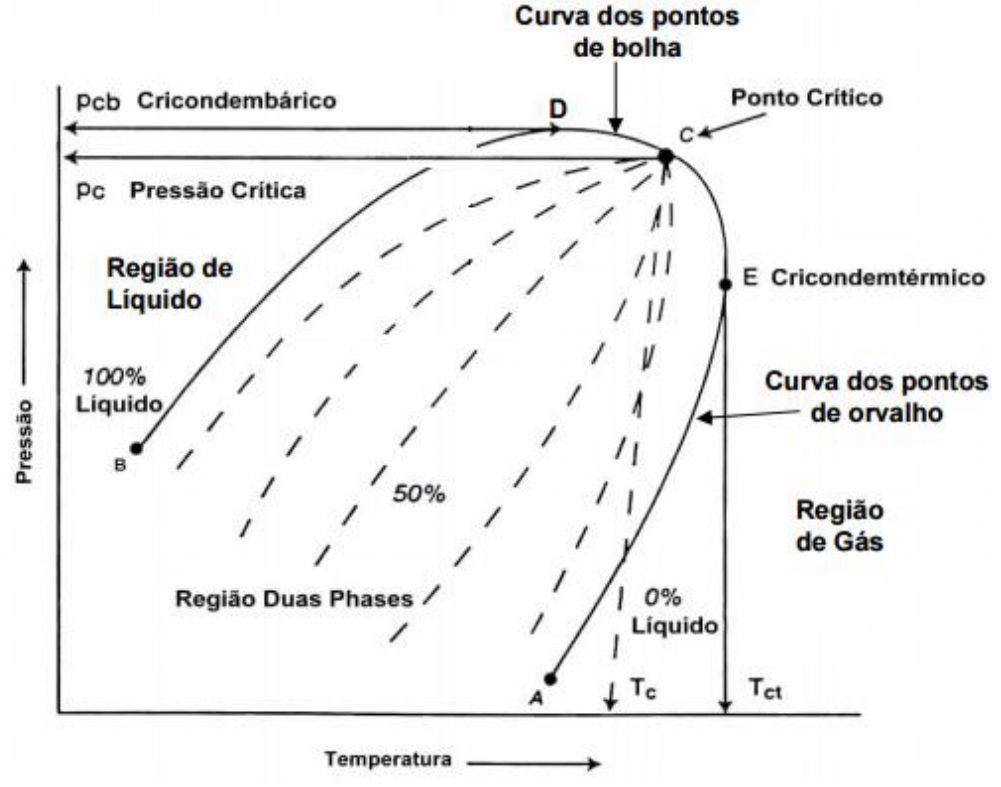

Figura 18: Envelope de fases T-P típico - Fonte: Adaptado de (Guiteras 2003)

Fluidos de um reservatório contêm misturas de centenas ou milhares de componentes que tornam muito mais complexa a análise das fases, mas utilizam-se os mesmos princípios estabelecidos para uma mistura binária. Tomando-se como base o envelope de fases de uma mistura binária de etano e n-heptano (Figura 19), por exemplo, pode-se ver que cada componente tem sua própria curva de pressão de vapor e seu próprio ponto crítico, quando são observados isoladamente. Quando os dois componentes são misturados, as curvas do ponto de bolha e orvalho não mais coincidem e surge um envelope bifásico como na Fig. 18. À medida que composição da mistura binária se modifica, os *loci* da região bifásica e do ponto crítico mudam, movendo-se para a direita conforme a fração do componente mais pesado (n-heptano) aumenta (Cook, et al. 2012).

Se a temperatura do reservatório, ou processo, *T* está entre a temperatura crítica *Tc* e cricondentérmica *Tcc* do fluido do reservatório, o reservatório é classificado como reservatório de condensação retrógrada. O ponto interessante do fenômeno de condensação retrógrada é o fato de uma redução de pressão causar a condensação de um gás, quando o que se espera é que reduções de pressão causem vaporizações de líquidos.

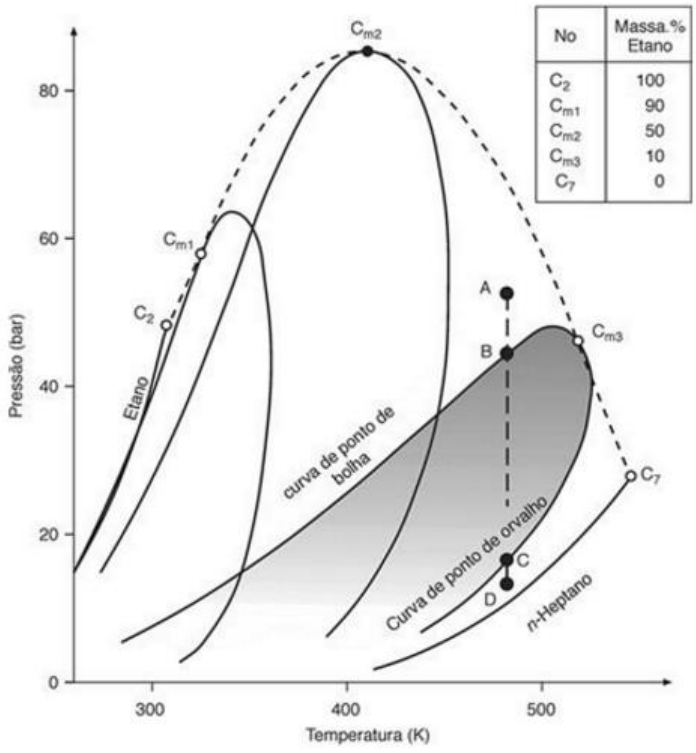

Figura 19: Envelope de fases P-T da mistura de etanol e n-heptano - Fonte: (Cook, et al. 2012)

3.10 Operação de um desidratador de leito sólido

A otimização do desempenho de um leito de adsorção requer detalhado entendimento da operação. O fluxo do processo de uma típica unidade de desidratação por peneiras moleculares é mostrado na Figura 20. O sistema de desidratação ilustrado corresponde a uma grande planta de processamento de gás, que consiste em 4 leitos de sólido dessecante, recheados com peneira molecular e alumina ativada.

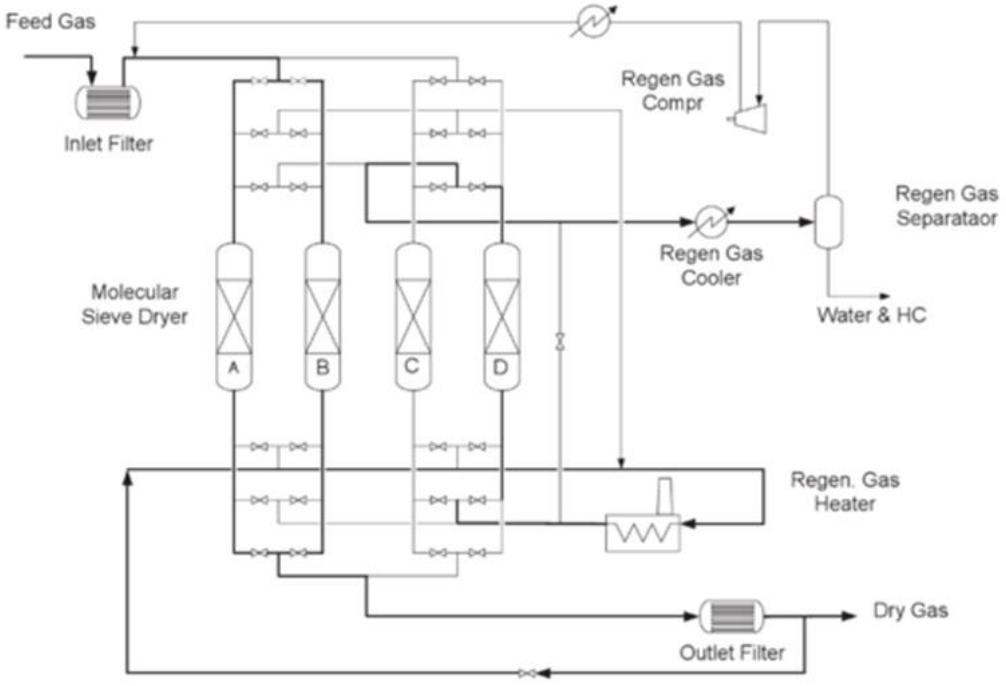

Figura 20: Esquema de processo de desidratação por leito sólido típico. Fonte: (Mokhatab S. 2015).

3.10.1 Modo de operação 3+1:

Os desidratadores podem operar em modo 3 + 1, o que quer dizer, 3 colunas em paralelo em adsorção e 1 coluna em regeneração. Na verdade, 3 vasos estarão removendo vapor de água do gás úmido de alimentação, enquanto 1 leito está sendo regenerado com uma parte da corrente de gás seco (5 -10%). As vantagens de 3 leitos operando em paralelo são menores perdas de carga e uma vida util estendida da peneira molecular devido a menor frequência de regeneração. Sendo a direção do fluxo determinada, os passos de adsorção, despressurização e repressurização apresentam fluxo em direção descendente através do leito, e os passos de aquecimento e resfriamento apresentam fluxo de gás em direção ascendente. Os leitos de

desidratação são configurados para operar de acordo com um tempo de ciclo pré-definido. (Mokhatab S. 2015)

Para 3 leitos em paralelo, um ciclo aproximado de adsorção é de 12-18 h de regeneração, seguido por 5- 6 h de regeneração. A regeneração é composta pelo passo de despressurização (30 min), 3 h de aquecimento e 2 h de resfriamento e finalmente 30 min de repressurização. O tempo de ciclo é geralmente indicado pelos fabricantes de peneiras moleculares e pode ser ajustado durante o *start-up* da unidade (início da operação da unidade). . Na Figura 21 pode-se ver uma típica sequência de operação para um sistema de quatro vasos de desidratação. (Mokhatab S. 2015)

Elapsed time	Bed A	Bed B	Bed C	Bed D
0:20	A	D	A	A
3:15	A	H	A	A
2:05	A	C	A	A
0:20	A	R	A	A
0:20	A	A	D	A
3:15	A	A	H	A
2:05	A	A	C	A
0:20	A	A	R	A
0:20	A	A	A	D
3:15	A	A	A	H
2:05	A	A	A	C
0:20	A	A	A	R
0:20	D	A	A	A
3:15	H	A	A	A
2:05	C	A	A	A
0:20	R	A	A	A

A, adsorption; C, cooling; R, repressuring; H, heating; D, depressuring.

Figura 21: Típica sequência de operação 3+1 para um ciclo de 24 h. Fonte: (Mokhatab S. 2015)

3.10.2 Considerações de *Design* de Unidade

a. Perda de Carga:

A perda de carga ao longo do leito de adsorção pode ter um custo significante. Uma grande perda de carga no desidratador impacta na eficiência dos processos seguintes, como por exemplo, recuperação de NGL. O modo 3+1 reduz a perda de carga por dividir grandes vazões por 3. O ideal é que a perda de carga não ultrapasse 8-10 psi (0,55-0,69 bar), sendo o valor ideal, 3-5 psi (0,2-0,35 bar) (Mokhatab S. 2015). A perda de carga ao longo da unidade como um todo é normalmente especificada. Pois o OPEX é sensível a tal fato.

A perda de carga ao longo do leito deve ser trivial, se comparada à perda de carga na unidade como um todo. Grande parte da perda de carga de uma unidade de tratamento de gás é atribuída ao *manifold*, válvulas *switching*, e ao longo dos controles. (Campbell 1994).

b. Tempo de ciclo

Outro ponto de economia de capital no projeto é operar o leito próximo ao ponto de ruptura da água (*Breakthougth*). A deterioração das peneiras moleculares cresce com o aumento da frequência de ciclos de regeneração. Cada ciclo de regeneração deposita carbono sobre a superfície da zeólita, por decomposição térmica de hidrocarbonetos pesados presentes no gás de alimentação. Sendo assim, reduzindo o número de ciclos de regeneração e operando próximo ao ponto de ruptura espera-se prolongar a vida do leito (Mokhatab S. 2015)

4- METODOLOGIA:

Existem duas abordagens para a modelagem de processos de engenharia que podem ser utilizadas: modelagem matemática e modelagem através de simuladores de processo. Na engenharia química costuma-se utilizar os simuladores de processo, pois esses conferem expressiva redução de tempo e de custo de ensaios de laboratório e plantas piloto. Exemplos de simuladores de processos comerciais incluem *Pro II*, *AspenHysys* e *AspenPlus*.

4.1- Simulador Aspen Adsorption (ADSIM)

Dentre os simuladores existentes no pacote da *Aspentech*, há um simulador desenvolvido especificamente para processos de adsorção: o *Aspen Adsorption*. Este *software* é mais conhecido pelo seu antigo nome – *ADSIM* – que também determina sua finalidade (*Adsorption Simulator*).

O *Aspen Adsorption* é uma ferramenta de engenharia especificamente desenvolvida para simulação, projeto, análise e otimização de processos de adsorção. É aplicável para, praticamente, todos os tipos de processos de adsorção e permite desenvolver e identificar os adsorventes mais adequados para um propósito particular, bem como avaliar impactos dos ciclos de adsorção e melhorar o funcionamento geral dos processos.

A modelagem de processos de adsorção ainda é pouco difundida, muito restrita e direcionada apenas a objetivos específicos. Desde 1991, o Aspen *Adsim* foi reconhecido como sendo o único simulador comercial para adsorção e, hoje em dia, está sendo mais utilizado por várias indústrias e instituições de ensino. (ASPEN TECHNOLOGY INC. 2005). Além disso, diversos trabalhos, incluindo Fonseca (2011) e Bhatt, Storti e Rota (2015), validaram os resultados fornecidos por este simulador, comparando-os a resultados experimentais, de modo a garantir sua confiabilidade. Posto isso, o *Aspen Adsorption* foi considerado o simulador comercial mais adequado para o desenvolvimento deste trabalho.

4.2 - Cenário proposto

Conforme o exposto anteriormente, a composição do GN pode variar muito de um poço para outro. Aumentos cada vez mais significativos no teor de dióxido de carbono (CO_2), em especial, têm sido verificados no Pré-Sal brasileiro e na Bacia de Campos, inclusive. Um estudo realizado

por Gaffney, Cline & Associates (2010) comprova teores de até 79% de CO_2 em campos do Pré-Sal.

Tal composição, associada à tendência atual de aumento no consumo de gás, nas futuras instalações marítimas de produção e na condição de implantação de ações de medidas mitigadoras, podem levar ao aumento das emissões de CO_2, provocar corrosão e vazamento nas tubulações e ainda diminuir a qualidade do combustível produzido (Amaral 2009).

Apesar da confirmação destas mudanças, pouco se fez no sentido de adaptar os processos de condicionamento para essas novas condições. Os processos utilizados continuam sendo aqueles projetados para um teor de CO_2 baixo ou médio, como por exemplo, 20%. O maior risco imediato da utilização destes processos nas novas condições é condensação de CO_2, isto é, o dióxido de carbono presente pode, nas condições do processo, se liquefazer dentro da coluna de adsorção devido ao alto teor desta espécie no gás.

Neste trabalho, pretende-se simular a operação de uma unidade de desidratação de GN com peneiras moleculares (MS) zeolíticas nas condições usuais de processo, de modo a compreender quais as consequências do aumento do teor de CO_2, juntamente com a variação de pressão, nas condições de operação e no produto final obtido.

É importante salientar que, com o passar do tempo e devido ao método de recuperação terciária de reinjeção de CO_2 no reservatório, o teor de CO_2 tenderá a aumentar no GN (Amaral 2009). Sendo assim, decidiu-se simular cenários desde os mais amenos aos mais extremos (30, 50, 70 e 90% de CO_2, em pressões de 35; 55 e 75 bar), com o objetivo de entender a influência do teor de CO2 em conjunto com a variação de pressões sob a ótica da operação de uma unidade de desidratação por adsorção em MS.

Segundo (Mokhatab S. 2015), os contratos de venda de GN geralmente têm como especificação o teor máximo de água de 7 lb/MMSCF, que corresponde a 147 ppm de água no gás. Todavia para transporte de GN em dutos *SubSea* a 5°C e sob alta pressão de 200 bar, a especificação de teor de água é inferior a 5 ppm mol. Neste sentido, a especificação adotada neste trabalho para GN seco em relação ao teor de água é de 1 ppm mol.

4.3 Simulações propostas

Para simular o processo de desidratação de GN, optou-se por utilizar como corrente de entrada uma mistura ternária de metano, dióxido de carbono e água. A razão desta escolha advém do fato de buscar menor esforço computacional ao se evitar trabalhar com 10 ou mais outros

componentes minoritários que estão presentes em baixíssimos teores no GN típico de campos como Libra. Dessa forma e de posse dos parâmetros do leito de adsorção, pode-se simular a remoção de água no gás de saída da operação, levando-se em conta a transferência de massa, termodinâmica e o equilíbrio da adsorção.

Para as simulações, foram utilizados dois simuladores de processo: (i) *Aspen Hysys*, para determinar a composição do gás de saturado em água a 40°C e alta pressão e também para construção dos envelopes de fase P-T; (ii) *Aspen Adsorption*, para a simulação transiente dos processos de adsorção e de regeneração de leito. Além, do uso do Microsoft Excel e MATLAB para calibração de isotermas de adsorção de CH_4, CO_2 e H_2O em zeólita 4A via estimação de parâmetros das respectivas isotermas com dados de equilíbrio de adsorção da literatura.

4.4 Saturação do gás e envelopes de fases

O gás de alimentação do processo de desidratação encontra-se saturado com água. Esta condição foi replicada no simulador *AspenHysys* versão 8.4 a fim de definir as composições da corrente de carga do processo de adsorção (Gás Saturado- Gas Sat).

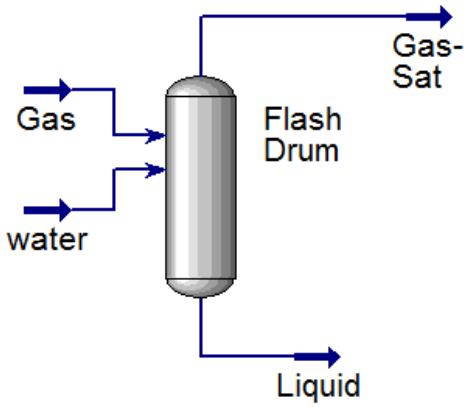

Figura 22: Fluxograma do processo de Flash em HYSYS

Uma corrente de gás natural rico em CO_2 (GAS, Tabela 8) é posta em contato com uma corrente de água pura em um tambor de flash isotérmico, com temperatura e pressão definidas, de forma a emular a corrente de carga típica de GN a desidratar. A corrente gasosa de topo do flash (Gas-SAT) é a corrente de gás saturado a ser alimentada na coluna de adsorção enquanto que a corrente de fundo *(Liquid*) é praticamente água pura que foi colocada em excesso para garantir

a saturação do gás. Definiu-se o valor de vazão de carga compatível com serviços típicos de desidratação de GN em 12 milhões de m³ STD (2,23x10^4 Kmol/h). O fluxograma da simulação é mostrado na Figura 22 e a composição das correntes de entrada e saída do processo para um gás com 50% de CH_4 e 50% de CO_2 é mostrada na Tabela 8.

Tabela 8: Propriedades das correntes gas saturado, caso 5

	GAS	Water	Liquid	Gas-sat
Vazão (Kmol/h)	2,23E+04	2,23E+04	2,24E+04	2,22E+04
Fração molar				
H2O	0	1	0,9925	0,0022
CH4	0.5	0	0	0,4951
CO2	0.5	0	0,0075	0,5027
Fração vaporizada	1	0	0	1
P (bar)	55	55	55	55
T (°C)	40	40	40	40

A partir de simulação como esta, o envelope de fases P-T da corrente de gás saturado a ser utilizado no processo de adsorção foi construído, caso a caso (Caso 1 ao Caso 12).

4.5 Ajuste de parâmetros de isotermas

É de grande importância que os parâmetros do modelo da isoterma sejam corretamente estimados a fim de obter bons resultados nas simulações. Para fins de comparação, fez-se estimações utilizando-se os modelos de Langmuir I e Langmuir III utilizando-se as ferramentas Mcrosoft Excel e Aspen Adsim sobre dados de equilíbrio de adsorção em zeólita 4A da literatura.

Neste trabalho, optou-se por utilizar o modelo de isoterma de Langmuir III, Eq. (3), modelo proposto em adaptação ao modelo de Langmuir I clássico, a fim de incluir e englobar mudanças de temperatura no processo e modelar o equilíbrio da adsorção dos três componentes em zeólita tipo 4A com um único quarteto de parâmetros (IP1, IP2, IP3, IP4) ,os quais podem ser utilizados em diferentes temperaturas.

A. Ajuste de Parâmetros da Isoterma Langmuir I

Seguindo modelo de Langmuir I, Eq. (1), fizeram-se estimações utilizando-se duas ferramentas distintas com o objetivo de obter os parâmetros IP1 e IP2 para cada temperatura e componente do sistema: (i) ferramenta de estimação de parâmetros do *Aspen Adsorption* e (ii) ferramenta de minimização do MS-Excel.

A-1. Estimação de Parâmetros via Aspen-Adsorption para Langmuir I

O modelo Langmuir I ignora a interação entre os componentes, pois os considera como gases ideais. Sendo assim, para reduzir o esforço computacional, as estimações foram realizadas em separado, para cada componente, utilizando-se a ferramenta Estimation do Aspen Adsim, Figura 23.

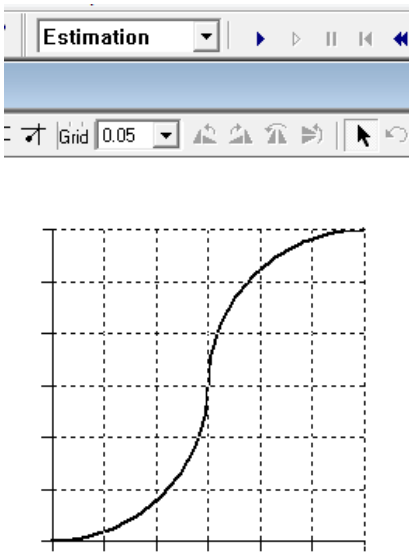

Figura 23: Ilustração da estimação de parâmetros de Isoterma

A-2. Estimação de Parâmetros via MS-EXCEL para Langmuir I

Executou-se ajuste pelo *Microsoft Excel* através da ferramenta Solver para fins de comparação. O Solver é um suplemento do Microsoft Excel utilizado para teste de hipóteses. Utiliza-se o Solver para encontrar um valor ideal (máximo ou mínimo) para uma fórmula em uma célula objetivo, obedecendo as restrições ou limites impostos. O Solver trabalha com um grupo de células, chamadas variáveis de decisão ou simplesmente de células variáveis, usadas no cálculo das fórmulas nas células objetivo e de restrição. O Solver ajusta os valores das células variáveis

de decisão para satisfazer aos limites sobre células de restrição e produzir o resultado que se deseja para a célula objetivo (Microsoft Excel, 2016). No caso, desejava-se obter o valor mínimo da função objetivo de erro relativo entre predições da isoterma e os respectivos dados experimentais da literatura.

Frente à dificuldade em encontrar dados experimentais aptos a calibrar Langmuir I em toda a faixa de variação de temperatura do sistema estudado, com respeito a todos os componentes da mistura gasosa, fez-se necessário a utilização de um modelo de isoterma que permitisse ampla faixa de variações de temperatura compatíveis com TSA. Escolheu-se, pois, o modelo de Langmuir III, Eq. (3).

B. Ajuste de Parâmetros para Isoterma Langmuir III

A isoterma Langmuir III na Eq. (3) ou (3a) representou um sério obstáculo para ser calibrada diretamente com dados de adsorção via otimização não linear, através do Aspen Adsorption. Desta forma, a alta não linearidade do modelo impediu que as estimações via Aspen Adsorption frutificassem quando foram carregados dados de adsorção de baixa temperatura (40^{o}C), simultaneamente com dados de alta temperatura (250^{o}C) e especialmente no caso do sistema H_2O-Zeólita 4A.

Por este motivo, inicialmente fez-se necessário o ajuste de Langmuir I, separadamente em temperatura baixa e em temperatura alta. Desta forma, obtiveram-se como resultado boas estimativas iniciais para a estimação dos parâmetros do modelo mais complexo, Langmuir III.

Nestas estimações, desejava-se encontrar os parâmetros IP1, IP2, IP3 e IP4 da Eq. (3), os quais devem ser especificados e fixados como parâmetros da simulação de um ciclo completo adsorção-dessorção.

Para isso, foram utilizados dados experimentais de *Loading* (*W*) da literatura para diferentes pressões parciais (*p*), em diferentes temperaturas, disponíveis em (Yang 2003), (Jensen 2012) e (PEREZ 2010).

Uma vez que não se obteve convergência com a ferramenta Aspen Adsim, esta estimação foi realizada utilizando-se: (i) Ajuste via MS-EXCEL para todos os componentes quando isto foi possível; (ii) calibração do modelo Langmuir III com MATLAB para H_2O, pois esta não pode ser ajustada via MS-EXCEL.

4.6 Coluna de adsorção simples

Os dados alimentados na simulação da coluna de adsorção simples foram baseados em dados da literatura. Optou-se pela utilização do diagrama mais simples do simulador *Aspen Adsorption,* a fim de diminuir o esforço computacional, como apresentado na Figura 24. Neste fluxograma, Figura 24, estão representadas as correntes de alimentação (Feed), o leito de adsorção (Bed) e uma corrente de saída (Product).

As propriedades definidas para o leito de adsorção e para as correntes estão representadas na Tabela 9 e 10.

Para a simulação foi necessário fornecer ao software diversas propriedades físicas dos componentes (CO2, CH4 e H2O), entre as quais, pode-se citar o peso molecular, a viscosidade e densidade, dentre outras. Para este fim, o *Aspen Adsorption (Adsim)* tem interação com o software *Aspen Properties, logo,* os componentes e suas propriedades são definidos através da base de dados da Aspen.

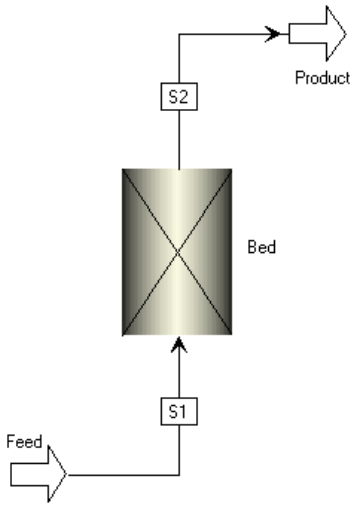

Figura 24: - Fluxograma de processo de adsorção para desidratação de gás natural

Tabela 9: Especificações da Coluna de Adsorção e da Corrente de Alimentação

Símbolo	*Propriedade*	*Valor*	*Unidade*
Coluna ou Leito adsorvente			
Hb	Comprimento do leito***	4	m
Db	Diâmetro interno do leito***	2	m
Corrente de entrada – alimentação			
F	Vazão molar	7436	kmol/h
Y_Fwd("CH4")	Fração molar de metano*	0.5027	-
Y_Fwd("CO2")	Fração molar de CO2*	0.4951	-
Y_Fwd("H2O")	Fração molar de água*	0.0022	-
P	Pressão**	35/55/75	bar
T	Temperatura	40	℃
Corrente de saída – produto			
Y_Rev("CH4")	Fração molar de metano	0.5000	-
Y_Rev("CO2")	Fração molar de CO2	0.5000	-
Y_Rev("H2O")	Fração molar de água	1.00E-06	-

(*) Fração molar na composição do gás saturado, variável segundo caso estudado.
(**) Pressão variável, de acordo com o caso estudado.
(***) Hb e Db variável a depender do dimensionamento ideal do leito.

Tabela 10: Propriedades Zeólita 4A utilizada

Símbolo	*Propriedade*	*Valor*	*Unidade*	*Fonte*
Rp	Raio da partícula adsorvente	1.59	mm	Ruthven, 1984
Ei	Porosidade do leito	0.6	m3 void/m3 bed	Gabrus et al, 2015
Ep	Porosidade da partícula	0.34	m3 void/m3 bead	Ruthven, 1984
ROHs	Densidade do sólido adsorvente	680	kg/m3	Ruthven, 1984
DH ("H2O")	Calor de adsorção para água	-753.588	MJ/kmol	Liang et al., 2006
Cps	Capacidade calorífica do adsorvente	1.07E-03	MJ/kg/K	Qiu, Murashov e White, 2000

4.7 Premissas Adotadas

As seguintes premissas foram consideradas na execução do trabalho:

- O pacote termodinâmico selecionado foi da equação de estado de Peng Robinson, pois é o modelo mais indicado para representar o comportamento termodinâmico de sistemas com gás natural (ASPEN TECHNOLOGY INC. 2005);
- Na entrada foram definidas e fixadas: composição, pressão, temperatura e vazão de acordo com o caso estudado;
- Três componentes definidos para fins de simulação – CH_4, CO_2 e H_2O que representam a maior parte da composição total de GN rico em CO_2, além da H_2O naturalmente que é o objeto da desidratação. É importante salientar que, há ainda muitos outros componentes na composição do gás natural, como H_2S, N_2 e hidrocarbonetos maiores (Zangana 2012). Tais componentes não foram simulados porque não influenciariam apreciavelmente na adsorção com MS já que se apresentam em baixos teores, totalizando menos de 5% da composição do GN;
- Inicialmente, como default do software há uma pequena quantidade de gás (CH_4; CO_2; H_2O) no inventário da coluna adsorvente. Trata-se de quantidades desprezíveis frente às quantidades referentes ao inventário final, não influenciando no resultado e análise;
- Não ocorre nenhum tipo de reação química no processo;
- Somente os fenômenos de adsorção e dessorção foram estudados. Não obedecendo algumas práticas operacionais, tais como rampas de temperatura de regeneração ou ciclos operacionais;
- Modo de operação 3+1 foi adotado, considerando-se vazão total de 12 milhões m3/d, (4 milhões m3/d por vaso) sendo assim a vazão por vaso de 7436 Kmol/h. Temperatura da corrente de entrada de 40°C;
- Vazão de gás seco, na etapa de regeneração, de 10% do valor de vazão de gás para a adsorção.
- Temperatura de regeneração do leito de 250°C. Não foram consideradas rampas ou degraus de aquecimento na entrada do gás seco de regeneração no leito saturado; isto é, este gás é alimentado diretamente na temperatura máxima de regeneração de 250°C. As rampas têm objetivo de proteger a MS evitando choques térmicos e similares, além de representar economia de energia de aquecimento. Mas em termos de dessorção efetiva, 250^{o}C é realmente o patamar térmico que importa.

4.8 Modelo Teórico do Processo de Adsorção

A. Configuração das correntes

Para ambas as correntes (alimentação e produto), optou-se pela configuração *reversible pressure setter*. 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), quanto em fluxo ascendente (etapa de dessorção).

Conforme pode ser visto na Tabela 9, as composições na corrente de saída também foram definidas. O modo simulação exige esta definição como meta e condição inicial para os modelos, mas o *software* recalcula todos os parâmetros para fins de resultado.

B. Configuração do leito

Para as configurações do leito, adotaram-se:

- A corrente de alimentação totalmente gasosa, logo foi escolhido o leito adequado para adsorção de fase gasosa;
- O recheio do leito é formado por apenas uma camada de peneira molecular zeolítica 4A, adsorvente normalmente utilizado para desidratação de gás natural. A opção por camadas diferentes é relevante apenas 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;
- O leito vertical;
- As transferências de massa, energia e momento na direção radial da coluna são desprezíveis, e apenas a coordenada axial é considerada. Isto é, discretização é unidimensional e as derivadas espaciais são avaliadas de acordo com a direção única de fluxo axial, no caso ascendente;
- Não há aquecedores internos ao leito, uma vez que a regeneração é feita em outra etapa do ciclo;
- Ocorre apenas convecção.
- A taxa de transferência de massa foi descrita pelo modelo *Linear Driving Force* – LDF.

C. Discretização das equações diferenciais

O método de discretização das equações parciais diferenciais utilizado nas simulações foi o método de diferenças finitas (UDS1-*Upwind Differencing Scheme 1*), pelos seguintes motivos (ASPEN TECHNOLOGY INC. 2005):

- É o mais utilizado e apresenta bom desempenho;
- É não oscilatório e estável;
- Possui um menor tempo de simulação;
- A precisão é adequada e pode ser regulada pelo aumento do número de nós.

Este método é de primeira ordem, baseado na expansão de Taylor para o caso em que apenas convecção ocorre e tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial z} = \frac{\Gamma_i - \Gamma_{i-1}}{\Delta z} \tag{6}$$

Para o número de nós, que define em quantas unidades infinitesimais a camada de adsorvente no leito será dividida para a realização dos cálculos, foram definidos 20 nós axiais, um valor adequado para o método de diferenciação utilizado.

i. Balanço de Massa Axial

O Balanço de massa assume que os gradientes radiais são desprezíveis, que não há reações químicas e que a transferência de massa segue o modelo *Linear Driving Force* (LDF). Para representar o balanço material, optou-se por dominância do termo convectivo, devido à grande turbulência. Consequentemente, o termo de dispersão (ou difusivo) foi anulado, de modo que o modelo representa o fluxo gasoso como *plug flow*. Isto corresponde a um coeficiente de dispersão nulo, ou número de Peclet infinito (Aspen Technology 2012).

Para um dado adsorbato i, o balanço de massa é dado por:

$$\frac{\partial \left(V_g c_i\right)}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial \overline{W_i}}{\partial t} = 0 \tag{7}$$

Onde:

c_i = concentração do componente i na fase gás

V_g = velocidade superficial

ε_b = porosidade da coluna

$\frac{\partial \overline{W_i}}{\partial t}$ = taxa de transferência de massa

ρ_s = Densidade da partícula

ii. Balanço de Momento Axial

O escoamento de gás num leito poroso pode ser descrito através de correlações de queda de pressão e variação de velocidade (devida à adsorção no seio do fluido). Estas grandezas são relacionadas através do balanço de momento, neste trabalho representado pela equação de Ergun:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\left(\frac{150 \times 10^{-5} \mu_g (1-\varepsilon_i)^2}{(2 r_p \Psi)^2 \varepsilon_i^3} V_g + \frac{1{,}75 \times 10^{-5} M_w \rho_g (1-\varepsilon_i)}{(2 r_p \Psi) \varepsilon_i^3} V_g^2\right) \quad (8)$$

Onde:

M_w = Peso molecular da mistura gasosa

P = Pressão do gás

r_p = raio da partícula

V_g = velocidade superficial

ε_i = Porosidade da partícula

Ψ = Fator de forma da partícula

Essa equação combina as definições da equação de Blake-Kozeny para escoamento laminar e as da equação de Burke-Plummer para escoamento turbulento, comportamento ilustrado na Figura 25. É a mais versátil, mais popular e válida para ambos os tipos de escoamento (Aspen Technology 2012).

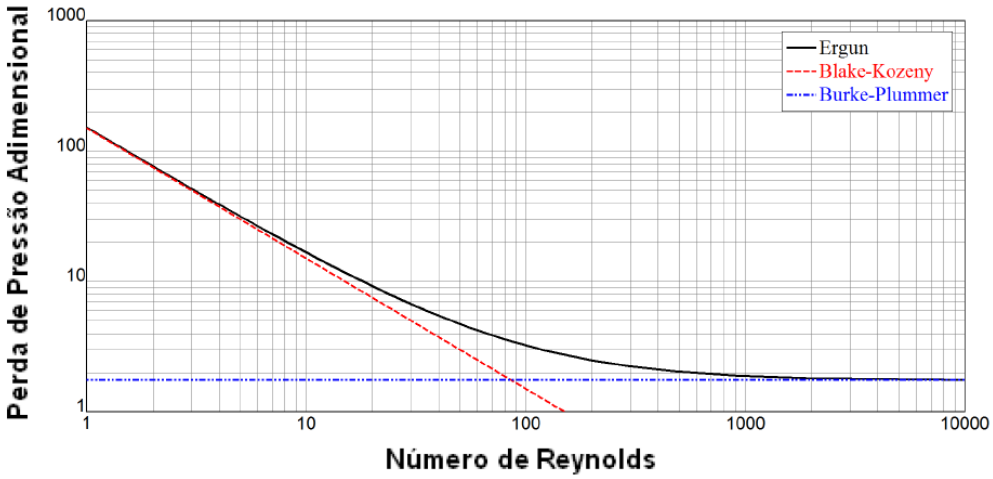

Figura 25: Comparação de cálculo de perda de carga utilizando-se equações para balanço de momento em larga faixa de número de Reynolds – Fonte: (Meyer, Bazan e Walls 2013)

iii. Balanço de Energia Axial

Para o cálculo do balanço de energia foi escolhido o modelo não isotérmico e sem condução. Esta opção ignora a condução térmica axial entre as fases gasosa e sólida e é bastante razoável graças à premissa de que apenas convecção ocorre. Além disso, considerou-se: (i) negligenciável a entalpia da fase adsorvida, (ii) constante o calor de adsorção para cada componente i, (iii) constante o coeficiente de transferência de calor (HTC - *heat transfer coefficient*), (iv) adiabática a operação com relação ao ambiente externo, (v) inexistentes trocadores de calor internos ao leito e (vi) ausência de reação.

Ao mesmo tempo, é preciso considerar que o processo é não isotérmico. Pois a desidratação de gás natural 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, de forma rápida e reversível (Ruthven 1984). Desta forma, o processo é exotérmico, devido à liberação de calor latente do vapor de água ao ser adsorvido. E espera-se, portanto, um aumento da temperatura ao longo do tempo.

Devido à especificação de balanço de energia não isotérmico, o simulador *Aspen-Adsorption* calculará balanços energéticos em fases sólida e gasosa. Considerando-se todas as premissas e simplificações supracitadas, as equações do balanço de energia para um componente i na fase gasosa e sólida, respectivamente, são:

Gasosa:
$$C_{vg}v_g\rho_g\frac{\partial T_g}{\partial z}+\varepsilon_b C_{vg}\rho_g\frac{\partial T_g}{\partial t}+P\frac{\partial v_g}{\partial z}+HTCa_p\left(T_g-T_s\right)=0 \quad (9)$$

Sólida:
$$C_{ps}\rho_s\frac{\partial T_s}{\partial t}+\rho_s\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta H_i\frac{\partial w_i}{\partial t}\right)+HTCa_p\left(T_g-T_s\right)=0 \quad (10)$$

Com: $a_p=(1-\varepsilon_i)\frac{3}{r_p}$ (11)

Onde:

T_g e T_s = temperatura do gás e do sólido, respectivamente

H_i = entalpia do componente i

W_i = concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente de i

P = Pressão do gás

r_p = raio da partícula

V_g = velocidade superficial

ε_i e ε_b = Porosidade da partícula e do leito, respectivamente

HTC = coeficiente de transferência de calor

iv. Transferência de Massa

A transferência de massa segue o modelo *Linear Driving Force* (LDF) da fase gás para o sólido. 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 devida à estrutura porosa do adsorvente. Nos casos em que o adsorvente tem duas regiões distintas de tamanho de poro - macroporos e microporos - a resistência pode ser subdividida para contabilizar separadamente para cada região.

Neste trabalho, será considerado que a resistência à transferência de massa é constante e agrupada – ou *Lumped*. Isto é, todas as forças de resistência, originalmente separadas, são agrupadas como um parâmetro global (MTC - *Mass transfer coeficient*), que compreende a

resistência da película externa e os termos de difusão no macroporo e no microporo, respectivamente.

A transferência de massa para o componente i pode ser expressa como uma relação linear função da concentração de fase gasosa ou de carga em fase sólida (*Wi*):

$$\frac{\partial Wi}{\partial t} = MTC(w_i^* - w_i) \tag{12}$$

Onde:

w_i = Concentração de soluto adsorvido por peso do adsorvente

w_i^* = Concentração em equilíbrio de soluto adsorvido por peso do adsorvente

MTC = Coeficiente de transferência de massa

$\frac{\partial Wi}{\partial t}$ = Taxa de Transferência de massa.

O modelo LDF é o mais frequentemente utilizado, sendo uma simplificação de um modelo que compreende uma equação diferencial que leva em conta o perfil de concentração ao longo do raio da partícula. Este modelo afirma que a transferência de massa pode ser considerada linear, pelo gradiente de concentração no equilíbrio e um valor médio adsorvido no sólido, apresentando a melhor aproximação quando se tem forte influência da transferência de massa intraparticular. Estima-se que o valor de MTC está relacionado com o coeficiente de difusão da partícula, para controle nos macroporos e o coeficiente de transferência de massa intrapartícula. (Aspen Technology 2012)

v. Capacidade de adsorção

A capacidade do leito representa a quantidade de água que o leito adsorvente pode reter num determinado conjunto de condições (temperatura e pressão parcial). Este é um parâmetro muito importante porque nos diz se o adsorvente pode remover uma quantidade maior de água do fluxo de alimentação, isto é, uma vez atingida a capacidade máxima, o adsorvente satura-se e nenhuma adsorção pode mais ocorrer.

A capacidade é definida pela equação a seguir:

$$C = M_w W V_{bed} \rho_b \quad (13)$$

Onde:

C = Capacidade do leito de adsorção

M_w= Peso molecular da água

V_{bed}= Volume do leito adsorvente

W = (*Loading*), kmol/kg de zeólita.

A capacidade que a zeólita é capaz de reter de cada componente é dada pelo fabricante, sendo assim há na literatura diversos valores diferentes para a capacidade da zeólita 4A de adsorver água, variando entre 20 e 22%, em g de água/g de zeólita (Loughlin 2009).

4.9 Planejamento da Análise de Sensibilidade

Através do uso do software comercial da Aspen: Aspen Adsorption (Adsim) e assumindo as premissas, aqui já descritas, foram simulados os casos presentes na Tabela 11 em pressão baixa, média e alta (35, 55 e 75 bar), variando-se o teor de CO2 da corrente de entrada a fim de prever e estudar o comportamento do processo de adsorção nas condições hipotéticas condizentes com o que se espera das condições do Campo de Libra ao longo dos anos.

Como resultado serão obtidos: porcentagem de água na saída em função do tempo e posição no leito, *water loading* de H2O em função do tempo e posição no leito (*W, T, x*), Temperatura do gás, temperatura do sólido em função do tempo e posição no leito (*Tg, Ts, t, x*), perda de carga e dimensionamento da unidade em todos os casos (casos de 1 ao 12), vide Tabela 11.

Os dados de pressão e temperatura ao longo do leito serão analisados e comparados com os resultados obtidos de P versus T do envelope de fase do Gás Saturado referente ao respectivo caso em estudo (caso 1 ao 12).

Tabela 11: Experimentos a serem realizados no simulador Aspen Adsim subdivididos em casos de 1 ao 12.

CO2 %	*Pressão , Bar*		
	35	55	75
30	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento
50	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento
70	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento
90	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento	*(Inventário, t);* *(W, t, x);* *(Tg, Ts, t, x);* *ΔP* Dimensionamento

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição do Gás Saturado

A obtenção dos resultados da simulação do processo de adsorção é fortemente dependente da composição da corrente de entrada. O gás úmido, anteriormente, ao leito de desidratação, passa por compressor e *cooler* (água de resfriamento) localizado a montante da unidade, tomando forma de gás saturado à aproximadamente 40°C. Sendo assim, faz-se necessária a simulação prévia de um tambor de flash, a fim de se obter a composição de água das correntes de entrada, gás saturado, em todos os casos estudados.

Antes´do gás entrar no leito de secagem, faz-se necessária a operação de *feed pre- conditioning:* o gás passa por compressor, resfriamento e processo de separação, afim de retirar o máximo de água livre, muito danosa ao leito adsorvente. Sendo assim, quanto mais alta a pressão de operação, melhor o desempenho da unidade de desidratação. (Mokhatab S. 2015)

O resultado da simulação encontra-se na Tabela 12.

Tabela 12: Resultado Simulação Gás Saturado.

	Pressão (Bar)		
Teor CO2 %	35	55	75
30	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0026 CO2: 0,2970 CH4: 0,7004	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0019 CO2: 0,2963 CH4: 0,7018	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0016 CO2: 0,2956 CH4: 0,7028
50	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0028 CO2: 0,4959 CH4: 0,5013	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0022 CO2: 0,4951 CH4: 0,5027	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0020 CO2: 0,4943 CH4: 0,5037
70	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0030 CO2: 0,6956 CH4: 0,3014	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0025 CO2: 0,6949 CH4: 0,3025	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0025 CO2: 0,6942 CH4: 0,3033
90	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0033 CO2: 0,8960 CH4: 0,1007	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0030 CO2: 0,8959 CH4: 0,1012	Composição Gas Saturado (Fração Molar) H2O: 0,0034 CO2: 0,8951 CH4: 0,1014

Nota-se que com aumento da pressão na corrente de entrada diminui o conteúdo de água do gás saturado. É importante também salientar que o conteúdo de água no gás saturado aumenta em virtude do aumento do teor de CO2 no campo.

Através da simulação de Gás Saturado no Aspen Hysys, pode-se também obter os pontos da curva *Locus* de Bolha e Orvalho para todos os 12 casos, representados nas Figura 26 a Figura 37, abaixo, os quais serão avaliados posteriormente. Nota-se, como já esperado, que na medida em que a fração do componente mais pesado, (no caso CO2) aumenta, o ponto crítico, e como consequência as curvas *locus*, se movem para direita.

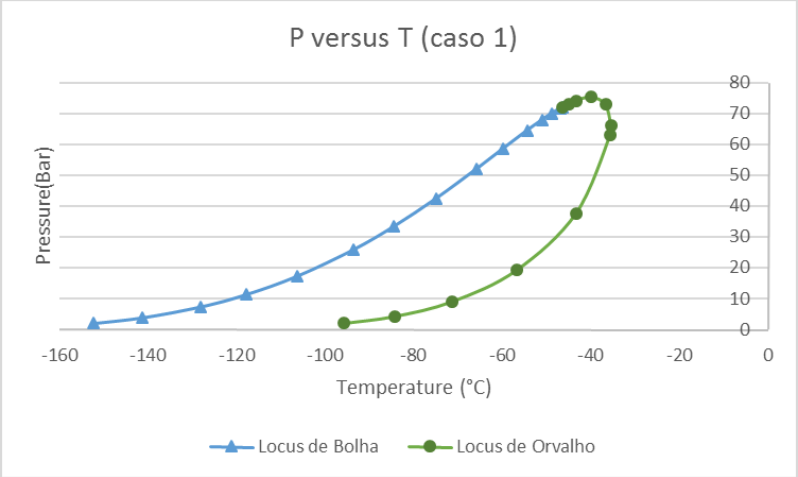

Figura 26: Locus de bolha e orvalho, caso 1: 30/35 (%CO2/Bar).

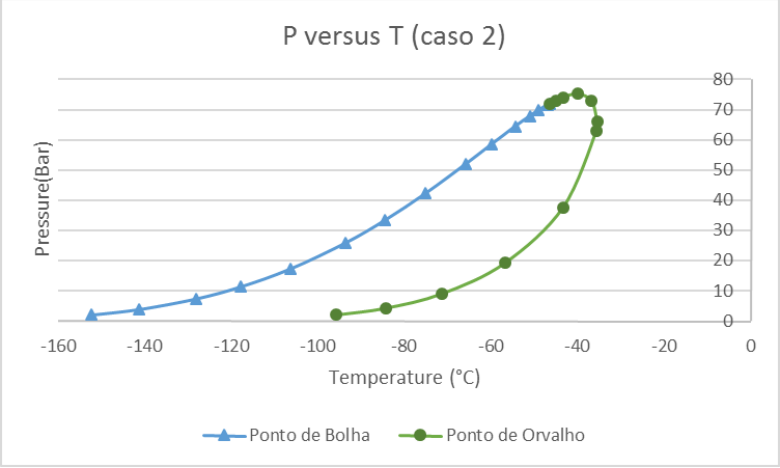

Figura 27: Locus de bolha e orvalho, caso 2: 30/55 (%CO2/Bar).

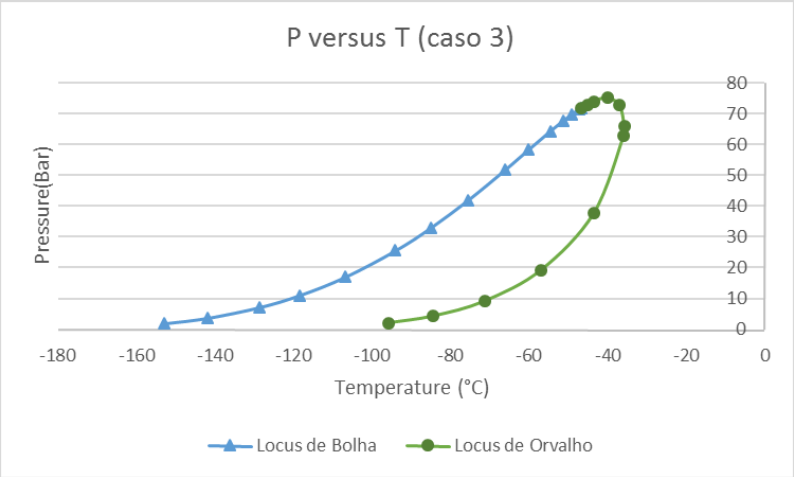

Figura 28:Locus de bolha e orvalho, caso 3: 30/75 (%CO2/Bar).

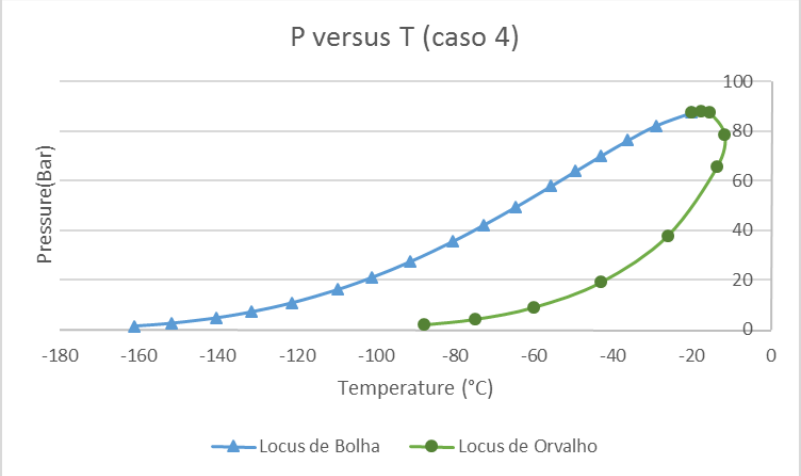

Figura 29: Locus de bolha e orvalho, caso 4: 50/30 (%CO2/Bar).

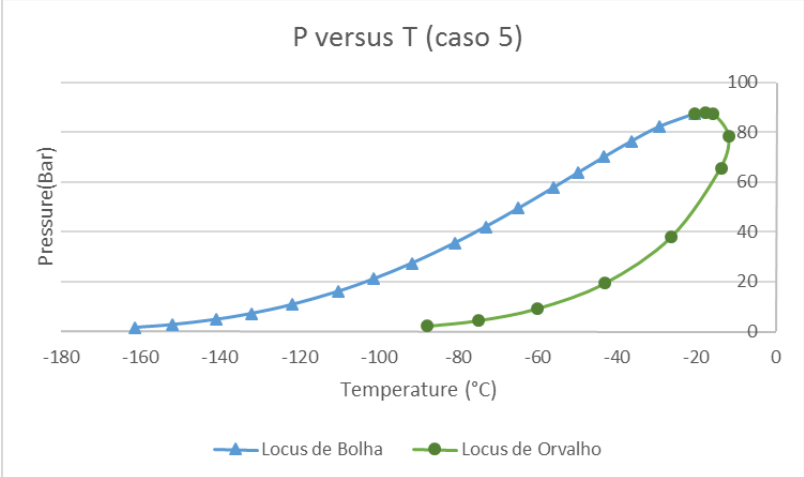

Figura 30:Locus de bolha e orvalho, caso 5: 50/55 (%CO2/Bar).

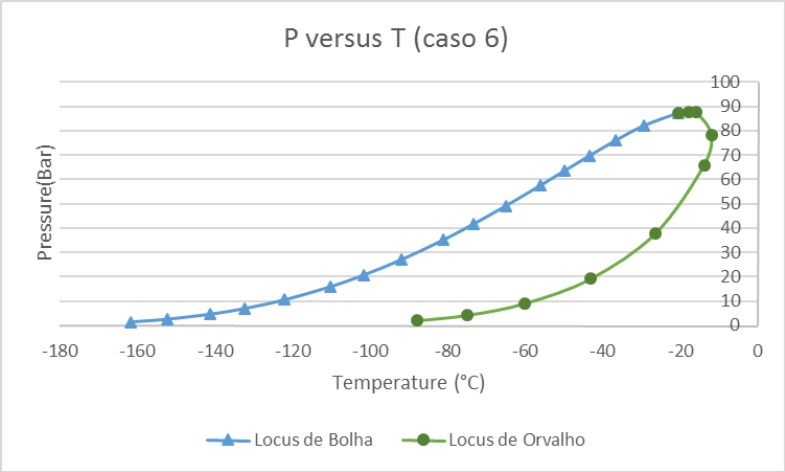

Figura 31: Locus de bolha e orvalho, caso 6: 50/75 (%CO2/Bar).

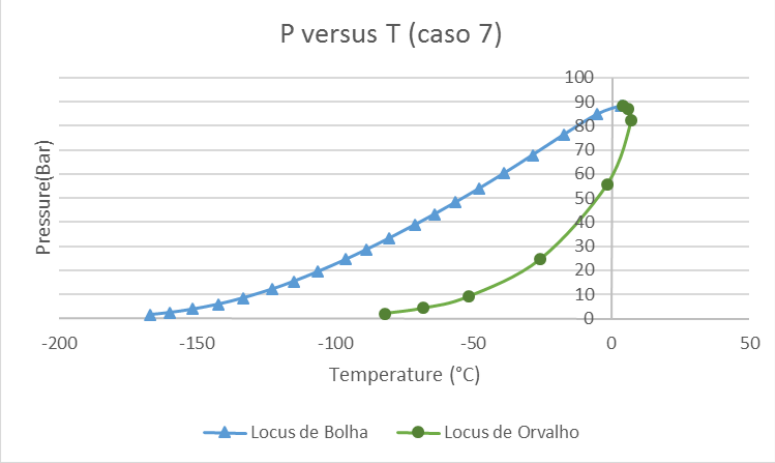

Figura 32: Locus de bolha e orvalho, caso 7: 70/35 (%CO2/Bar).

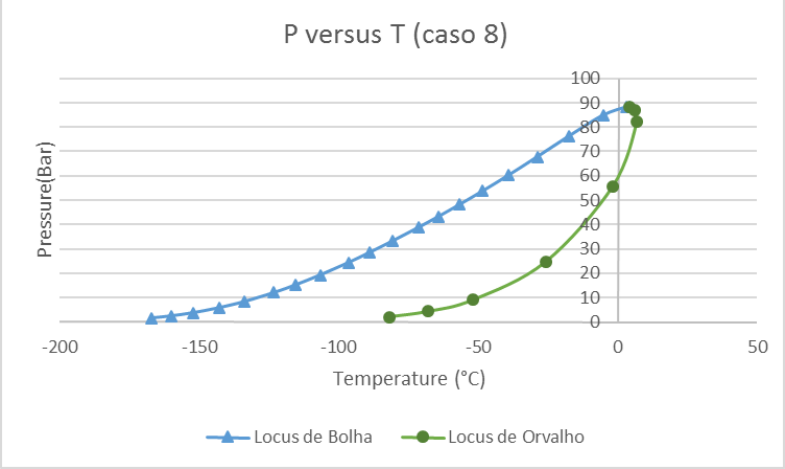

Figura 33: Locus de bolha e orvalho, caso 8: 70/55 (%CO2/Bar).

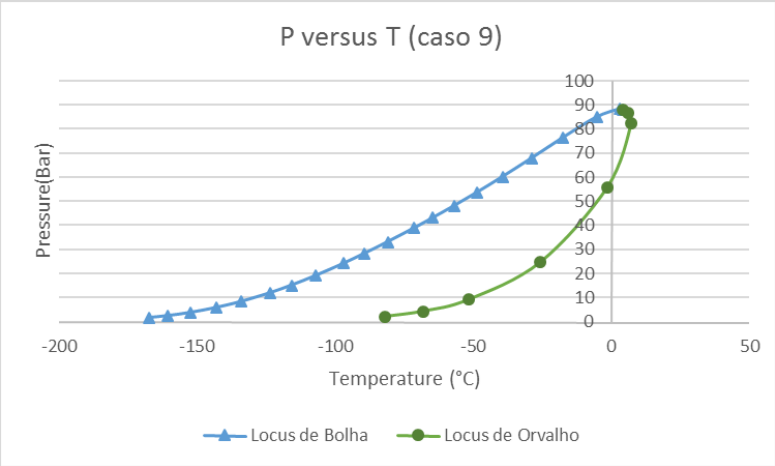

Figura 34:Locus de bolha e orvalho, caso 9: 70/75 (%CO2/Bar).

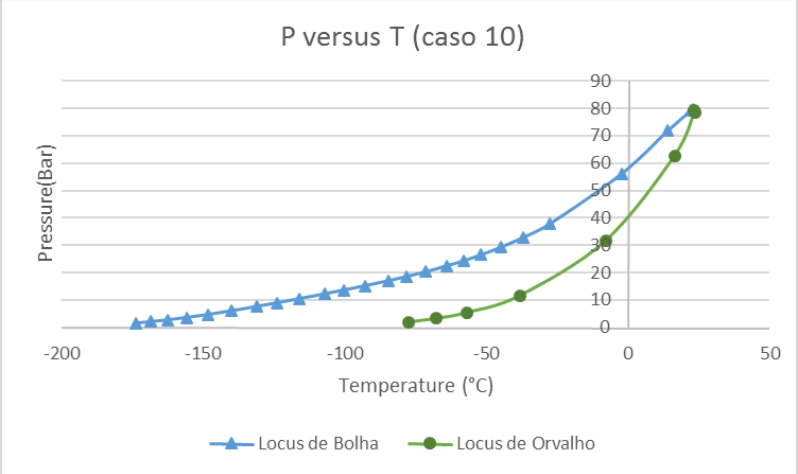

Figura 35:Locus de bolha e orvalho, caso 10: 90/35 (%CO2/Bar).

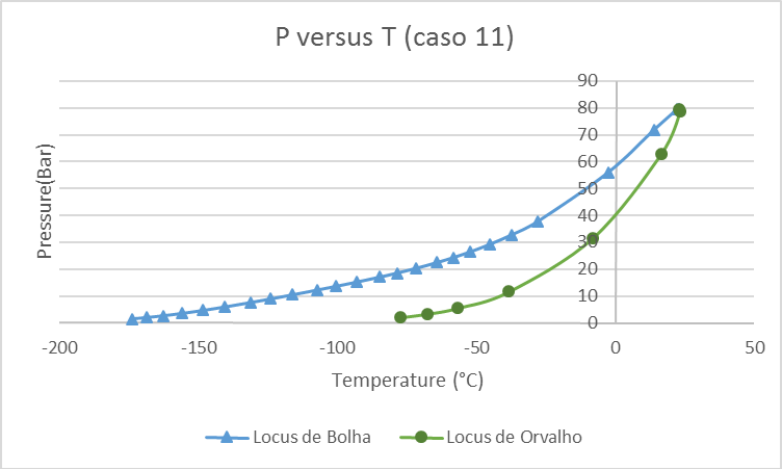

Figura 36: Locus de bolha e orvalho, caso 10: 90/55 (%CO2/Bar).

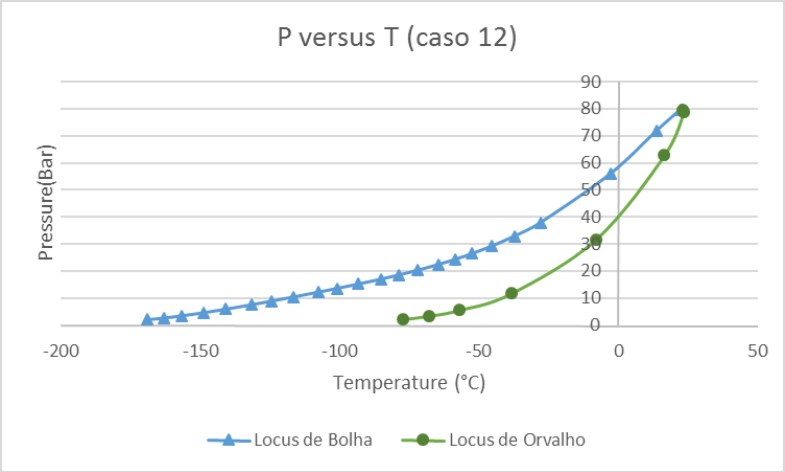

Figura 37:Locus de bolha e orvalho, caso 12: 90/75 (%CO2/Bar).

5.2 Calibração Parâmetros de Isotermas

A- Ajuste de Parâmetros da Isoterma Langmuir 1

A-1. Ajuste de Parâmetros Langmuir I via Adsim

Através do Aspen Adsorption Estimation Toll (ferramenta de estimação do Aspen Adsim, ajustou-se os parâmetros da Isoterma Langmuir 1 (equação 1), para as temperaturas de 293,15 K, 423,15 K, 473,15 K e 523,15 K para a molécula de H2O a ser adsorvida em zeólita 4A, a partir de dados experimentais disponíveis em Yang (2003). Como resultado do ajuste obteve-se os parâmetros IP1 e IP2 do modelo de Langmuir 1 para as diferentes temperaturas supracitadas. Os resultados são mostrados na Tabela 13, abaixo. O ajuste foi feito levando-se em consideração a água como substância pura, sem interação com as demais moléculas da mistura. Foi utilizado, no Adsim, como método matérmatico, o método dos mínimos quadrados e integrador Euler Implícito.

Tabela 13:Resultado do Ajuste de Parâmetros Lang-1 no Aspen Adsim.

Temperatura (K)	IP1 (Kmol/Kg-adsorvente)	IP2 (m3/kmol)
293,15	1,19354000	118,92000000
423,15	0,00017378	0,03314880
473,15	0,00012073	0,04713640
523,15	0,00004532	0,02454580

A-2. Ajuste de Parâmetros Langmuir I via MS-EXCEL

Através do Microsoft Excel (utilizando a ferramenta Solver), pode-se da mesma forma ajustar os parâmetros do modelo de Langmuir 1 (IP1 e IP2), a partir dos mesmos dados experimentais

presentes em Yang (2003) para a molécula de água. O método metemático utilizado para estimação foi o Gradiente Reduzido, GRG não linear. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 14 abaixo.

Tabela 14: Resultado estimação parâmetros Lang-1 no Microsoft Excel.

Temperatura (K)	IP1 (Kmol/Kg-adsovente)	IP2 (m3/kmol)
293,15	1,193339062	118,8994702
423,15	0,000173884	0,033198934
473,15	0,000108079	0,040218726
523,15	6,79172E-05	0,049272603

De cunho dos parâmetros (IP1 e IP2) estimados a partir do Adsim e no MS- Excel, pode-se plotar gráficos comparativos apresentados nas Figura 38 a Figura 50 a seguir.

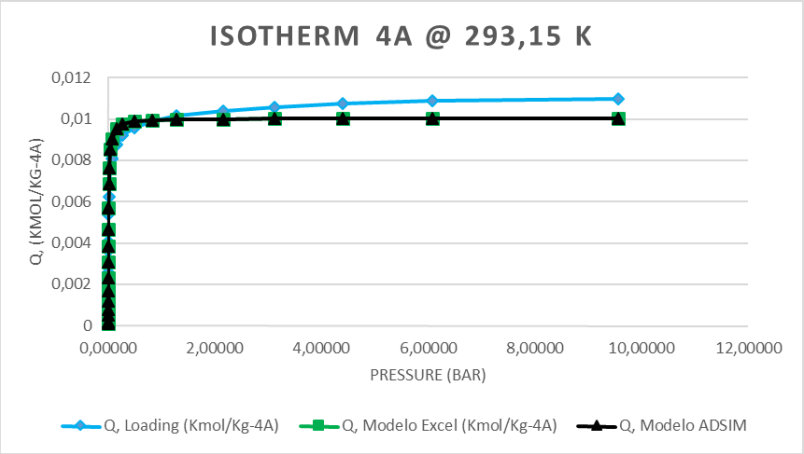

Figura 38: Isoterma de Adsorção de H2O à 273,15 K em MS 4A.

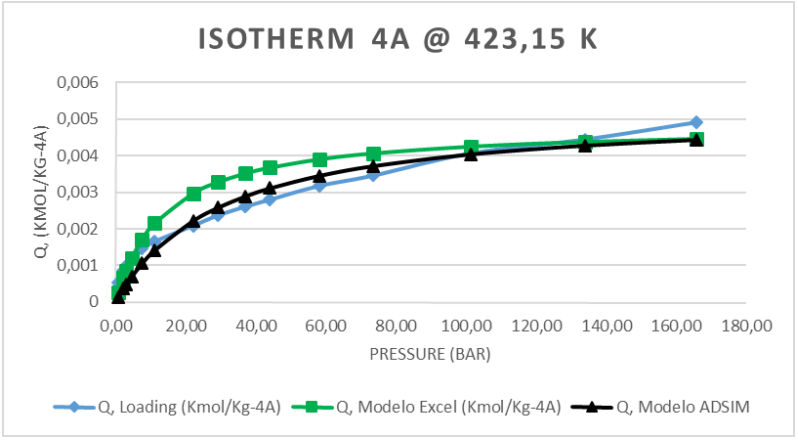

Figura 39:Isoterma de Adsorção de H2O à 423,15 K em MS 4A.

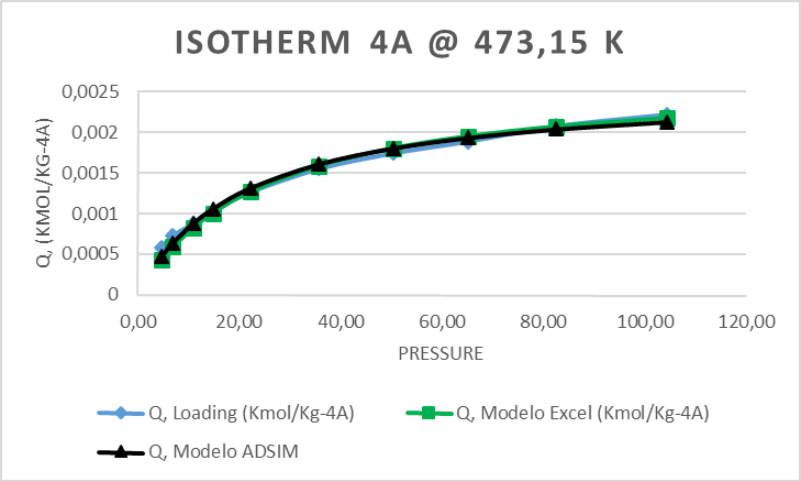

Figura 40:Isoterma de Adsorção de H2O à 473,15 K em MS 4A.

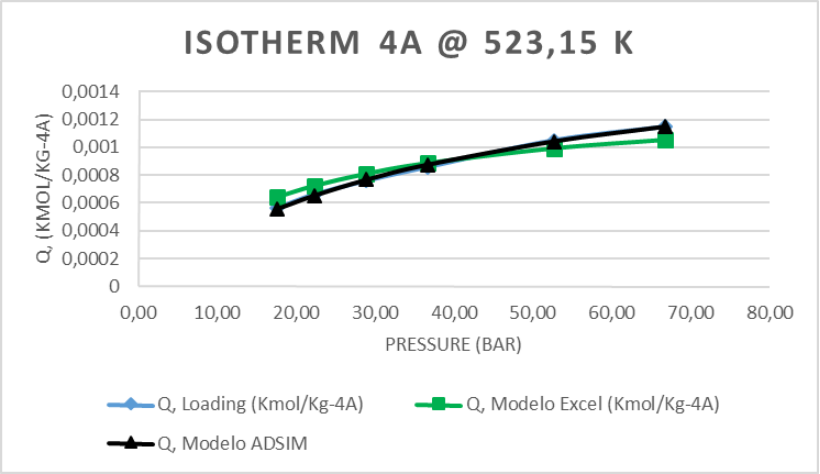

Figura 41: Isoterma de Adsorção de H2O à 523,15 K em MS 4A.

A partir da Figura 38 a Figura 50, observou-se que o ajuste dos parâmetros IP1 e IP2 do modelo de Langmuir 1, mostra-se satisfatório, tanto pela ferramenta Adsim quanto pela utilização do Microsoft Excel, como ferramenta de estimação.

B- Ajuste de Parâmetros da Isoterma Langmuir 3

A operação de desidratação por adsorção é um processo dinâmico, obedecendo as etapas de adsorção e regeneração, o que inclui variações de temperatura de 20 a aproximadamente 250°C (293,15 a 523,15 K). Como o modelo Langmuir 1, não leva em consideração mudanças de temperatura, buscou-se um modelo mais adequado ao sistema em estudo, no qual a variação de temperatura fosse viável. Para este fim, o Aspen Adsorption tem como opção o modelo de

Langmuir 3. Uma derivação do modelo de Langmuir 1 (Clássico), com parâmetros (IP1, IP2, IP3 e IP4) únicos para o conjunto de temperaturas, ver equação 3. A partir dos dados experimentais, presentes na literatura, foi realizado o ajuste dos parâmetros para molécula de água (H2O), dióxido de carbono (CO2) e metano (CH4). Os dados experimentais utilizados no ajuste estão presentes em Yang (2003), (isoterma de adsorção em MS 4A para molécula de H2O), Jensen (2012), (Isoterma de adsorção em MS 4A para molécula de CH4 em T= 248 K ou -25,15°C, T=273 K ou -0,15°C e T= 28,85°C) e em Perez (2010), (Isoterma de adsorção em MS 4A para molécula de CO2 em T= 293,15 K ou 20°C e T= 323,15 K ou 50°C)

B-1. Ajuste de Parâmetros Langmuir III via MS-EXCEL

Como as tentativas de ajuste via Aspen Adsim, não foram bem-sucedidas, sem convergência, optou-se por ajuste via MS-Excel. Através do MS-Excel, ajustaram-se os parâmetros do modelo Langmuir 3 aos dados experimentais, já mencionados, para as moléculas de H2O, CH4 e CO2, utilizando-se da ferramenta MS-Excel: *Solver*. O método matemático utilizado foi o de Gradiente Reduzido, GRG-não linear. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15, a seguir.

Tabela 15: Resultado Ajuste Langmuir-3 para H2O, CO2 e CH4 em MS 4A. própria.

	IP1 (kmol/kg-adsorvente)	IP2 (kmol/kg/K)	IP3 (bar)	IP4 (K)
H2O	0,021513391	-3,94273E-05	4,25E-09	7043,866916
CO2	0,004949088	-6,29477E-06	0,001906942	3020,342254
CH4	0,007749408	-1,77384E-05	0,000827069	1733,427331

A partir dos parâmetros estimados plotou-se gráficos comparativos entre os dados experimentais (aqui chamados de Q, loading) e dados obtidos via modelo (chamados Q, modelo).

Para os componentes CO2 e CH4 o ajuste via MS-Excel se mostrou bem-sucedido. Os IP's de Langmuir-3 encontrados para os mesmos foram totalmente capazes de reproduzir os dados experimentais (Q, loading), como mostrado entre Figura 42 a Figura 46.

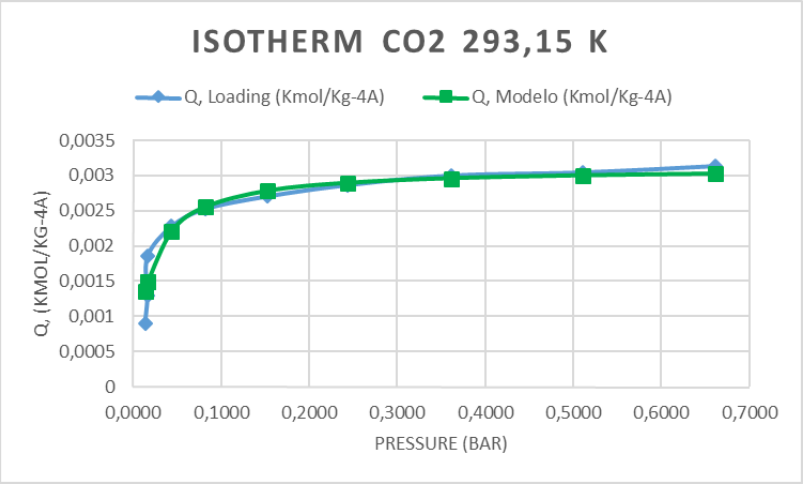

Figura 42: Isoterma de Adsorção de CO2 à 293,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

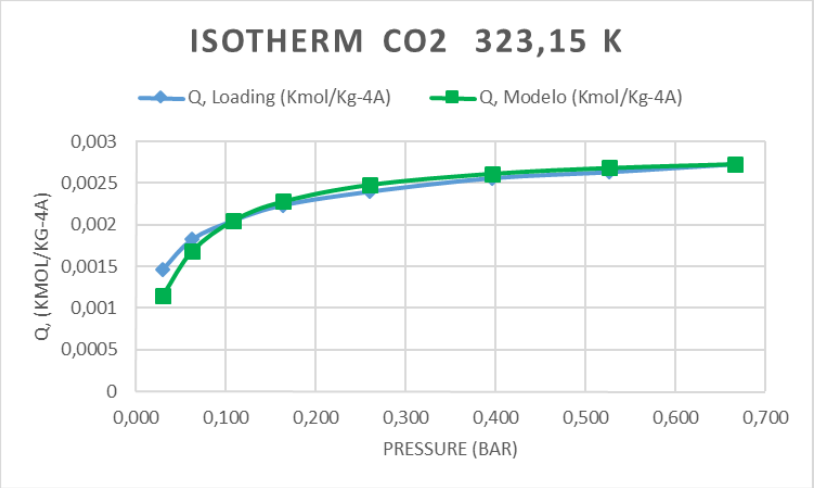

Figura 43:Isoterma de Adsorção de CO2 à 323,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

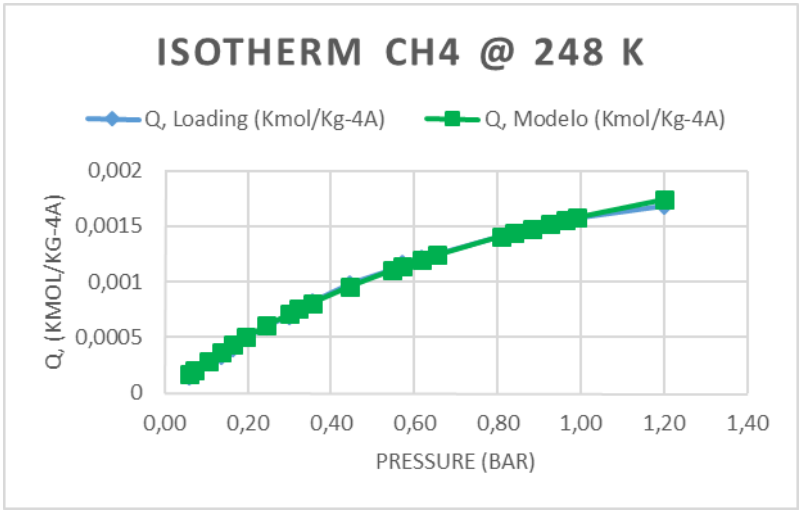

Figura 44: Isoterma de Adsorção de CH4 à 248 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

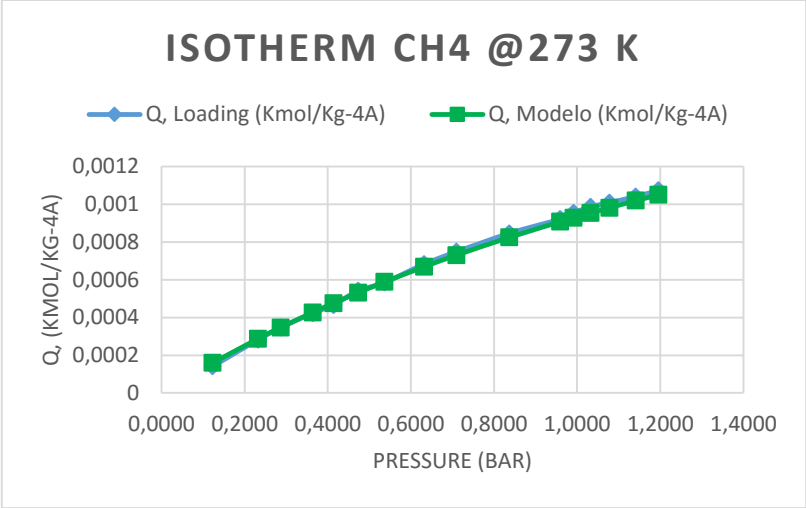

Figura 45: Isoterma de Adsorção de CH4 à 273 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

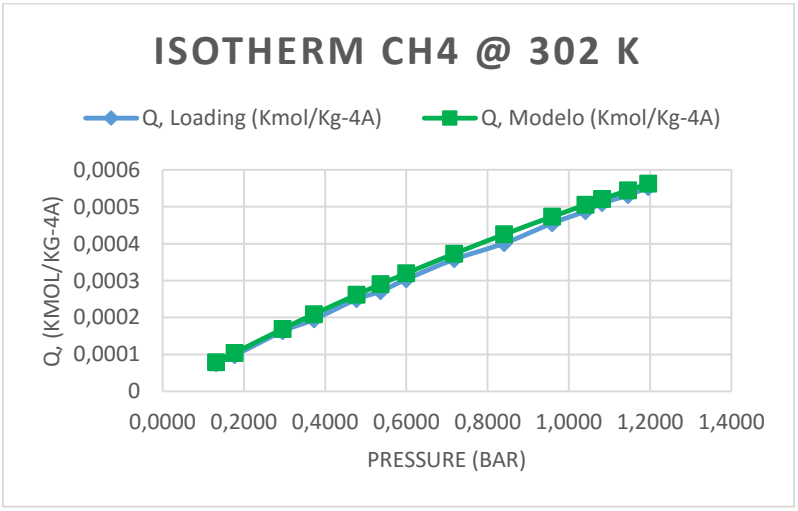

Figura 46: Isoterma de Adsorção de CH4 à 302 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

Das Figura 47 a Figura 50 , são apresentados os resultados de calibração de Langmuir-3 para H_2O em zeólita 4A em temperaturas experimentais de 293.15 K, 423.15 K, 473.15 K e 523.15 K. O otimizador numérico do MS-EXCEL foi utilizado. Os valores estimados para *IP(1), IP(2), IP(3), IP(4)* são mostrados na Tabela 15. É possível verificar, na Figura 47, que apenas os dados de 293.15K foram adequadamente ajustados, estando os dados de 523.15 K (250ºC) afastados das predições do modelo em até 01 ordem de grandeza. Enquanto os dados de adsorção à baixa temperatura (293.15 K) são importantes para modelar a fase de desidratação de gás natural em alta pressão, os dados de 523.15 K (250 ºC) são, por sua vez, críticos para modelagem adequada da regeneração (dessorção) do leito de zeólita 4A que ocorre em alta temperatura.

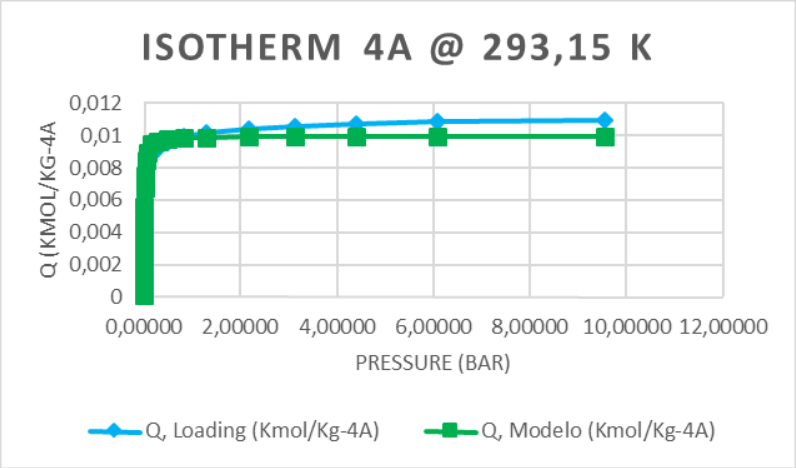

Figura 47:Isoterma de Adsorção de H2O à 273,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

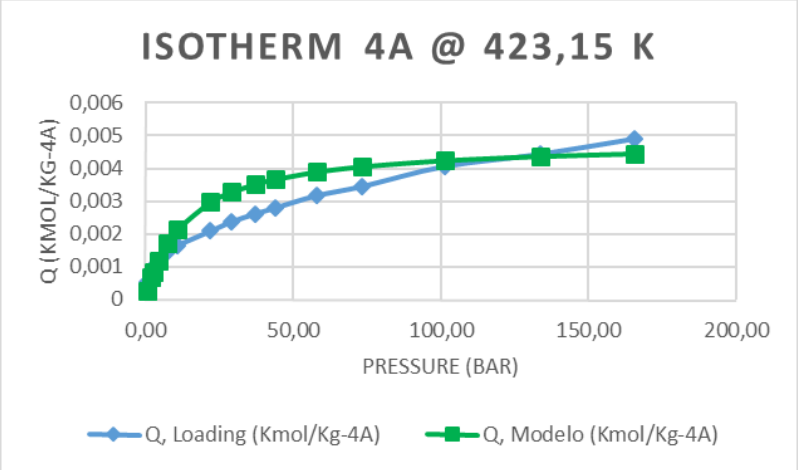

Figura 48: Isoterma de Adsorção de H2O à 423,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

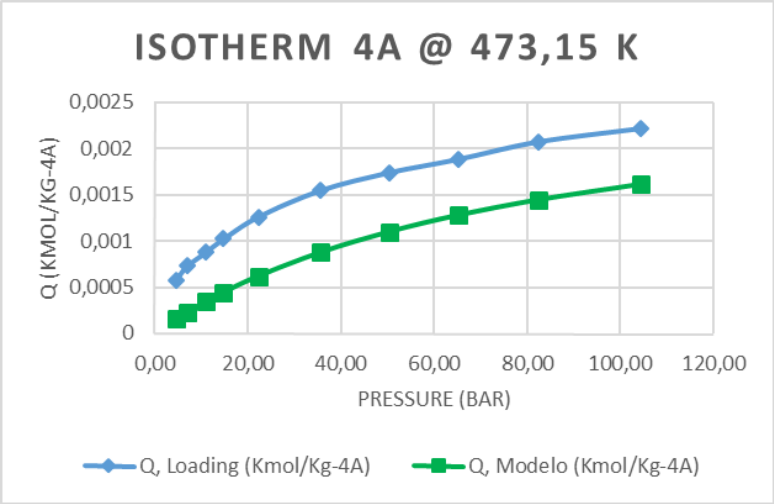

Figura 49:Isoterma de Adsorção de H2O à 473,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

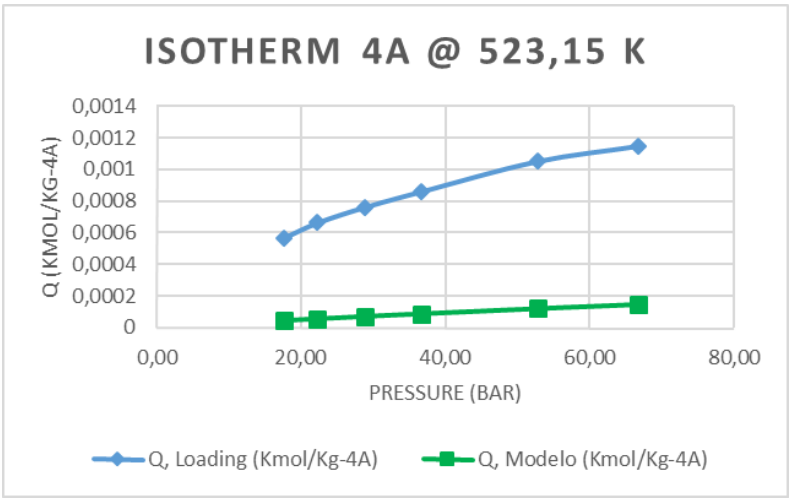

Figura 50: Isoterma de Adsorção de H2O à 523,15 K em MS 4A- Modelo Langmuir-3

O ajuste de Langmuir-3 para H_2O em Zeólita 4A com os dados de quatro temperaturas da Tabela 15 foi executado numericamente pela ferramenta EXCEL de estimação não linear de parâmetros. Porém o processo de estimação com Langmuir-3 sobre os dados de adsorção de H_2O (especialmente no caso desta espécie) mostrou-se passível de problemas, sendo os resultados finais de baixa qualidade. Algumas razões para isto são as seguintes:

- A estimação de parâmetros com Langmuir-3 para H_2O em zeólita 4A é totalmente não linear com trechos de variações abruptas (não monótonas) na resposta (*Loading*) em função das coordenadas temperatura e pressão parcial coexistindo com outros trechos extremamente monótonos de saturação do leito;

- Valores de *Loading* de H_2O variam, em certas zonas, rápida e abruptamente com a pressão parcial e com a temperatura, apresentando variação 10^4 em ordem de grandeza como desde 10^{-6} kmol/kg até 10^{-2} kmol/kg em resposta à variação na pressão parcial de H_2O de apenas 1 bar;
- Haveria sérios problemas numéricos se alguns parâmetros adquirirem valores negativos durante a busca;
- As ferramentas EXCEL de otimização são apenas otimizadores locais (GRG não linear), de modo que também não há garantia de que um ótimo importante foi encontrado ao final de uma busca.

B-2. Ajuste de Parâmetros Langmuir III via MATLAB

Utilizaram-se ajustes indiretos de parâmetros Langmuir-3 via parâmetros Langmuir-1 em diversas temperaturas para H_2O em fase gás sobre Zeólita 4A. Uma vez que os resultados de calibração por ajuste direto de Langmuir-3 para H_2O em zeólita 4A em temperaturas de 293.15 K, 423.15 K, 473.15 K e 523.15 K com otimizador numérico do MS-EXCEL gerou resultados questionáveis do ponto de vista de implementação, uma outra estratégia deve ser tentada, de modo a calibrar Langmuir-3 através de seus parâmetros *IP(1), IP(2), IP(3), IP(4)*. A razão disto é que este trabalho necessita de um modelo de isoterma de adsorção confiável e capaz de operar em temperaturas muito diferentes (como Langmuir-3 teoricamente poderia), visando a simular o comportamento de leito zeolítico 4A em um ciclo completo TSA de desidratação de gás natural que consiste nas seguintes etapas:

- Etapa de Desidratação: Adsorção de H_2O do gás natural saturado em H_2O à baixa temperatura próxima de 40°C e alta pressão (≈50 bar) durante determinado número de horas suficiente para quase saturar o leito com H_2O;
- Etapa de Regeneração do Leito: Dessorção da H_2O do leito com alimentação de gás natural desidratado em alta temperatura (≈250°C) e alta pressão (≈50 bar) também durante certo número de horas suficientes para retornar o leito à sua condição inicial totalmente desprovido de H_2O.

Estando claro que a Abordagem por Ajuste Direto de Langmuir-3, via Excel com otimizador local não deu resultados práticos confiáveis como visto anteriormente, serão tentadas aqui duas Abordagens por Ajuste Indireto de Langmuir-3.

Na Abordagem por Ajuste Indireto de Langmuir-3 lança-se mão dos bons ajustes, segregados por temperatura, de Langmuir-1 para o sistema H_2O-Zeólita 4A mostrados na Tabela 14. Em seguida, procura-se transferir este "conhecimento" para o modelo maior Langmuir-3 de forma que este modelo possa reproduzir o comportamento Langmuir-1 nas várias temperaturas envolvidas. Isto seria capaz de ajustar o modelo de Langmuir-3 para reproduzir adequadamente o comportamento do sistema gás natural com H_2O sobre zeólita 4A nas temperaturas de interesse de um ciclo completo de leito zeolítico 4A na operação de desidratação do gás.

O bom desempenho dos ajustes segregados por temperatura de Langmuir-1 para H_2O em zeólita 4A pode ser conferido na Figura 51. Estes bons ajustes de Langmuir-1 serão usados para calibrar Langmuir-3 indiretamente.

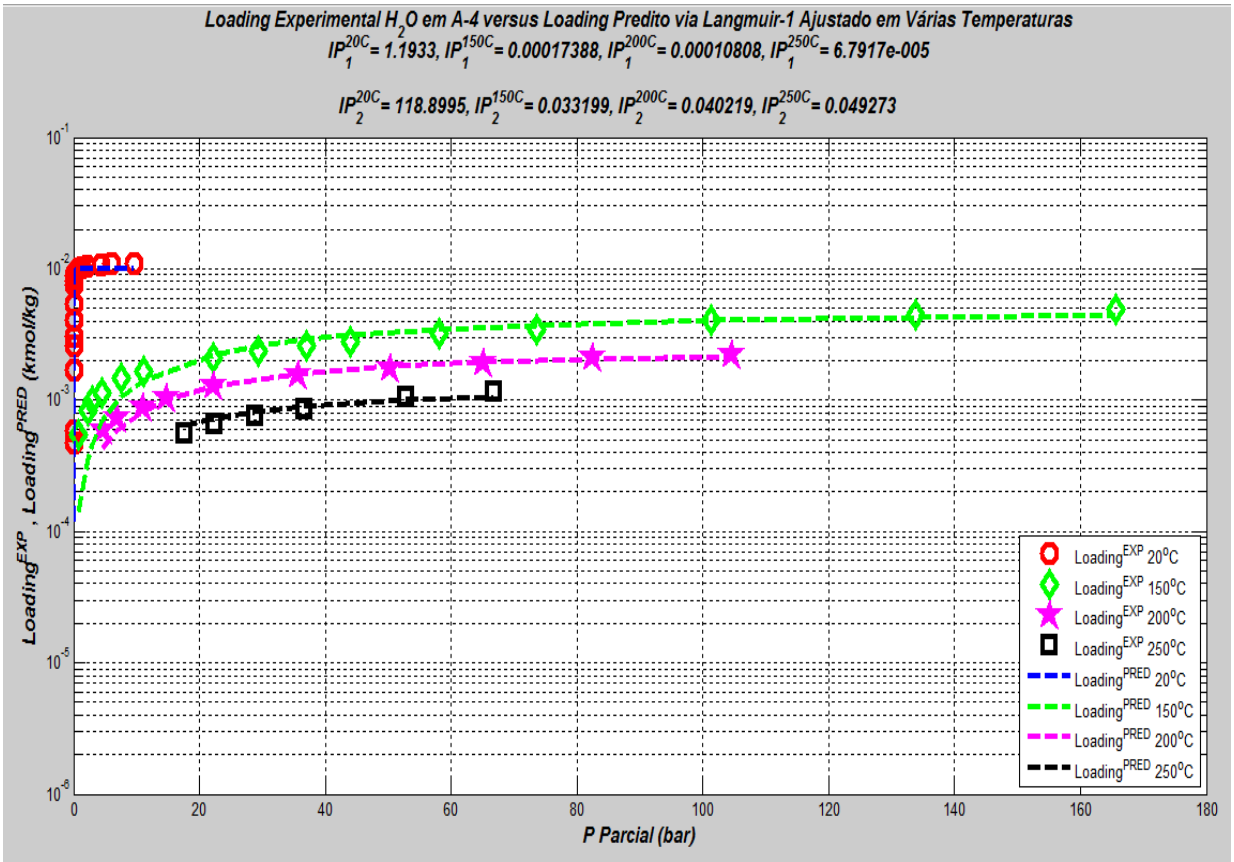

Figura 51: Ajustes de Parâmetros Langmuir-1 para H2O em Zeólita 4A em várias Temperaturas com Otimizador Local do Software MS-EXCEL. Quatro Modelos de Isotermas Langmuir-1 foram Ajustados: 293.15 K, 423.15 K, 473.15 K e 523.15 K.

De posse dos ajustes Langmuir-1 segregados por temperatura, faz-se a correspondência entre os parâmetros Langmuir-1 na Eq. (1) com parâmetros Langmuir-3 na Eq. (3) ou na Eq. (3 a) como mostrado nas Eqs. (14). Desta forma, é possível flexibilizar os parâmetros Langmuir-1 como funções generalizadas da temperatura através da forma Langmuir-3. Usando-se Langmuir-3 na forma da Eq. (3 a) para evitar ambiguidades, os parâmetros Langmuir-1 expressam-se através de parâmetros Langmuir-3 como mostrado nas Eqs. (14).

$$IP(1) = (K_1 + K_2 * T) * K_3 * exp\left(\frac{K_4}{T}\right)$$
$$IP(2) = K_3 * exp\left(\frac{K_4}{T}\right) \qquad (14)$$

Para este novo ajuste, as respostas a obter serão *IP(1)* e *IP(2)* e os parâmetros a estimar serão K_1, K_2, K_3, K_4. Dois ajustes simultâneos (i.e., dois objetivos coexistem) terão de ocorrer, já que há duas respostas envolvidas e parâmetros K_3, K_4 participam da geração de ambas as respostas. Nas Eqs. (15) as respostas *IP(1)* e *IP(2)* serão redefinidas por aplicação de logaritmo em termos de *Y* e *Z* enquanto os parâmetros serão redefinidos em termos do vetor $\underline{\theta}$ de modo que continuarão existindo 04 parâmetros no novo contexto. A variável independente *T* nas Eqs. (14) será redefinida nas Eqs. (15) em termos da nova variável independente *X*. Valores estimados (ou a estimar) de respostas e parâmetros serão assinalados, respectivamente, como $\hat{Y}, \hat{Z}, \underline{\hat{\theta}}$. Valores "experimentais" das respostas correspondem às colunas de 4 elementos na Tabela 1, significando que há *N=4* "experimentos" para os ajustes. O índice *k* será utilizado como índice de "experimento".

$$\begin{aligned}
&Respostas: && Y \equiv ln(IP(1)),\ Z \equiv ln(IP(2)) \\
&Respostas\ Estimadas: && \hat{Y} \equiv ln(\widehat{IP}(1)),\ \hat{Z} \equiv ln(\widehat{IP}(2)) \\
&Parâmetros: && \theta_1 \equiv K_1.K_3,\ \theta_2 \equiv K_4,\ \theta_3 \equiv ln(K_3),\ \theta_4 \equiv K_2.K_3 \\
&Parâmetros\ Estimados: && \hat{\theta}_1 \equiv \hat{K}_1.\hat{K}_3,\ \hat{\theta}_2 \equiv \hat{K}_4,\ \hat{\theta}_3 \equiv ln(\hat{K}_3),\ \hat{\theta}_4 \equiv \hat{K}_2.\hat{K}_3 \\
&Variável\ Independente: && X \equiv 1/T \\
&Índice\ de\ Experimento: && k = 1...N\ \ (N = 4)
\end{aligned} \qquad (15)$$

Por aplicação de logaritmo, as Eqs. (14) definem os novos preditores relacionando as novas respostas aos novos parâmetros e à nova variável independente *X* conforme mostrado nas Eqs. (16):

$$\begin{aligned} \hat{Y} &= ln(\hat{\theta}_1.X + \hat{\theta}_4) - ln(X) + \hat{\theta}_2.X \\ \hat{Z} &= \hat{\theta}_3 + \hat{\theta}_2.X \end{aligned} \qquad (16)$$

Embora a estrutura dos preditores nas Eqs. (16) seja não linear nos parâmetros (especificamente apenas o primeiro preditor é não linear nos parâmetros), há algumas vantagens ao adotar-se a transformação empregada nas Eqs. (16). Isto é aparente no fato de que o preditor $\hat{Z}$ responde linearmente aos parâmetros $\underline{\hat{\theta}}$, enquanto o preditor $\hat{Y}$ resulta da adição de um termo não linear monótono (embora sujeito a questões de positividade do argumento) com um termo linear em $\underline{\hat{\theta}}$.

Como normalmente feito em qualquer procedimento de estimação de parâmetros, algum tipo de ponderação é normalmente associado aos pontos experimentais e às respostas respectivas. No presente caso há duas respostas que merecem tratamentos distintos e "pontos experimentais", também distintos, sob vários aspectos. Por estes motivos, serão adotados ponderadores (pesos) atribuídos arbitrariamente e diferentemente às respostas *Y* e *Z* de acordo com o "ponto experimental" em questão, posto que há valores "experimentais" mais importantes a considerar, como aqueles nas temperaturas extremas de 293.15 K e 523.15 K, sendo 293.15 K ainda mais relevante devido a muito maior quantidade de observações de *Loadings* utilizadas para calibrar o par de parâmetros. Os ponderadores para as respostas Y e Z no "ponto experimental" *k* serão representados, respectivamente, por W_{Yk}, W_{Zk}. A

Tabela 16, sumariza a massa de dados contendo os valores "experimentais" e ponderações para calibração de Langmuir-3 pelas Abordagens de Ajuste Indireto a serem implementadas. Os valores de ponderadores serão definidos oportunamente caso a caso.

Tabela 16: Dados para Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas.

T_k (K)	IP(1) Langmuir-1 (kmol/(kg.bar))	IP(2) Langmuir-1 (bar^{-1})	X_k (K^{-1})	Y_k	W_{Yk}	Z_k	W_{Zk}
293.15	1.193339	118.8995	0.0034112	0.1768	W_{Y1}	4.7783	W_{Z1}
423.15	0.000174	0.033199	0.0023632	-8.6571	W_{Y2}	-3.4052	W_{Z2}
473.15	0.000108	0.040219	0.0021135	-9.1326	W_{Y3}	-3.2134	W_{Z3}
523.15	6.79E-05	0.049273	0.0019115	-9.5972	W_{Y4}	-3.0104	W_{Z4}

B-2.1 Ajuste Indireto Linear de Parâmetros Langmuir-3 via Parâmetros Langmuir-1 em Diversas Temperaturas: H_2O em Zeólita 4A

A primeira Abordagem de Ajuste Indireto de Langmuir-3 será uma estimação linear de parâmetros em dois objetivos. A vantagem da abordagem linear resulta do fato que ela poderá ser útil para prover boa estimativa inicial para uma eventual abordagem não linear mais completa. Por outro lado, os preditores nas Eqs. (16) configuram uma relação não-linear entre respostas e parâmetros. Desta forma, para que a linearidade se manifeste alguma simplificação terá de ser imposta. Isto será feito forçando-se o parâmetro K_2 de Langmuir-3 a assumir valor zero, o que fará $\theta_4 = \hat{\theta}_4 = 0$ e removerá a não linearidade no preditor $\underline{\hat{Y}}$. Em seguida, o parâmetro θ_1 ganhará logaritmo e será redefinido como $ln(K_1.K_3)$. As Eqs. (17) e (18) apresentam a nova versão linearizada do preditor Langmuir-3 originalmente nas Eqs. (15) e (16) com as devidas definições de parâmetros e respostas.

$$
\begin{aligned}
&Respostas: && Y \equiv ln(IP(1)),\ Z \equiv ln(IP(2)) \\
&Respostas\ Estimadas: && \hat{Y} \equiv ln(\widehat{IP}(1)),\ \hat{Z} \equiv ln(\widehat{IP}(2)) \\
&Parâmetros: && \theta_1 \equiv ln(K_1.K_3),\ \theta_2 \equiv K_4,\ \theta_3 \equiv ln(K_3),\ K_2 = 0 \\
&Parâmetros\ Estimados: && \hat{\theta}_1 \equiv ln(\hat{K}_1.\hat{K}_3),\ \hat{\theta}_2 \equiv \hat{K}_4,\ \hat{\theta}_3 \equiv ln(\hat{K}_3) \\
&Variável\ Independente: && X \equiv 1/T \\
&Índice\ de\ Experimento: && k = 1...N\ \ (N = 4) \\
&Ponderador\ de\ Y_k && : W_{Yk} \\
&Ponderador\ de\ Z_k && : W_{Zk}
\end{aligned}
\qquad (17)
$$

$$\hat{Y} = \hat{\theta}_1 + \hat{\theta}_2 . X$$
$$\hat{Z} = \hat{\theta}_3 + \hat{\theta}_2 . X \qquad (18)$$

Para estimar os parâmetros restantes $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3$, que permitirão obter os parâmetros Langmuir-3 $K_1.K_3.K_4$, cria-se o objetivo de mínimos quadrados nas Eqs. (19):

$$Min\ \Psi$$
$$\{\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3\} \qquad (19a)$$

$$\Psi(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}(\hat{Y}_k - Y_k)^2 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}(\hat{Z}_k - Z_k)^2 \qquad (19b)$$

$$\hat{Y}_k = \hat{\theta}_1 + \hat{\theta}_2 . X_k$$
$$\hat{Z}_k = \hat{\theta}_3 + \hat{\theta}_2 . X_k \qquad (19c)$$

A minimização da Eq. (19a) acarretará um problema de Ponto Estacionário em $\Psi(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3)$ que é traduzido nas Eqs. (20). As Eqs. (20), por sua vez, darão origem ao sistema linear na Eq. (21) para $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3$ que é resolvido diretamente via inversão da matriz à esquerda na Eq. (21).

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \hat{\theta}_1} = 0,\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{\theta}_2} = 0,\ \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{\theta}_3} = 0 \qquad (20)$$

$$\begin{bmatrix} \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}\right] & \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.X_k\right] & 0 \\ \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.X_k\right] & \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.X_k^2 + \sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.X_k^2\right] & \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}.X_k\right] \\ 0 & \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}.X_k\right] & \left[\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}\right] \end{bmatrix} . \begin{bmatrix} \hat{\theta}_1 \\ \hat{\theta}_2 \\ \hat{\theta}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.Y_k \\ \sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.X_k.Y_k + \sum_{k=1}^{N} W_{Zk}.X_k.Z_k \\ \sum_{k=1}^{N} W_{Zk}.Z_k \end{bmatrix}$$

(21)

Os ponderadores utilizados no Ajuste Indireto de Langmuir-3 via Regressão Linear sobre parâmetros Langmuir-1 são mostrados na

Tabela 17. Os valores obtidos para $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3$ após resolução do sistema na Eq. (21) e para parâmetros Langmuir-3 $K_1.K_3.K_4$ ($K_2=0$) tirados via Eq. (17) são mostrados na

Tabela **18**. A Figura 52 traz resultados obtidos para a regressão linear simultânea de calibração de parâmetros Langmuir-3 $K_1.K_3.K_4$ ($K_2=0$) via ajuste de parâmetros Langmuir-1 *IP(1), IP(2)* na Tabela 15. A resolução da Eq. (21) para $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3$ ocorreu em MATLAB R2008. A Figura 53 traz os mesmos resultados com temperatura absoluta como abscissa.

Tabela 17: Dados para Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO LINEAR com K2=0] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas

T_k (K)	IP(1) Langmuir-1 (kmol/(kg.bar))	IP(2) Langmuir-1 (bar^{-1})	X_k (K^{-1})	Y_k	W_{Yk}	Z_k	W_{Zk}
293.15	1.193339	118.8995	0.0034112	0.1768	1000	4.7783	1000
423.15	0.000174	0.033199	0.0023632	-8.6571	1	-3.4052	1
473.15	0.000108	0.040219	0.0021135	-9.1326	1	-3.2134	1
523.15	6.79E-05	0.049273	0.0019115	-9.5972	10	-3.0104	1

Tabela 18: Parâmetros Estimados na Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO LINEAR com K2=0] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas

$\hat{\theta}_1$	$\hat{\theta}_2$ (K)	$\hat{\theta}_3$	IP(1)=K_1 Langmuir-3 (kmol/kg)	IP(2)=K_2 Langmuir-3 (kmol/kg.K)	IP(3)=K_3 Langmuir-3 (bar^{-1})	IP(4)=K_4 Langmuir-3 (K)
-22.1705	6550.4327	-17.5655	0.0100002	0	$2.3518.10^{-8}$	6550.4327

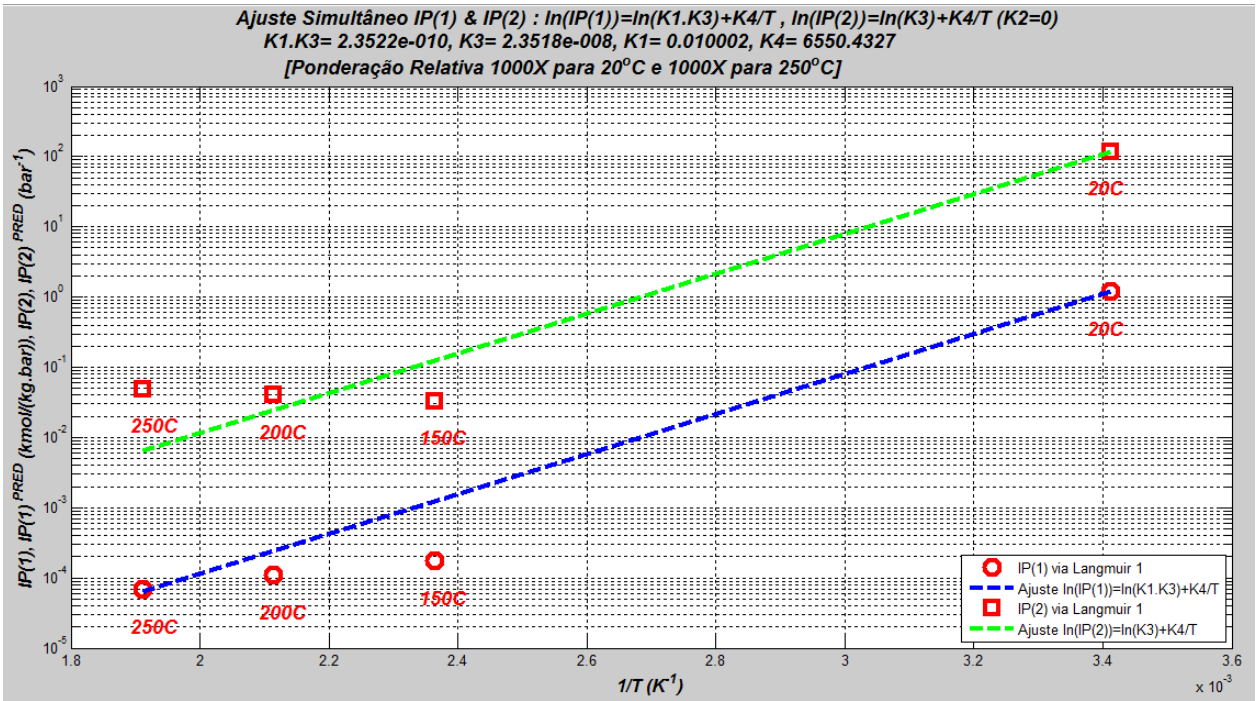

Figura 52: Ajuste Linear Simultâneo de Preditores Construídos com Langmuir-3 com K2=0 para Parâmetros Langmuir-1 Y=IP(1) e Z=IP(2).

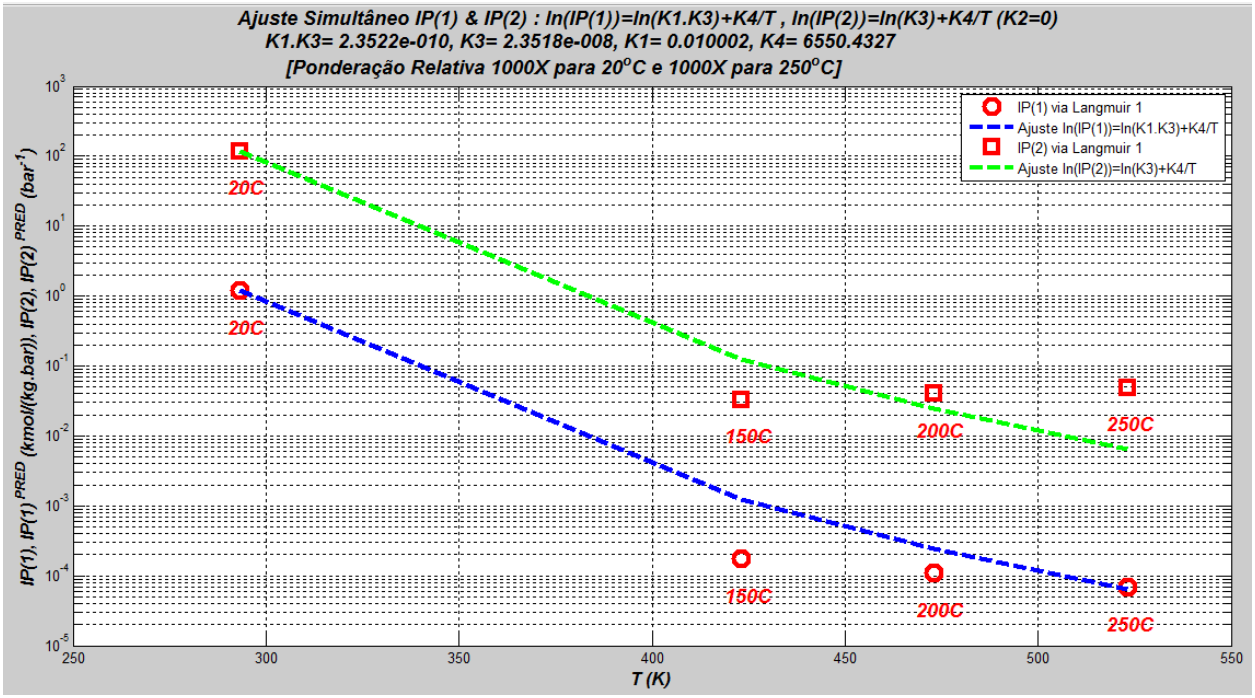

Figura 53: Ajuste Linear Simultâneo de Preditores Construídos com Langmuir-3 com K2=0 para Parâmetros Langmuir-1 *Y=IP(1) e Z=IP(2)* (Gráfico com Temperatura nas Abscissas).

A Figura 54 apresenta a comparação de Parâmetros Langmuir-1 *Y=IP(1)* e *Z=IP(2)* na Tabela 18 versus a Resposta da Isoterma Langmuir-3 com calibração via Ajuste Indireto [Versão Linear] sobre estes Parâmetros Langmuir-1 na Tabela 18. Os parâmetros Langmuir-3 obtidos no formato da Eq. (2) (Tabela 16), são *IP(1)=0.010002 kmol/kg, IP(2)=0 kmol/kg.K, IP(3)=2.351.10^{-8} bar^{-1}, IP(4)=6550.4327 K*. Pode ser visto na Fig. 54 que este Ajuste Indireto [Versão Linear] de Isoterma

Langmuir-3 produziu alguma melhora em relação ao Ajuste Direto na Tabela 15 via otimizador Local do MS-EXCEL sobre os dados das experimentais de Yang (2003). Particularmente, o presente Ajuste Indireto [Versão Linear] melhorou a predição do equilíbrio de adsorção em temperatura alta de 523.15 K, ao mesmo tempo em que mantém a aderência aos dados frios de 293.15 K. Porém ainda há falta de aderência entre a resposta Langmuir-3 e dados a 523.15 K. Esta discrepância comprometerá a qualidade da simulação de ciclo completo de desidratação de gás natural na fase de regeneração do leito com gás desidratado quente. Por este motivo, uma nova abordagem de Ajuste Indireto de Parâmetros Langmuir-3 sobre dados de calibração de parâmetros Langmuir-1 é necessária. Esta nova abordagem será Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] de Parâmetros Langmuir-3 sobre parâmetros Langmuir-1 calibrados.

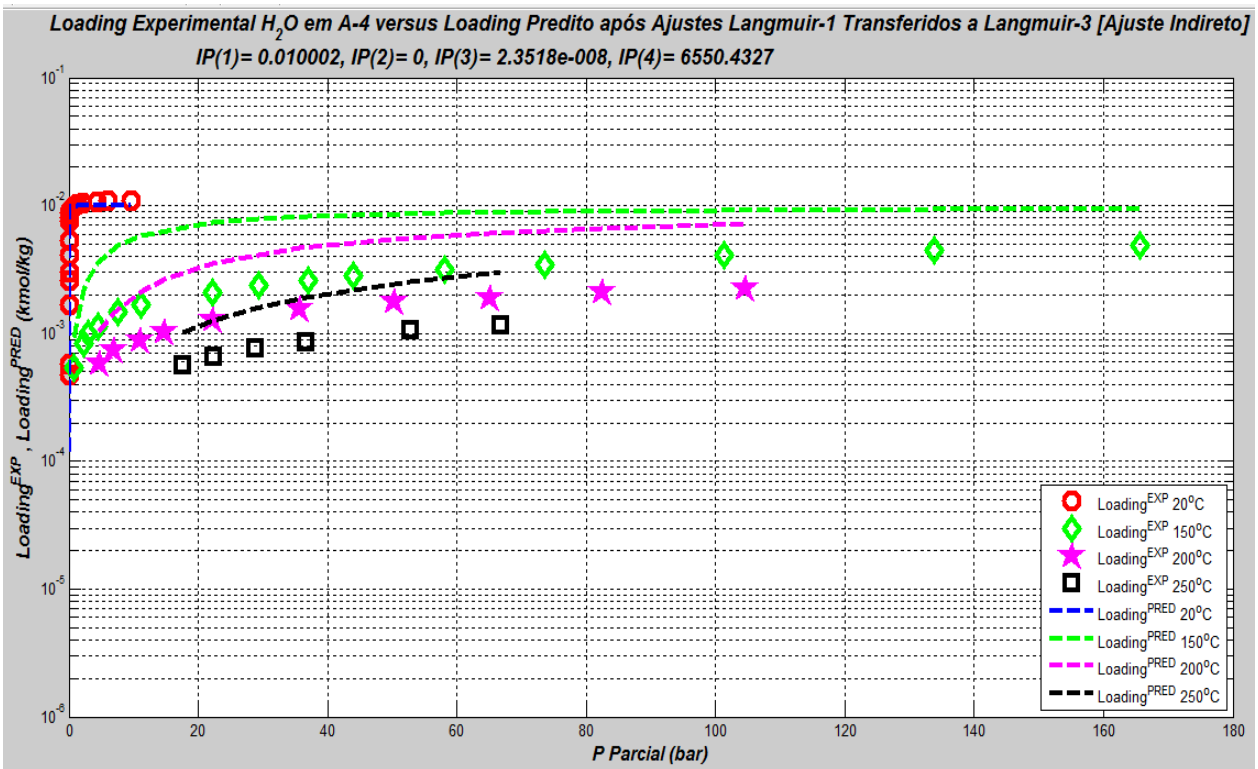

Figura 54: Resposta de Isoterma Langmuir-3 versus Dados Experimentais de Adsorção H2O sobre Zeólita 4A com Calibração via Ajuste Indireto [VERSÃO LINEAR] sobre Parâmetros Langmuir-1 ***Y=IP(1) e Z=IP(2).*** **Parâmetros Langmuir-3 obtidos (Eq. (2)*****): IP(1)=0,010002 kmol/kg, IP(2)=0 kmol/kg.K, IP(3)=2,351.10-8 bar-1, IP(4)=6550,4327 K.***

B-2.2 Ajuste Indireto Não-Linear de Parâmetros Langmuir-3 via Parâmetros via Langmuir-1 em Diversas Temperaturas: H_2O em Zeólita 4A

A Abordagem de Ajuste Indireto [Versão Linear] de Langmuir-3 ainda deixou a desejar nos pontos de alta temperatura como verificado na Figura 54. Por este motivo será erguida uma nova Abordagem de Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] de Parâmetros Langmuir-3 sobre dados de parâmetros Langmuir-1 calibrados em ampla faixa de temperaturas mostrados na Tabela 14. Esta também será uma estimação de parâmetros em dois objetivos, porém com relação não-linear de geração de respostas. Por ser não-linear, esta abordagem demandará uma boa estimativa inicial da solução para dar partida na busca que será evidentemente iterativa. Esta estimativa inicial será a solução obtida na abordagem anterior de estimação linear de parâmetros.

Neste sentido, voltamos aos preditores nas Eqs. (15) e (16) que configuram relação não-linear entre respostas e parâmetros. Ou seja, as definições de parâmetros, respostas e variável independente, utilizadas nesta Abordagem de Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] de Parâmetros Langmuir-3 será exatamente como descrito nas Eqs. (15) e (16). Desta forma, a presente abordagem visará a estimar todos os quatro parâmetros $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$ relacionados nas Eqs. (15) e (16).

$$\begin{aligned}
&\textit{Respostas:} && Y \equiv ln(IP(1)),\ Z \equiv ln(IP(2)) \\
&\textit{Respostas Estimadas:} && \hat{Y} \equiv ln(\widehat{IP}(1)),\ \hat{Z} \equiv ln(\widehat{IP}(2)) \\
&\textit{Parâmetros:} && \theta_1 \equiv K_1.K_3,\ \theta_2 \equiv K_4,\ \theta_3 \equiv ln(K_3),\ \theta_4 \equiv K_2.K_3 \\
&\textit{Parâmetros Estimados:} && \hat{\theta}_1 \equiv \hat{K}_1.\hat{K}_3,\ \hat{\theta}_2 \equiv \hat{K}_4,\ \hat{\theta}_3 \equiv ln(\hat{K}_3),\ \hat{\theta}_4 \equiv \hat{K}_2.\hat{K}_3 \\
&\textit{Variável Independente:} && X \equiv 1/T \\
&\textit{Índice de Experimento:} && k = 1...N\ \ (N = 4)
\end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
\hat{Y} &= ln(\hat{\theta}_1.X + \hat{\theta}_4) - ln\,X + X.\hat{\theta}_2 \\
\hat{Z} &= \hat{\theta}_3 + X.\hat{\theta}_2
\end{aligned} \tag{16}$$

Como antes, os ponderadores para as respostas *Y* e *Z* no "ponto experimental" *k* serão representados, respectivamente, por W_{Yk}, W_{Zk}. A Tabela 17 sumariza a massa de dados contendo os valores "experimentais" e ponderações para calibração de Langmuir-3 pela Abordagem de Ajuste Indireto [Versão Não-Linear].

Para estimar os parâmetros $\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4$ nas Eqs. (15) e (16), que permitirão obter os quatro parâmetros Langmuir-3 K_1, K_2, K_3, K_4, cria-se o objetivo de mínimos quadrados nas Eqs. (22).

$$\begin{aligned} &Min\ \Phi \\ &\{\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4\} \end{aligned} \tag{22a}$$

$$\Phi(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}(\hat{Y}_k - Y_k)^2 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}(\hat{Z}_k - Z_k)^2 \tag{22b}$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_k &= ln(\hat{\theta}_1.X_k + \hat{\theta}_4) - ln\,X_k + X_k.\hat{\theta}_2 \\ \hat{Z}_k &= \hat{\theta}_3 + X_k.\hat{\theta}_2 \end{aligned} \tag{22c}$$

Com as Eqs. (22c), é fácil ver que os termos Θ_k , Ξ_k nas Eqs. (23) correspondem aos resíduos *Valor Predito – Valor Observado para "Experimento" k* no lado direito da Eq. (22b).

$$\begin{aligned} \Theta_k &\equiv ln\,\Omega_k - ln\,X_k + X_k\hat{\theta}_2 - Y_k \\ \Omega_k &\equiv X_k\hat{\theta}_1 + \hat{\theta}_4 \\ \Xi_k &\equiv \hat{\theta}_3 + X_k\hat{\theta}_2 - Z_k \end{aligned} \tag{23}$$

Com as Eqs. (22c) e (13), os resíduos Θ_k , Ξ_k foram isolados e identificados nas Eqs. (24) por conveniência.

$$\begin{aligned} \Theta_k &\equiv \hat{Y}_k - Y_k \\ \Xi_k &\equiv \hat{Z}_k - Z_k \end{aligned} \tag{24}$$

Desta forma o Objetivo a minimizar na Eq. (22b) pode ser escrito como na Eq. (25) equivalentemente.

$$\Phi(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4) = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}.\Theta_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}.\Xi_k^2 \tag{25}$$

Como antes, a minimização do Objetivo na Eq. (22b) ou na Eq. (25) acarretará também um problema de Ponto Estacionário em $\Phi(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4)$ que será resolvido com as Eqs. (26), de gradiente nulo.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\theta}_1} = 0,\ \frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\theta}_2} = 0,\ \frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\theta}_3} = 0,\ \frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\theta}_4} = 0 \tag{26}$$

Operando-se as Eqs. (26), estas darão origem ao sistema Não-Linear de quatro equações algébricas para $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$ representado nas Eqs. (27), com termos definidos nas Eqs. (23).

$$\begin{aligned}
&\sum_{k=1}^{N} W_{Yk} \cdot \frac{\Theta_k}{\Omega_k} . X_k = 0 \\
&\sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \Theta_k . X_k + \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . \Xi_k . X_k = 0 \\
&\sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . \Xi_k = 0 \\
&\sum_{k=1}^{N} W_{Yk} \cdot \frac{\Theta_k}{\Omega_k} = 0
\end{aligned} \tag{27}$$

O sistema de Eqs. (27) poderá ser condensado vetorialmente sob a forma mostrada na Eq. (28), o que o coloca no formato extremamente compacto da Eq. (29).

$$\underline{F}(\underline{\hat{\theta}}) = \begin{bmatrix} F_1(\underline{\hat{\theta}}) \\ F_2(\underline{\hat{\theta}}) \\ F_3(\underline{\hat{\theta}}) \\ F_4(\underline{\hat{\theta}}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} \cdot \frac{\Theta_k}{\Omega_k} . X_k \\ \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \Theta_k . X_k + \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . \Xi_k . X_k \\ \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . \Xi_k \\ \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} \cdot \frac{\Theta_k}{\Omega_k} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{28}$$

$$\underline{F}(\underline{\hat{\theta}}) = \underline{0} \tag{29}$$

O sistema (29) deverá ser resolvido numericamente para $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$ por procedimento iterativo tipo Método Newton-Raphson Multi-Variável com Ajuste de Passo (MNR^{AP}). No MNR^{AP}, tem-se na iteração *n* a estimativa incumbente $\underline{\hat{\theta}}^{(n)}$ da solução $\underline{\hat{\theta}}$ do problema de estimação

não-linear da Eq. (22a). Para produzir novo incumbente $\underline{\hat{\theta}}^{(n+1)}$ possivelmente melhor que $\underline{\hat{\theta}}^{(n)}$, o lado esquerdo da Eq. (29) é substituído por um aproximante linear construído em $\underline{\hat{\theta}}^{(n)}$ como visto na Eq. (30).

$$\underline{F}(\underline{\hat{\theta}}) \cong \underline{F}^{(n)} + \left[\underline{\underline{J}}^{(n)}\right](\underline{\hat{\theta}} - \underline{\hat{\theta}}^{(n)}) \tag{30}$$

Onde $\underline{F}^{(n)} = \underline{F}(\underline{\hat{\theta}}^{(n)})$ e a matriz $\underline{\underline{J}}^{(n)}$ representa a matriz Jacobiana 4 X 4 do sistema da Eq. (19) calculada no ponto base $\underline{\hat{\theta}}^{(n)}$ da iteração *n*. As colunas da matriz $\underline{\underline{J}}^{(n)}$ correspondem às derivadas parciais do vetor $\underline{F}(\underline{\hat{\theta}})$ em relação a cada variável de busca $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$, como mostrado na Eq. (31).

$$\underline{\underline{J}}^{(n)} \equiv \left[\frac{\partial \underline{F}}{\partial \hat{\theta}_1} \quad \frac{\partial \underline{F}}{\partial \hat{\theta}_2} \quad \frac{\partial \underline{F}}{\partial \hat{\theta}_3} \quad \frac{\partial \underline{F}}{\partial \hat{\theta}_4}\right]_{\underline{\hat{\theta}}^{(n)}} \tag{31}$$

Igualando-se a zero a aproximação linear no lado direito da Eq. (20) e resolvendo-a, obtêm-se um vetor deslocamento candidato a levar ao novo incumbente ponto base $\underline{\hat{\theta}}^{(n+1)}$ pela Eq. (32):

$$\underline{S}^{(n)} = \underline{\hat{\theta}} - \underline{\hat{\theta}}^{(n)} = -\left[\underline{\underline{J}}^{(n)}\right]^{-1} . \underline{F}^{(n)} \tag{32}$$

Como o vetor deslocamento é apenas aproximado (embora assintoticamente exato no limite de convergência), convém escolher uma fração (ou ajuste de passo) $t \in [0,1]$ deste deslocamento proposto pelo MNR^{AP} na iteração *n* que corresponde ao vetor $\underline{S}^{(n)}$. Assim a nova proposta de incumbente ponto base é dada pela Eq. (33).

$$\underline{\hat{\theta}}^{(n+1)} = \underline{\hat{\theta}}^{(n)} + t.\underline{S}^{(n)} \qquad , \ t \in [0,1] \tag{33}$$

O valor do Fator de Ajuste de Passo a ser usado na Eq. (33), t $\in [0,1]$, é obtido na iteração *n* via Busca Unidimensional (representada por Busca 1D ou simplesmente B1D) de minimização do Objetivo na Eq. (22b) ou (25) como mostrado na Eq. (34).

$$\begin{matrix} Min \quad \Phi(\underline{\hat{\theta}}(t)) \\ \{t \in [0,1]\} \end{matrix} \tag{34}$$

Onde $\underline{\hat{\theta}}(t)$ é dado pela reta de busca na Eq. (33) formatada como na Eq. (35), sendo que na Eq. (34) $\Phi(\underline{\hat{\theta}}(t))$ representa o Objetivo calculado pela Eq. (25) em $\underline{\hat{\theta}}(t)$.

$$\underline{\hat{\theta}}(t) = \underline{\hat{\theta}}^{(n)} + t.\underline{S}^{(n)} \qquad , \quad t \in [0,1] \tag{35}$$

As Eqs. (32), (34), (35) e (33) definem os principais componentes de uma iteração MNR^{AP}. Deve-se repetir o procedimento nas Eqs. (32), (34), (35) e (33) até que um critério de parada ou de convergência tenha sido atingido. O critério de parada ou de convergência do MNR^{AP} costuma ser definido por um valor limite da norma do vetor deslocamento $\underline{S}^{(n)}$; ou seja, as iterações prosseguem até que, por exemplo, $\left\| \underline{S}^{(n)} \right\| < 10^{-6}$. Outro aspecto opcional é que a etapa de Ajuste de Passo também poderia ser substituída por uma B1D para minimizar o quadrado da norma do vetor $\underline{F}(\underline{\hat{\theta}}(t))$ que se procura anular como mostrado na Eq. (36).

$$\begin{matrix} Min \quad \underline{F}^t(\underline{\hat{\theta}}(t)).\underline{F}(\underline{\hat{\theta}}(t)) \\ \{t \in [0,1]\} \end{matrix} \tag{36}$$

No entanto, será utilizada aqui a versão B1D pela Eq. (34) que é potencialmente mais estável e simples de ser atingida. A implementação MNR^{AP} foi feita em MATLAB R2008 para estimar $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$ e assim os Parâmetros da Isoterma Langmuir-3 para H_2O com zeólita 4A. A etapa B1D do MNR^{AP} foi implementada, através da função *fminbnd* apropriada para execução de B1Ds no ambiente MATLAB.

Para inicialização do MNR^{AP} foram utilizados como estimativa inicial ($\underline{\hat{\theta}}^{(0)}$) valores $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$ tirados pelas Eqs. (15) com os parâmetros Langmuir-3 estimados na seção anterior, Ajuste Indireto [Versão Linear], sobre dados de parâmetros Langmuir-1 em várias temperaturas.

Por fim, para implementar uma iteração do MNR^{AP}, é necessário montar a matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}^{(n)}$correspondente às funções na Eq. (28). Esta matriz 4 X 4 contém 16 posições que serão construídas analiticamente a partir das Eqs. (28). Os termos da matriz Jacobiana da iteração *n*, $\underline{\underline{J}}^{(n)}$, são mostrados nas Eqs. (37), (38), (39) e (40) que correspondem, respectivamente, às quatro linhas da matriz $\underline{\underline{J}}^{(n)}$. Outro aspecto interessante de $\underline{\underline{J}}^{(n)}$é que ela contém todas as derivadas parciais do vetor $\underline{F}(\underline{\hat{\theta}})$ com relação a $\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4$, onde $\underline{F}(\underline{\hat{\theta}})$, por sua vez, corresponde ao gradiente do Objetivo $\Phi(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4)$ relativo a $\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4$; ou seja, $\underline{\underline{J}}^{(n)}$corresponde à matriz Hessiana do Objetivo $\Phi(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4)$. Este fato implica em que $\underline{\underline{J}}^{(n)}$ é uma matriz simétrica. Este aspecto serve como verificador da validade das Eqs. (37), (38), (39) e (40), pois a simetria de $\underline{\underline{J}}^{(n)}$obrigará que $\frac{\partial F_j}{\partial \hat{\theta}_k} = \frac{\partial F_k}{\partial \hat{\theta}_j}$.

$$\frac{\partial F_1}{\partial \hat{\theta}_1} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k^2}{\Omega_k^2} - \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{\Theta_k}{\Omega_k^2} . X_k^2 \qquad (37a)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial \hat{\theta}_2} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k^2}{\Omega_k} \qquad (37b)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial \hat{\theta}_3} = 0 \qquad (37c)$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial \hat{\theta}_4} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k}{\Omega_k^2} - \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{\Theta_k}{\Omega_k^2} . X_k \qquad (37d)$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial \hat{\theta}_1} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k^2}{\Omega_k} \qquad (38a)$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial \hat{\theta}_2} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . X_k^2 + \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . X_k^2 \qquad (38b)$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial \hat{\theta}_3} = \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . X_k \qquad (38c)$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial \hat{\theta}_4} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k}{\Omega_k} \qquad (38d)$$

$$\frac{\partial F_3}{\partial \hat{\theta}_1} = 0 \qquad (39a)$$

$$\frac{\partial F_3}{\partial \hat{\theta}_2} = \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} . X_k \tag{39b}$$

$$\frac{\partial F_3}{\partial \hat{\theta}_3} = \sum_{k=1}^{N} W_{Zk} \tag{39c}$$

$$\frac{\partial F_3}{\partial \hat{\theta}_4} = 0 \tag{39d}$$

$$\frac{\partial F_4}{\partial \hat{\theta}_1} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k}{\Omega_k^2} - \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{\Theta_k}{\Omega_k^2} . X_k \tag{40a}$$

$$\frac{\partial F_4}{\partial \hat{\theta}_2} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{X_k}{\Omega_k} \tag{40b}$$

$$\frac{\partial F_4}{\partial \hat{\theta}_3} = 0 \tag{40c}$$

$$\frac{\partial F_4}{\partial \hat{\theta}_4} = \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{1}{\Omega_k^2} - \sum_{k=1}^{N} W_{Yk} . \frac{\Theta_k}{\Omega_k^2} \tag{40d}$$

Os ponderadores utilizados no Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] de Langmuir-3 sobre parâmetros Langmuir-1 são mostrados na Tabela 19. A ponderação foi usada apenas para dar um pouco mais de importância aos dados a 293.15 K que são muito mais numerosos que aqueles em temperaturas diferentes. Os valores obtidos para após convergência na resolução do sistema nas Eqs. (29) e para Parâmetros Langmuir-3 K_1,K_2, K_3, K_4 tirados via Eq. (15) são mostrados na Tabela 20, juntamente com valores finais obtidos para os Objetivos Parciais (*Y* e *Z*) e Total. A Figura 55 traz comparação dos pontos experimentais de *Loadings* para H_2O em zeólita 4A versus predição de *Loadings* pela Isoterma Langmuir-3 com parâmetros obtidos por este Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] sobre valores de parâmetros Langmuir-1 *IP(1), IP(2)* na Tabela 19. A resolução numérica via MNR^{AP} das Eqs. (19) para $\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2, \hat{\theta}_3, \hat{\theta}_4$ ocorreu em algoritmo MNR^{AP} programado em MATLAB R2008. Foram consumidas apenas 16 iterações MNR^{AP} a partir da solução obtida por Ajuste Indireto [Versão Linear] na seção anterior.

Tabela 19: Dados para Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO NÃO-LINEAR] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas

T_k (K)	IP(1) Langmuir-1 (kmol/(kg.bar)	IP(2) Langmuir-1 (bar^{-1})	X_k (K^{-1})	Y_k	W_{Yk}	Z_k	W_{Zk}
293.15	1.193.339	1.188.995	0.0034112	0.1768	10	47.783	10
423.15	0.000174	0.033199	0.0023632	-86.571	1	-34.052	1
473.15	0.000108	0.040219	0.0021135	-91.326	1	-32.134	1
523.15	6.79E-05	0.049273	0.0019115	-95.972	1	-30.104	1

Tabela 20: Parâmetros Estimados na Calibração Langmuir-3 para H2O em Zeólita 4A por Ajuste Indireto [VERSÃO NÃO-LINEAR] sobre Calibrações Langmuir-1 em várias Temperaturas

$\hat{\theta}_1$ (kmol/kg.bar)	$\hat{\theta}_2$ (K)	$\hat{\theta}_3$ (bar^{-1})	$\hat{\theta}_4$ (kmol/kg.bar.K)
$8.2632.10^{-10}$	6314.6713	-16.7379	$-1.2324.10^{-12}$
IP(1)=K_1 Langmuir-3 (kmol/kg)	**IP(2)=K_2 Langmuir-3 (kmol/kg.K)**	**IP(3)=K_3 Langmuir-3 (bar^{-1})**	**IP(4)=K_4 Langmuir-3 (K)**
0.015358	$-2.2906.10^{-5}$	$5.3803.10^{-8}$	6314.6713
Valor Final do Sub-Objetivo Y $\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Yk}(\hat{Y}_k - Y_k)^2$	Valor Final do Sub-Objetivo Z $\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N} W_{Zk}(\hat{Z}_k - Z_k)^2$	Valor Final do Objetivo Duplo nas Eqs. (15) ou (12b) $\Phi(\hat{\theta}_1,\hat{\theta}_2,\hat{\theta}_3,\hat{\theta}_4)$	Valor Final do Objetivo na Eq. (24) ao final da última B1D $\Phi(\underline{\hat{\theta}}(t))$
1.819	2.6564	4.4753	4.4753

A Figura 55 apresenta a comparação de *Loadings* experimentais de H_2O sobre zeólita 4A versus predições pela Isoterma Langmuir-3 com parâmetros ajustados a partir de valores de parâmetros Langmuir-1 *Y=IP(1)* e *Z=IP(2)* na Tabela 7. A calibração de parâmetros Langmuir-3 ocorreu via Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] sobre Parâmetros Langmuir-1 na Tabela 19 em várias temperaturas. Os parâmetros Langmuir-3 obtidos no formato da Eq. (3) (Tabela 20), são *IP(1)=0.015358 kmol/kg, IP(2)=-2.2906.10^{-5}kmol/kg.K, IP(3)=5.3803.10^{-8}bar^{-1}, IP(4)=6314.6713 K*. Pode ser visto na Figura 55 que este Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] de Isoterma

Langmuir-3 produziu sensível melhora em relação ao Ajuste Direto Langmuir-3 na Tabela 15 via otimizador Local do MS-EXCEL. Particularmente, o presente Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] melhorou sensivelmente a predição do equilíbrio de adsorção em temperatura alta de 523.15 K, ao mesmo tempo em que mantém a aderência aos dados frios de 293.15 K. Os resultados aqui obtidos via Ajuste Indireto [Versão Não-Linear] também são superiores aos obtidos com Ajuste Indireto [Versão Linear]. Os parâmetros aqui obtidos para Langmuir-3 permitirão que esta Isoterma Langmuir-3 seja usada na simulação de ciclo completo de desidratação de gás natural, ou seja, tanto na fase de adsorção a 40°C quanto na fase de regeneração do leito com gás desidratado quente a 250°C.

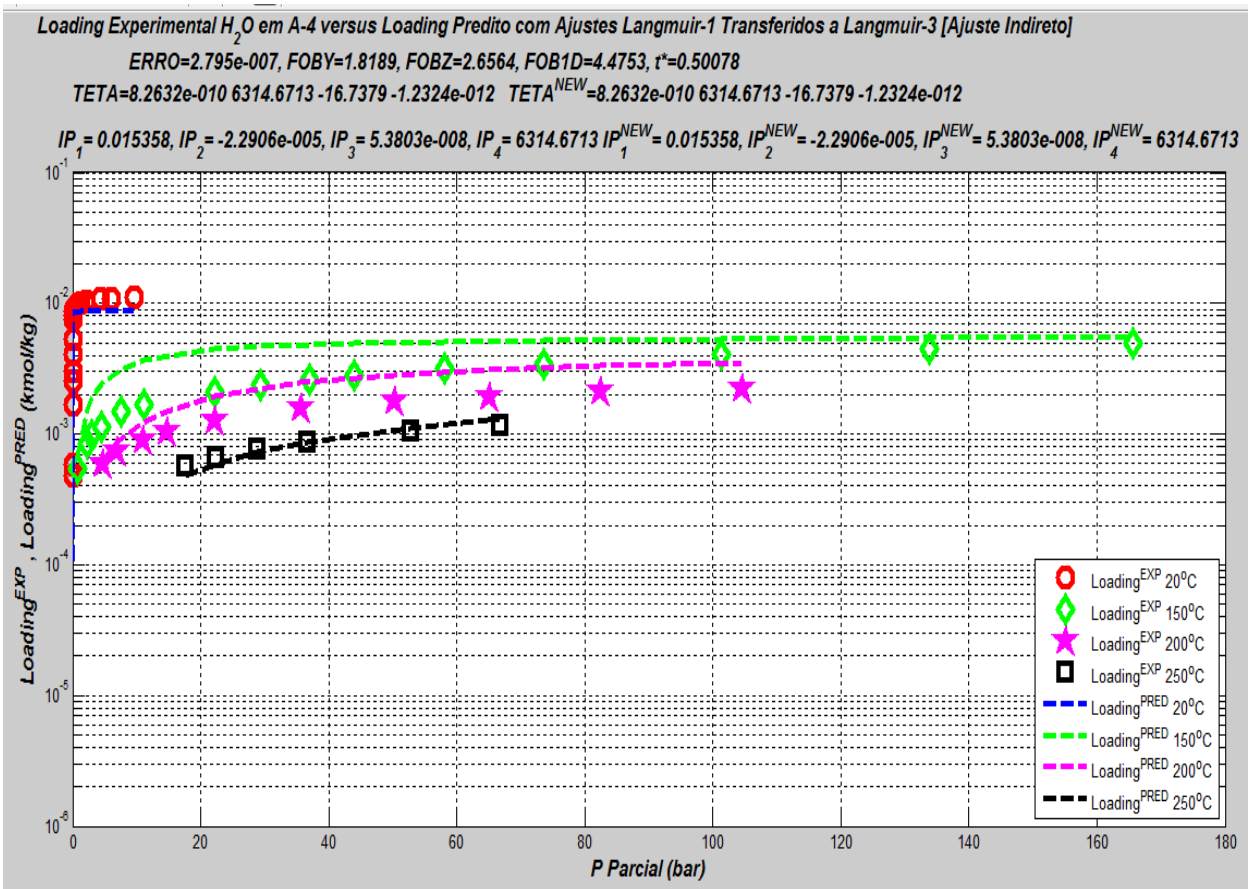

Figura 55: Resposta de Isoterma Langmuir-3 versus Dados Experimentais de Adsorção H2O sobre Zeólita 4A com Calibração via Ajuste Indireto [VERSÃO NÀO-LINEAR] sobre Parâmetros Langmuir-1 ***Y=IP(1) e Z=IP(2).*** **Parâmetros Langmuir-3 obtidos (Eq. (3)):** ***IP(1)=0,015358 kmol/kg; IP(2)=2,2906.10-5 kmol/kg.K; IP(3)=5,3803.10-8 bar-1; IP4=6314,6713 K.***

5.3 Simulação Aspen Adsorption

5.3.1 Dimensionamento (*Scale -Up*) da Unidade

Em um processo de desidratação o dimensionamento correto da unidade é essencial para manutenção do CAPEX em níveis adequados. No simulador Aspen Adsim, tomando-se como base um caso intermediário, o caso 5, (55 bar, %CO2: 0,4951, %CH4: 0,5027 e %H2O: 0,0022), foram simuladas diversas corridas, variando-se a altura e diâmetro do leito (L e D respectivamente). As simulações tiveram como objetivo a obtenção do tempo de saturação do leito (tsat) em operação de aproximadamente 12 h de adsorção. É importante salientar que o tsat deve ser maior que o tempo pré-definido de ciclo de adsorção de 12 h pois o leito não deve saturar durante a operação de desidratação evitando-se o *breakthough*. Além disso deve-se considerar uma pequena margem de segurança, com zeólita fresca restante no leito (NZ- zona livre, não utilizada), pois a MTZ (zona de transferência) move-se durante a vida útil da unidade em função da saturação permanente (inatividade das zeólitas) devido a sucessivos ciclos, conforme abordado anteriormente.

Deve-se, também, respeitar o parâmetro de projeto L/D = 2 a 2,5 indicado por Campbell, 1994 e mínima perda de carga (AP), indicada por (Mokhatab S. 2015) (< 0,5-0,69 bar e ideal em 0,2-0,35 bar).

Abaixo, Figura 56, seguem resultados de saturação do leito obtidos para o caso 5, base, com L=4 e D = 2.

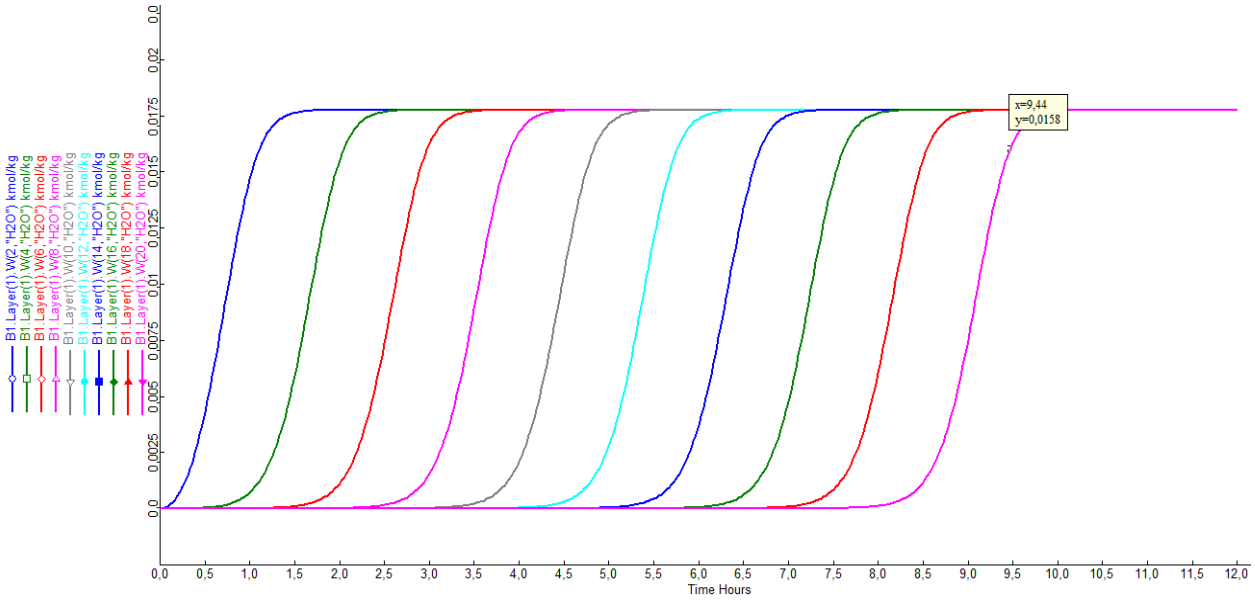

Figura 56: Frente de Água. Caso 5, corrida 1

Vê-se na Figura 56, acima, que o leito atingiu saturação com 9,44 h de operação, necessitando de ajustes no dimensionamento do leito para atingir tempo de saturação maior que 12 h (target para tempo de adsorção).

A Tabela 21 mostra os dados obtidos em simulações consecutivas de ajuste de dimensionamento.

Tabela 21: Resultado Dimensionamento do Leito de Adsorção

CORRIDA	L/D	L (m)	D (m)	tsat (hr)	ΔP (bar)
1	2,00	4,00	2,00	9,44	0,24
2	2,00	6,00	3,00	33	0,06
3	2,50	5,00	2,00	11,36	0,26
4	2,00	5,00	2,50	18,44	0,11
5	2,50	6,25	2,50	21,88	0,14
6	2,25	5,00	2,22	14,22	0,18
7	2,30	5,00	2,17	13,58	0,19
8	2,27	5,00	2,20	14,41	0,19
9	1,89	4,15	2,20	12,1	0,15
10	2,05	4,50	2,20	12,9	0,16
11	2,15	4,30	2,00	10,3	0,23
12	2,00	4,40	2,20	12,5	0,16
13	2,50	5,50	2,20	15,8	0,2

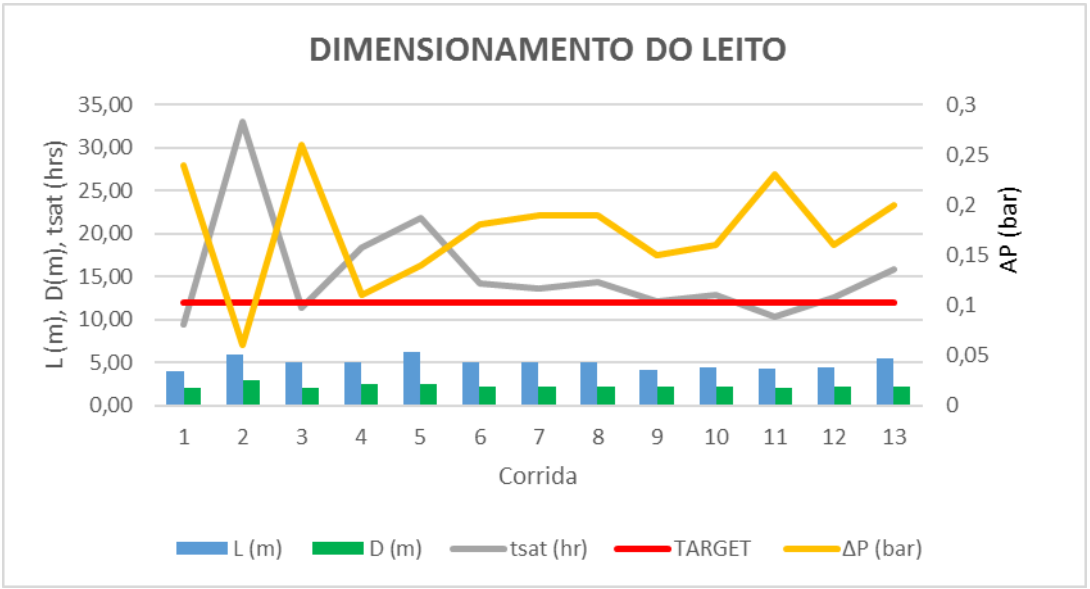

Figura 57: Comparação Dimensionamento do Leito de Adsorção

A partir da Figura 57 e tabela 21, pode-se selecionar o conjunto L e D que melhor atende as expectativas de projeto. As corridas 1, 3 e 11 foram eliminadas pois atingiram tsat menores que 12 h. O leito satura antes de 12 h não atendendo o requisito de projeto de ciclo de adsorção de

12 h. Segundo Campbell, 1994, o tempo de saturação deve ser superior ao tempo de ciclo de adsorção em 30 -40 min. A corrida com tempo de saturação (tsat) mais próximo, respeitando a condição de menor perda de carga versus menor tamanho de leito possível, foi a corrida 12, onde o leito foi dimensionado com L= 4,4 e D =2,2 (tsat = 12,5 h, L/D = 2,00 e AP=0,16).

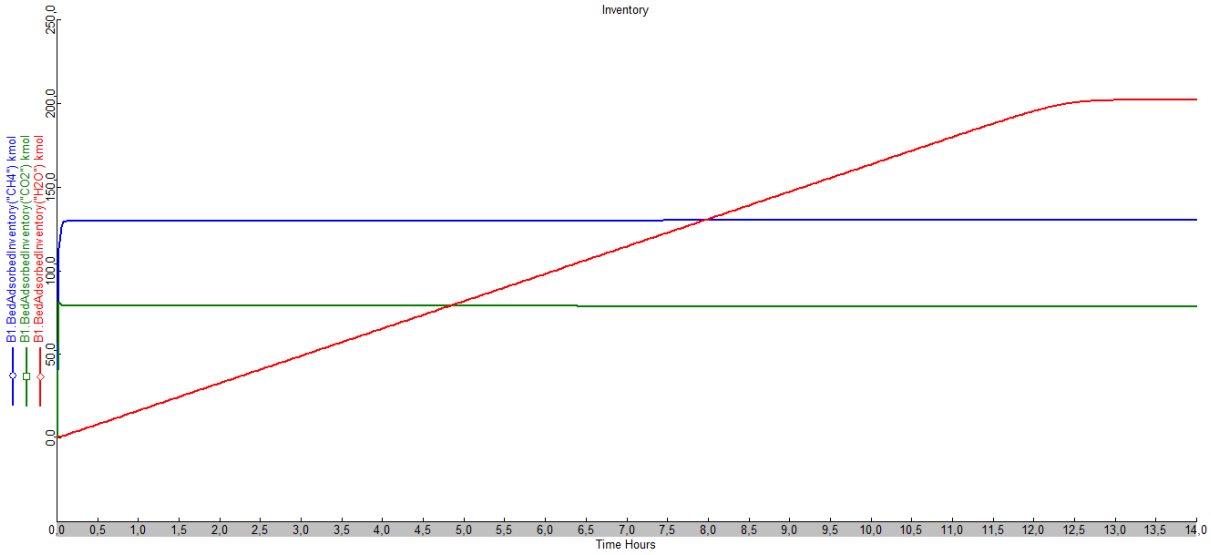

Figura 58: Inventário do leito de adsorção, caso 5, L=4,4 e D=2,2 m.

A Figura 58, acima, mostra o inventário do leito versus tempo de adsorção nas condições do caso 5 (55 bar e 50% CO2), a partir da mesma fica evidenciado a saturação do leito à 12,5 h, sendo assim viável a utilização do ciclo de adsorção de 12 h com dimensionamento de L=4,4 m e D=2,2 m.

Fez-se este mesmo estudo de dimensionamento para os demais casos. O resultado do dimensionamento ideal para um ciclo de adsorção de 12 h, apresenta-se na Tabela 22, a seguir:

Tabela 22: Resultado do Estudo de Dimensionamento caso 1 ao 12 para ciclo de 12 h.

Teor CO2	Pressão °C		
%	35	55	75
30	L=4,9 m e D = 2,3 m tsat: 12,3 hrs ΔP: 0,21 bar	L=4,7 m e D = 2 m tsat: 12,5 hrs ΔP: 0,21 bar	L=4,2 m e D = 1,9 m tsat: 12,2 hrs ΔP: 0,16 bar
50	L=4,9 m e D = 2,4 m tsat: 12,6 hrs ΔP: 0,21 bar	L=4,4 m e D = 2,2 m tsat: 12,5 hrs ΔP: 0,16 bar	L=4,5 m e D = 2 m tsat: 12,3 hrs ΔP: 0,16 bar
70	L=5,0 m e D = 2,4 m tsat: 12,3 hrs ΔP: 0,25 bar	L=4,8 m e D = 2,2 m tsat: 12,5 hrs ΔP: 0,20 bar	L=4,7 m e D = 2,2 m tsat: 12,7 hrs ΔP: 0,13 bar
90	L=5,8 m e D = 2,3 m tsat: 12,2 hrs ΔP: 0,21 bar	L=5,6 m e D = 2,3 m tsat: 12,6 hrs ΔP: 0,20 bar	L=5,6 m e D = 2,3 m tsat: 12,6 hrs ΔP: 0,12 bar

Observa-se que com o aumento do teor de CO2 é exigido maiores leitos e consequentemente maiores vasos para se atingir o mesmo tempo de ciclo de operação de 12 h. Pode-se creditar este fato ao potencial que as moléculas de CO2 tem de competir pelos mesmos sítios que as moléculas de água, exigindo maior quantidade de zeólita. O mesmo fato pode ser observado com a diminuição da pressão. Com a diminuição da pressão, observa-se que o leito também toma maiores proporções em termos de dimensionamento, fato este devido provavelmente à expansão do gás. Tais observações são evidenciadas pela Tabela 23, a qual ilustra o volume necessário de zeólita para operação com ciclo de 12 h, caso a caso a seguir. Em termos de custo CAPEX, a condição de operação mais vantajosa seria trabalhar com teor de CO2 o menor possível, com pressões maiores no leito.

Tabela 23: Volume necessário de zeólita estimada para operação com ciclo de adsorção de 12 h caso a caso.

% CO2	Caso	L (m)	D (m)	Volume Leito (m3)	Qte Zeolita 4A (kg)
30	1	4,9	2,3	20,35	13918
	2	4,7	2	14,76	10094
	3	4,2	1,9	11,90	8141
50	4	4,9	2,4	22,16	15155
	5	4,4	2,2	16,72	11435
	6	4,5	2	14,13	9665
70	7	5	2,4	22,61	15464
	8	4,8	2,2	18,24	12474
	9	4,7	2,2	17,86	12214
90	10	5,8	2,3	24,09	16474
	11	5,6	2,3	23,25	15906
	12	5,6	2,3	23,25	15906

5.3.2 Simulação dos Casos Propostos (Casos 1 ao 12)

Vistas as diferenças em dimensionamento ideal para cada caso, tomaremos o caso de maior dimensionamento para estudar os fenômenos de adsorção, caso mais crítico, caso 10. Sendo assim possível estudar todos os casos, sem que ocorra saturação de leito em nenhem deles.

Posto isto, neste tópico serão discutidos os resultados de simulação, considerando o dimensionamento L= 5,8 e D= 2,3 m. Os resultados, do caso 1 ao caso 12, serão expostos a seguir (Figura 59 a Figura 154), analisando caso a caso caracteristicas como: inventário do leito, loading, temperatura do gás e do leito, pressão no leito para o ciclo de adsorção e inventário do ciclo de dessorção (regeneração).

- **Caso 1 (30% CO2, 35bar):**

Observa-se, através da Figura 59, Figura 60, Tabelas 24 e 25 que a água ocupa 44% do leito em 12 h de adsorção, deixando os outros 56% para as demais moléculas (CO2 e CH4). Após 12 h atingiu-se teor de água na saida satisfatório, menor que 1 ppm. Percebe-se, a partir da Figura 60 e Figura 61 que o leito não foi totalmente saturado pela água, após 12 h de adsorção a MTZ percorreu aproximadamente, 4 m do comprimento total do leito de 5,8 m, sendo assim a NZ foi de 1,8 m. Observa-se ainda, a competição da molécula de CO2 pelos sitios de adsorção. Inicialmente, o leito adsorve rapidamente a molécula de CO2 sendo, a

mesma substituida com o passar do tempo no ciclo de adsorção, fato este que pode ser comprovado na Figura 61, na qual constata-se que ao término da adsorção de H2O em 4 m de leito, o loading de CO2 no resto da coluna aumenta consideravelmente. Como o fenômeno de adsorção é exotérmico, a coluna ao longo do processo de adsorção adquire 5 °C, como ilustrado na Figura 64. A mesma tendência, como já esperado, é seguida pela temperatura do gás. Perda de carga no leito aceitável, de 0,25 bar como mostra Figura 65. Nas Figuras 62 e 63 são apresentados o loading de água e a evolução da temperatura do gás respectivamente.

Tabela 24: Inventário Adsorção Caso 1.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	183,827	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,134	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	231,953	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	18,4917	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	7,84133	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0570264	kmol

Tabela 25: Resultado Corrente de Saida do Leito de Adsorção, Caso 1.

	Value	Units	Description	Spec
F	7416,65	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,702211	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,297778	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	1,14263e-005	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	44,9214	C	Temperature in forward direction	Free
P	34,7533	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-169,514	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

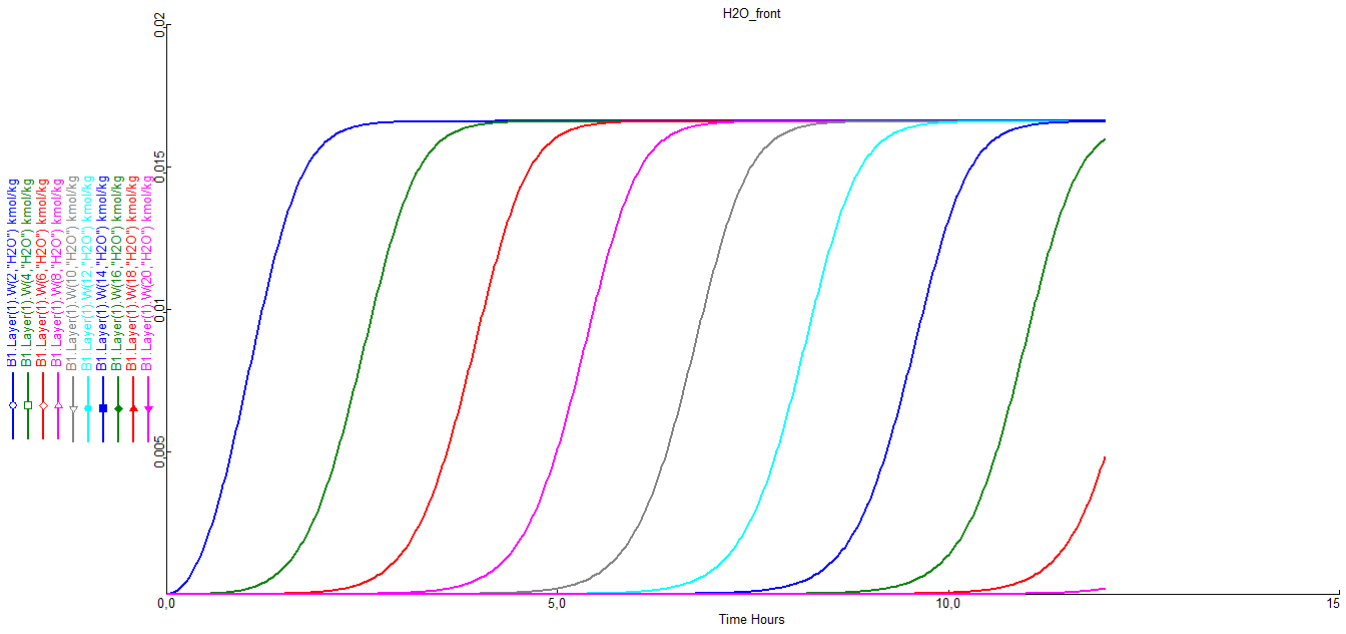

Figura 59: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 1.

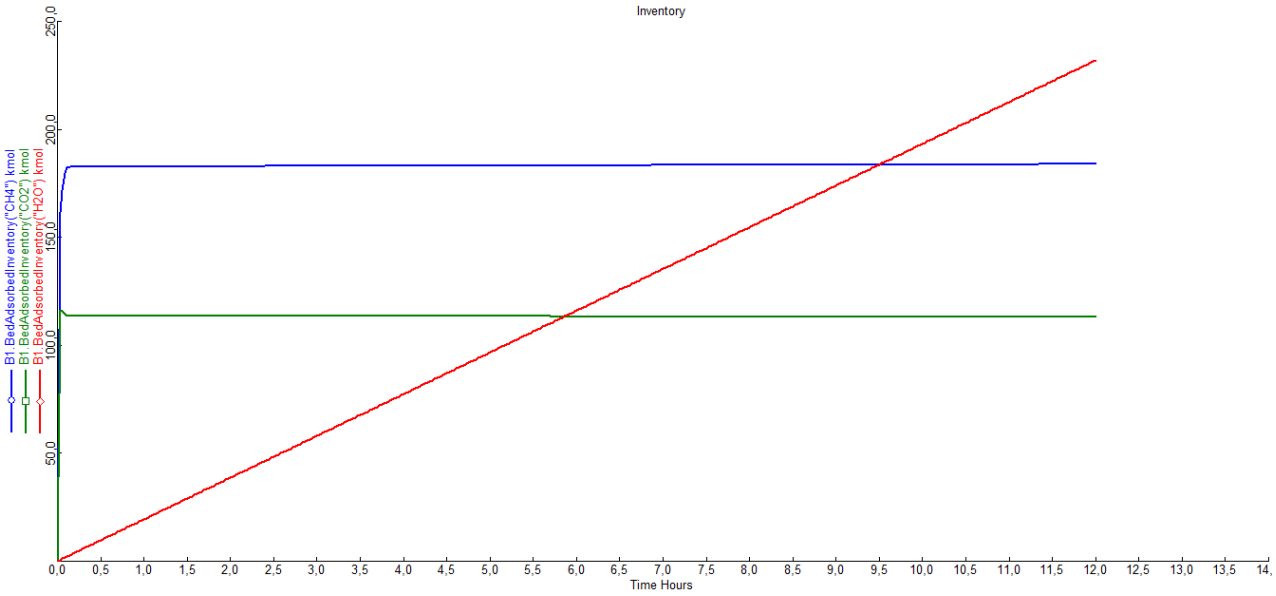

Figura 60: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 1.

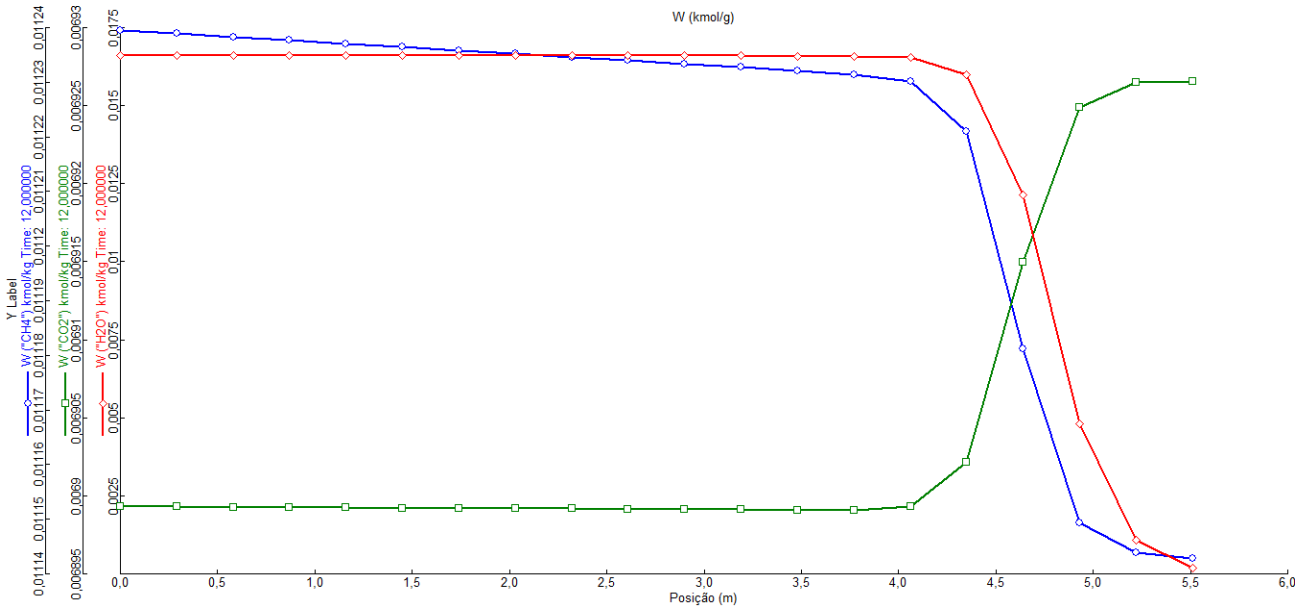

Figura 61: Loading de Componentes do Gás, caso1.

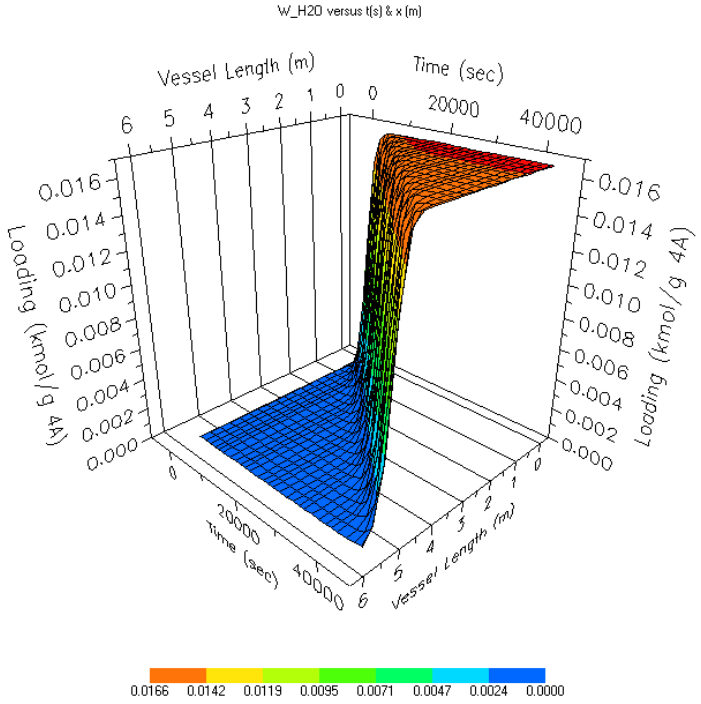

Figura 62: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 1.

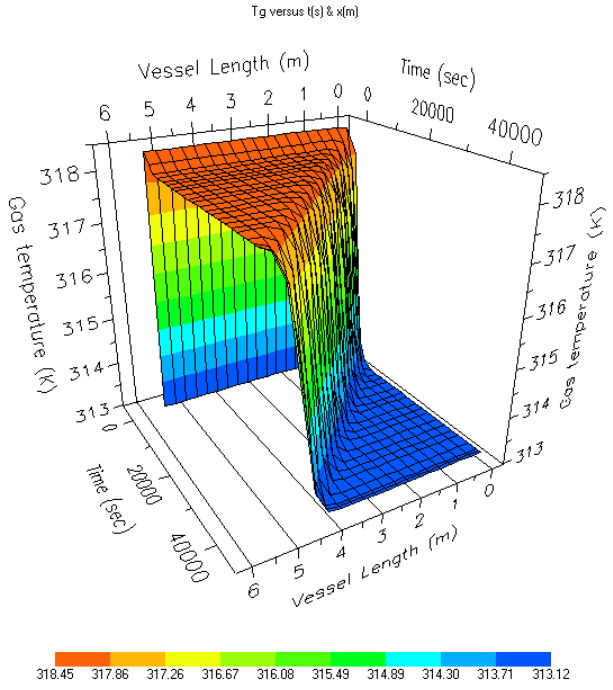

Figura 63: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 1.

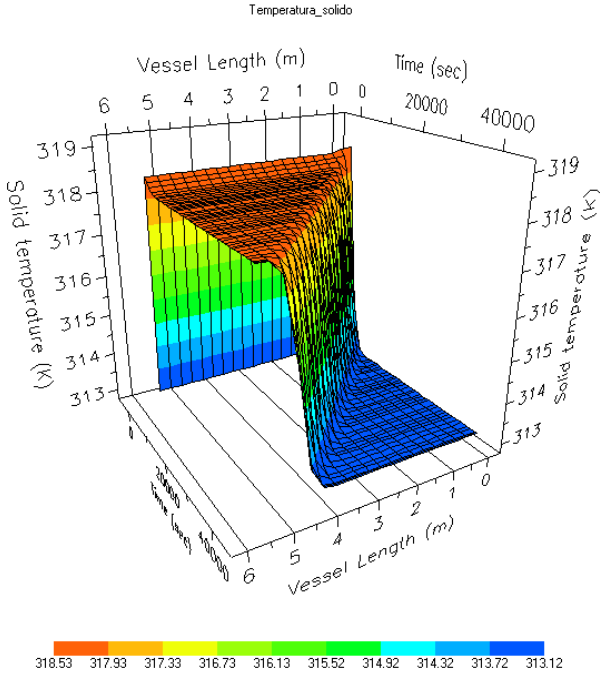

Figura 64: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 1.

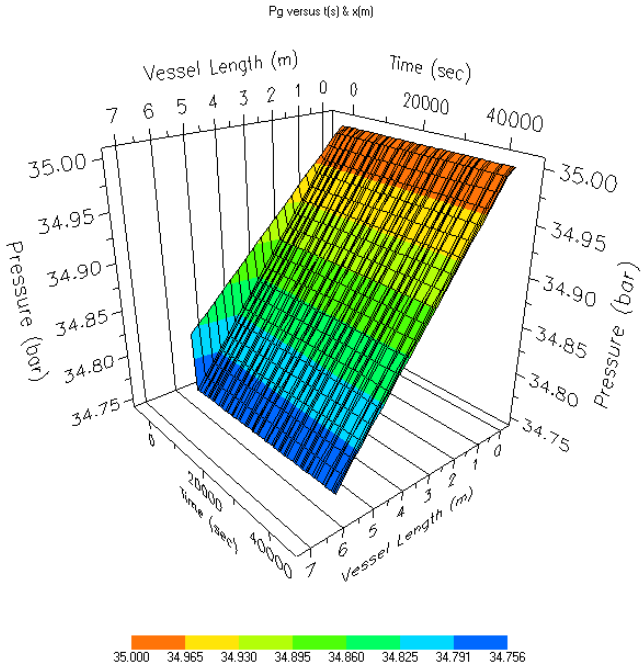

Figura 65: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 1.

Regeneração

Seguindo as premissas adotadas, gás com 10% da vazão do ciclo de adsorção e temperatura de 250°C a etapa de dessorção (regeneração) foi simulada. Importante ressaltar que não foram simuladas etapas intermediárias de temperatura, pois o foco era estudar o fenômeno e não simular o processo real nesta etapa. Observa-se, na Tabela 26 e Figura 66 referente ao caso 1, que o tempo de regeneração é de 5 h e que a maior parte do volume de água adsorvida, dessorve. Fato curioso, que o CO2 adsorve no leito como efeito do aumento da temperatura e da liberação de sítios de adsorção. A molécula de CO2 possui diâmetro nominal de 2,8 Å, menor que a abertura de poro da zeólita 4A, porém a molécula é linear, dificultando a entrada da mesma no sitio. Sendo assim, o aumento de temperatura cria mais graus de liberdade em termos de movimento da molécula de CO2 facilitando assim, sua entrada no poro no ciclo de regeneração. No ciclo de regeneração, houve dessorção de 82,782 Kmol de CH4, 231,95 Kmol de H2O. O leito adsorveu, 3,69 kmol de CO2.

O estudo de sucessivos ciclos de adsorção e regeneração faz-se necessário para avaliar o impacto da menor dessorção do CH4 e CO2 no leito após o primeiro ciclo.

Tabela 26: Inventário após dessorção, caso 1.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	101,045	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	116,823	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	0,00168356	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	10,3024	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	4,36772	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	1,67641e-004	kmol

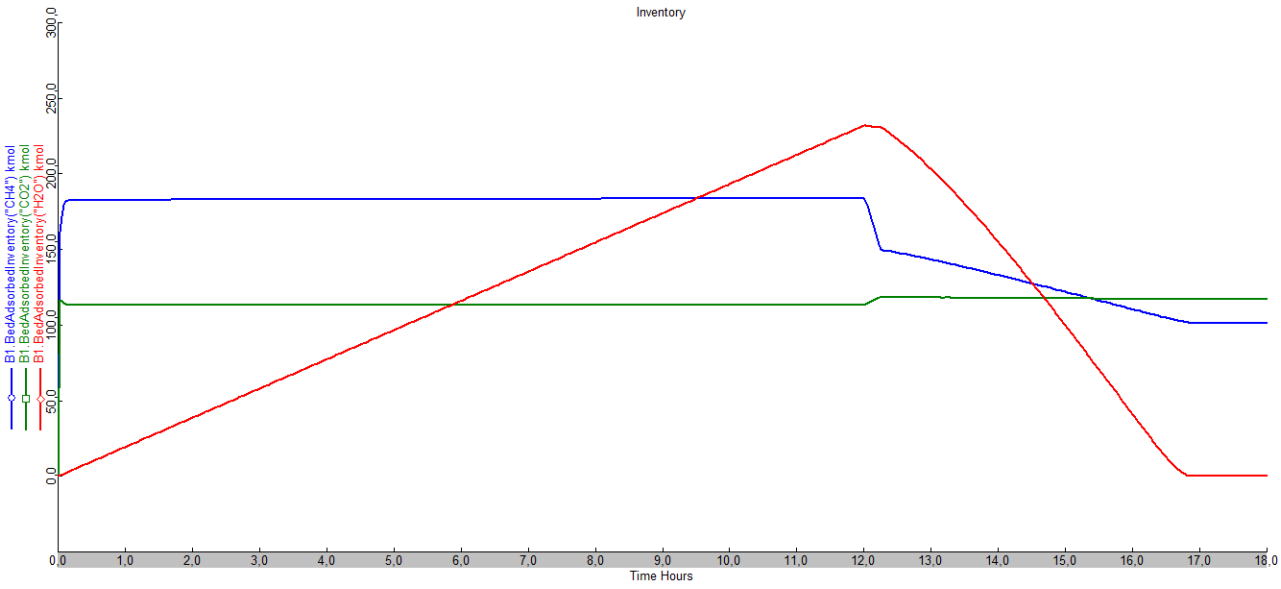

Figura 66: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 1.

- **Caso 2 (30% CO2, 55 bar)**

De acordo com o resultado da simulação, Figura 67 a Figura 73 e Tabelas 27 e 28, após ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ se moveu aproximadamente 3 m, deixando 2,8 m de NZ, maior que no caso anterior, credita-se este fato ao aumento da pressão, compressão do gás. Ocorreu um ligeiro aumento no loading (kmol por grama de zeólita) de água em relação ao caso anterior. A secagem do gás foi efetiva, atendendo aos requerimentos, porém menor (melhor) que no caso anterior. Com relação ao inventário do leito, percebe-se que houve um aumento na quantidade de CH4 e diminuição da quantidade de água, fato este devido a quantidade favorecida de CH4 em relação a molécula de água no gás de entrada saturado. A temperatura do sólido e do gás sofreram um acréscimo, de aproximadamente, 5°C. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,3 bar.

Tabela 27: Inventário Adsorção Caso 2.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	195,62	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,331	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	169,574	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	30,5251	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	12,8878	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0479966	kmol

Tabela 28: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 1.

	Value	Units	Description	Spec
F	7421,84	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,703133	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,296866	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	1,95716e-007	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	43,4598	C	Temperature in forward direction	Free
P	54,8502	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-169,717	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

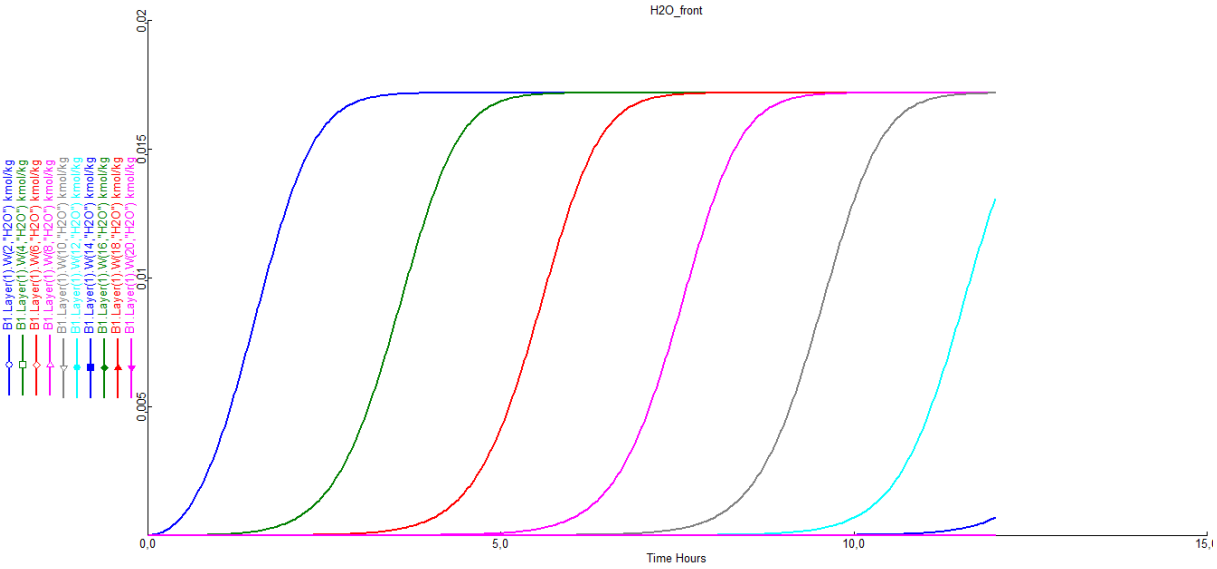

Figura 67: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 2.

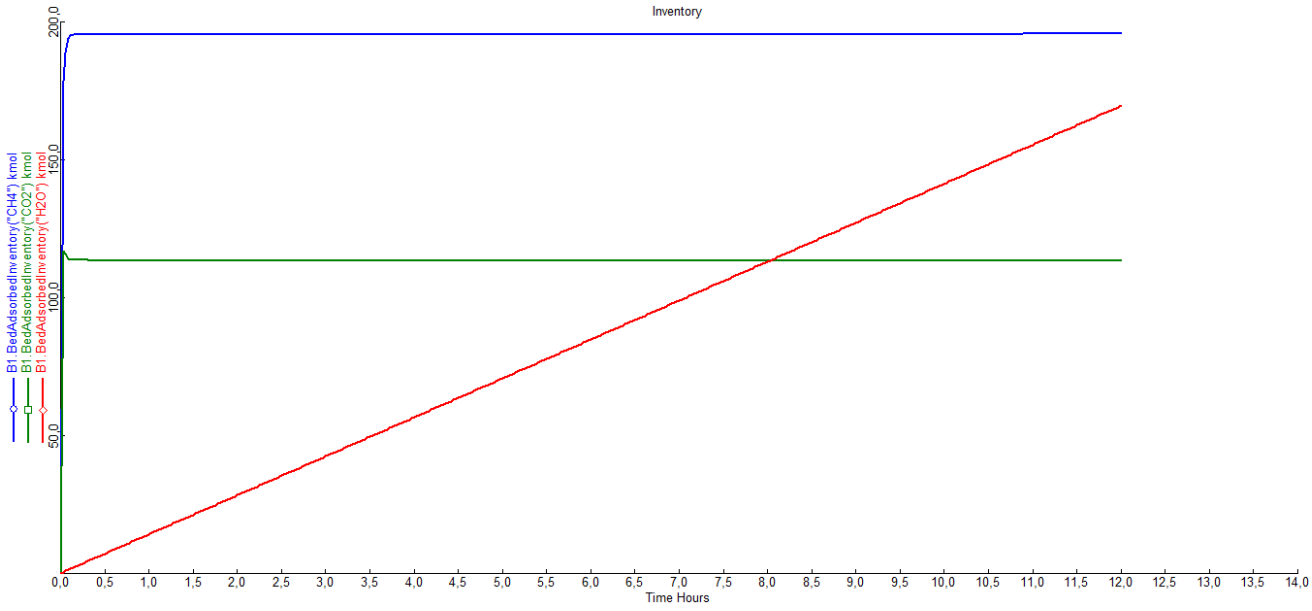

Figura 68: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 2.

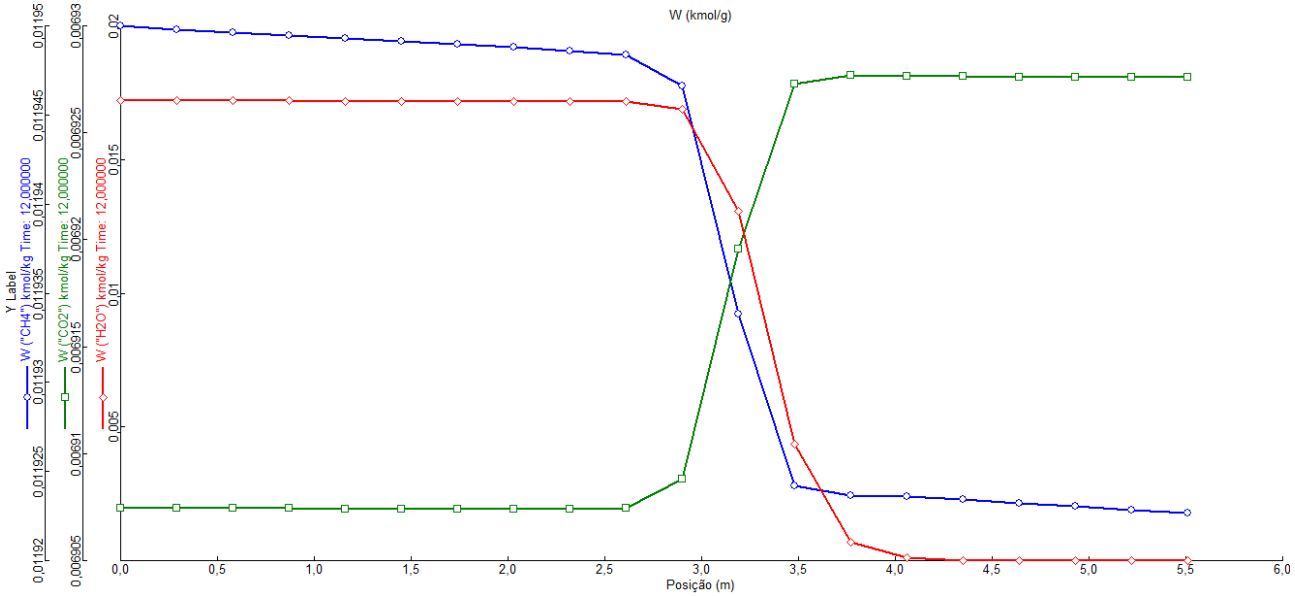

Figura 69: Loading de Componentes do Gás, caso2.

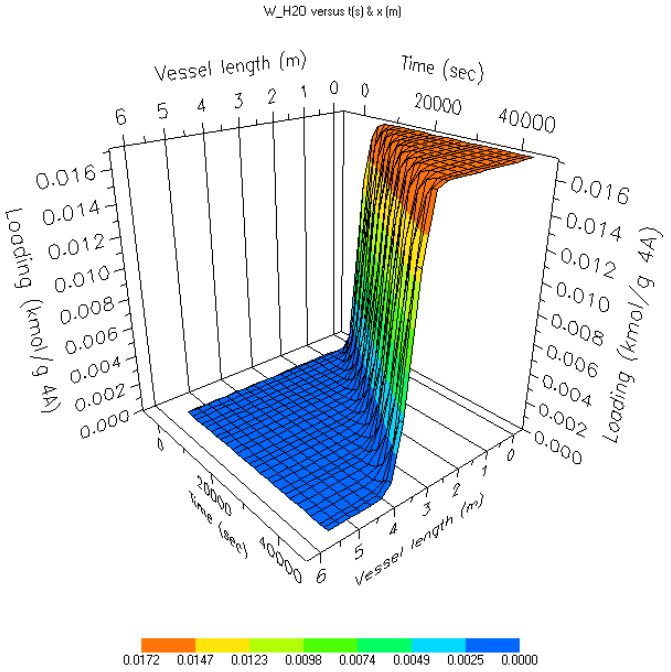

Figura 70: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 2.

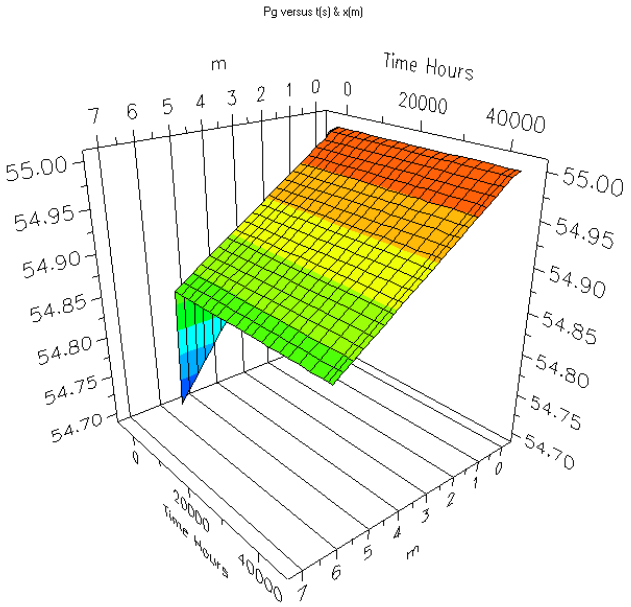

Figura 71: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 2.

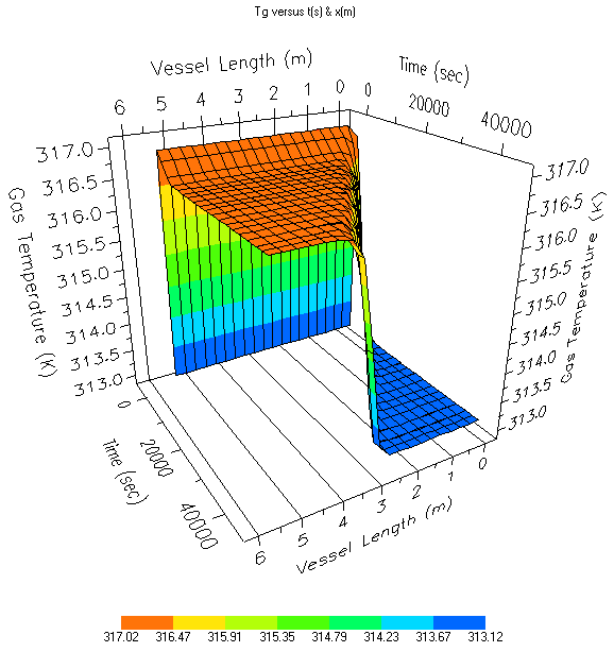

Figura 72: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 2.

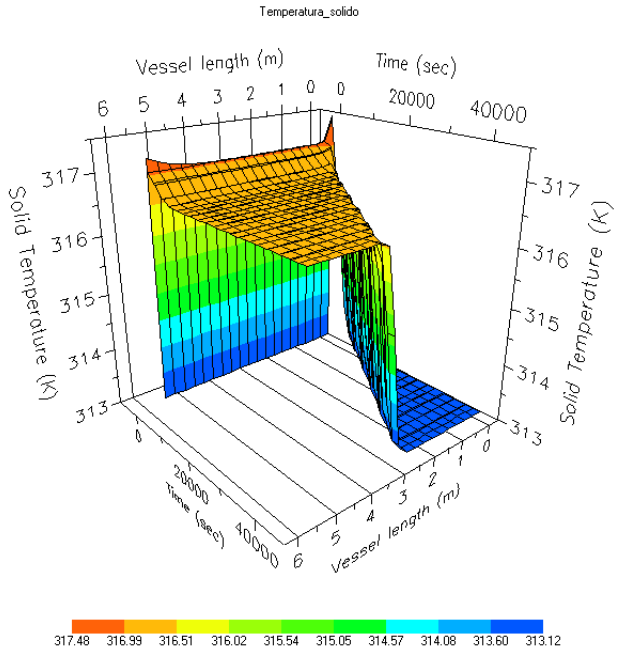

Figura 73: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 2.

Regeneração:

O mesmo efeito do caso anterior, observa-se no caso 2, onde há pequena adsorção de moléculas de CO2 no ciclo de regeneração, evidenciando mais uma vez a competição do CO2 pelos sítios de adsorção. O leito dessorveu 63 kmol de CH4 e 169,57 kmol de H2O. Adsorveu 9,5 Kmol de CO2. Vide Tabela 29 e Figura 74.

Tabela 29: Inventário após dessorção, caso 2.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	131,889	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	122,835	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	4,53179e-005	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	16,2444	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	6,85726	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	4,52182e-006	kmol

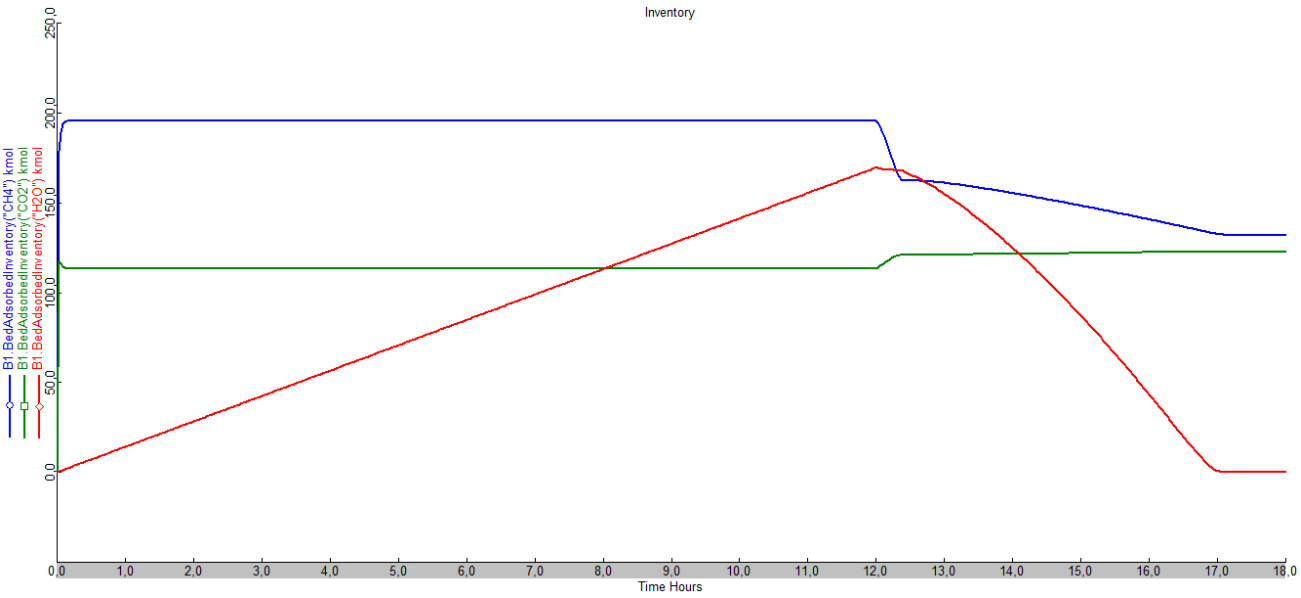

Figura 74: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 2.

- **Caso 3 (30% CO2, 75 bar):**

De acordo com o resultado da simulação, Figura 75 a Figura 81, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ se moveu até aproximadamente 2,5 m do comprimento do leito, deixando 3,3 m de NZ, maior que no caso anterior, credita-se este fato ao aumento da pressão, compressão do gás. Mais uma vez, ocorreu um ligeiro aumento no loading (kmol por grama de zeólita) de água em relação ao caso anterior. A secagem do gás foi efetiva, atendendo mais uma vez, aumento na quantidade de CH4 e diminuição da quantidade de água, fato este devido a quantidade favorecida de CH4 em relação a molécula de água no gás de entrada saturado. Pode-se também creditar ao aumento de pressão, favorecendo a adsorção de CH4, em maior número, em competição as moléculas de H2O em menor número no leito. A temperatura do sólido sofre um acréscimo de aproximadamente 5,85°C. Já a do gás, um acréscimo de 4°C. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,4 bar.

Tabela 30: Inventário Adsorção Caso 3. Fonte: Adsim.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	201,716	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,399	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	142,851	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	43,5988	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	18,3379	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0466525	kmol

Tabela 31: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 3.

	Value	Units	Description	Spec
F	7424,08	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,703925	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,296075	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	2,01541e-007	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	42,7962	C	Temperature in forward direction	Free
P	74,895	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-169,93	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

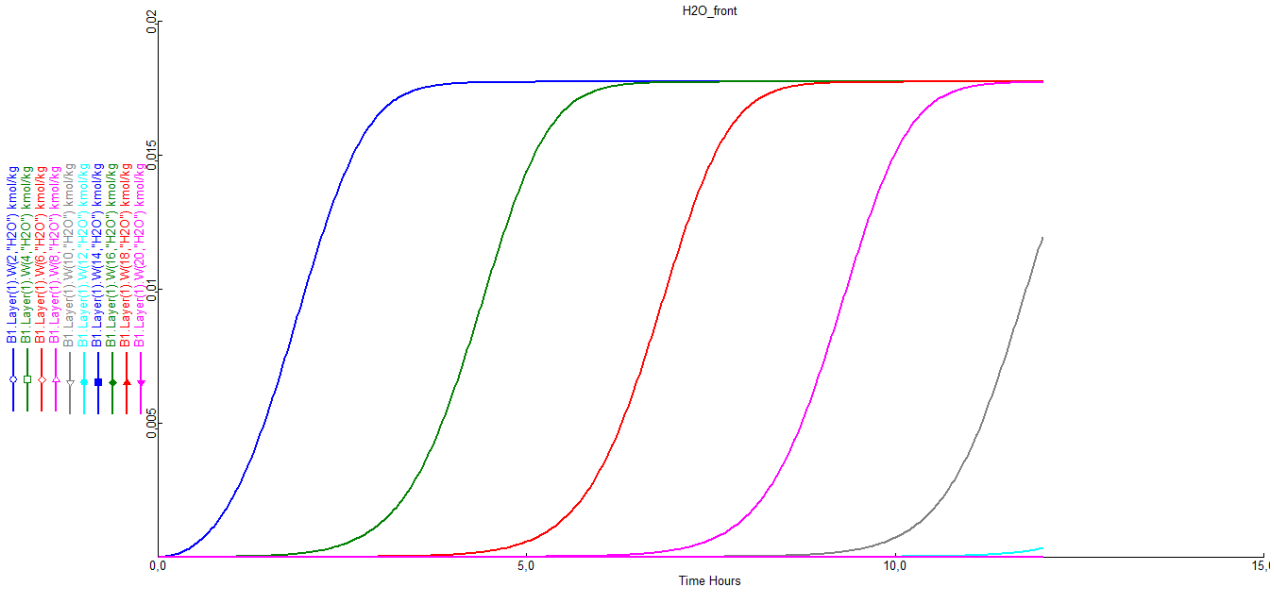

Figura 75: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 3.

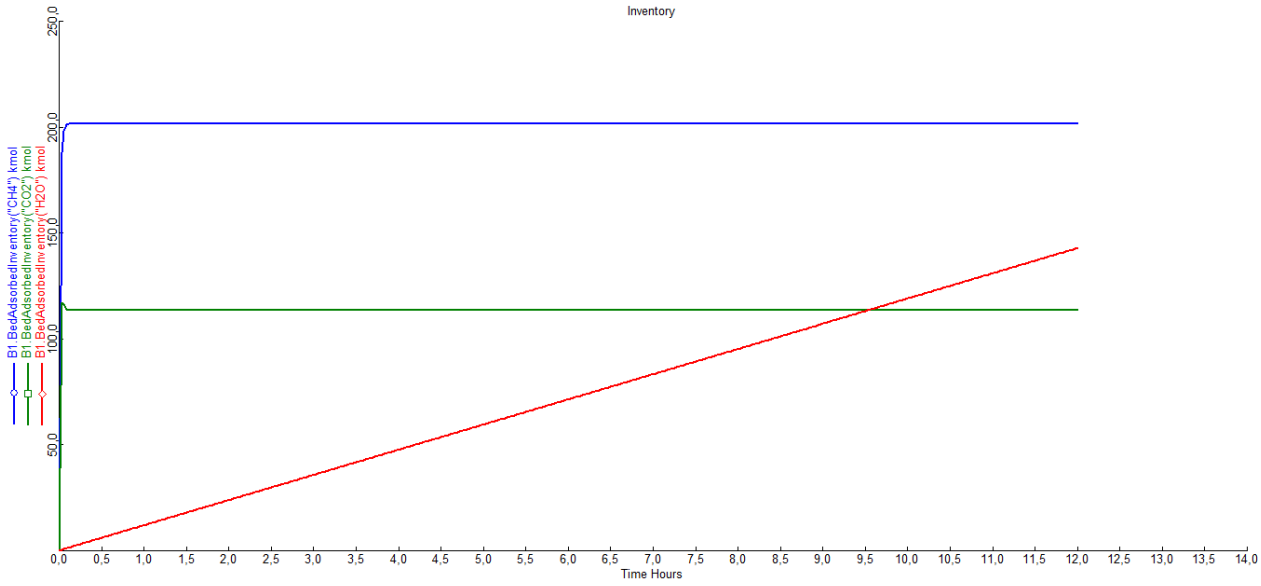

Figura 76: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 3.

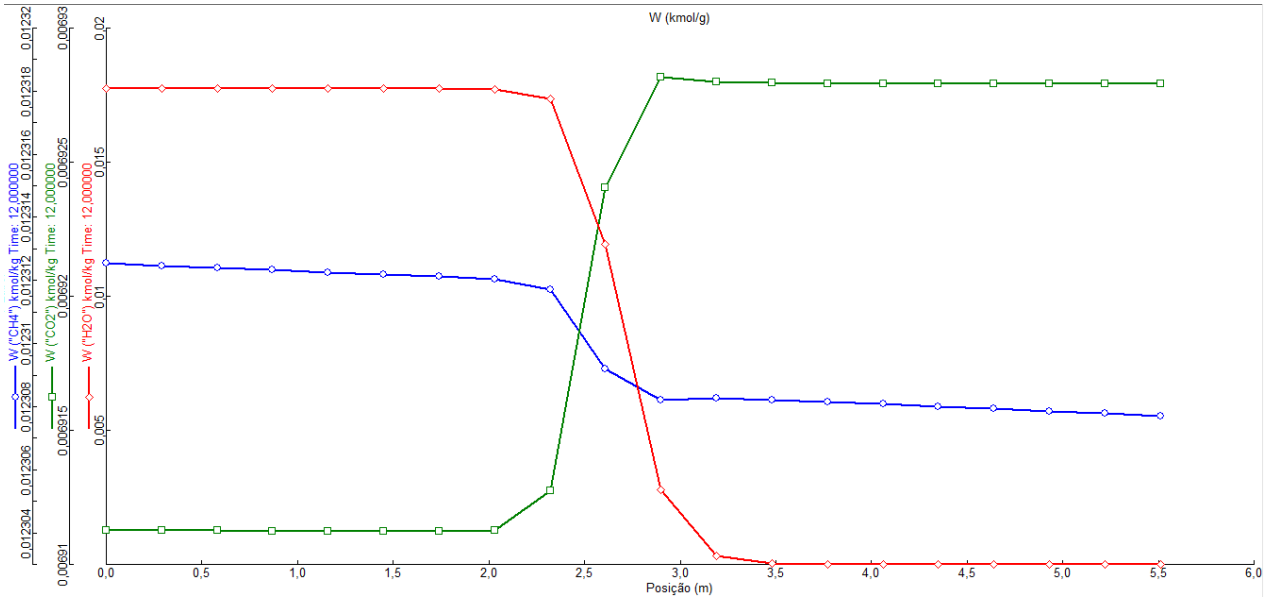

Figura 77: Loading de Componentes do Gás, caso3.

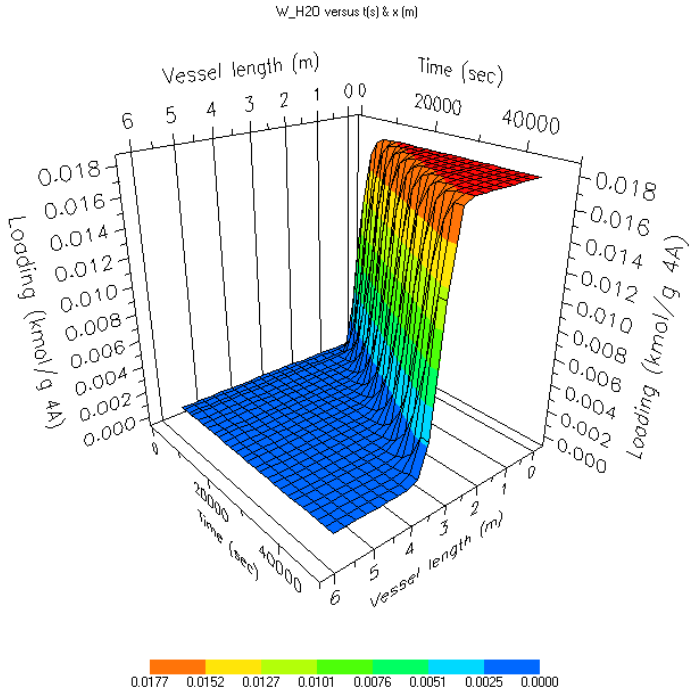

Figura 78: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 3.

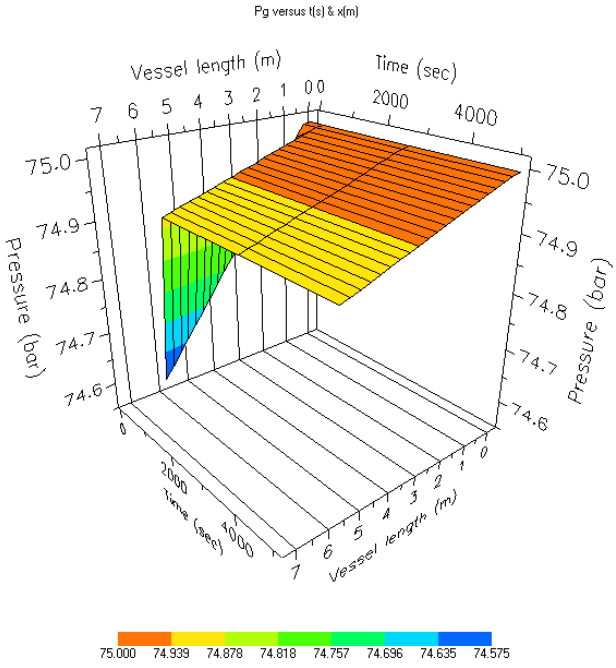

Figura 79: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 3.

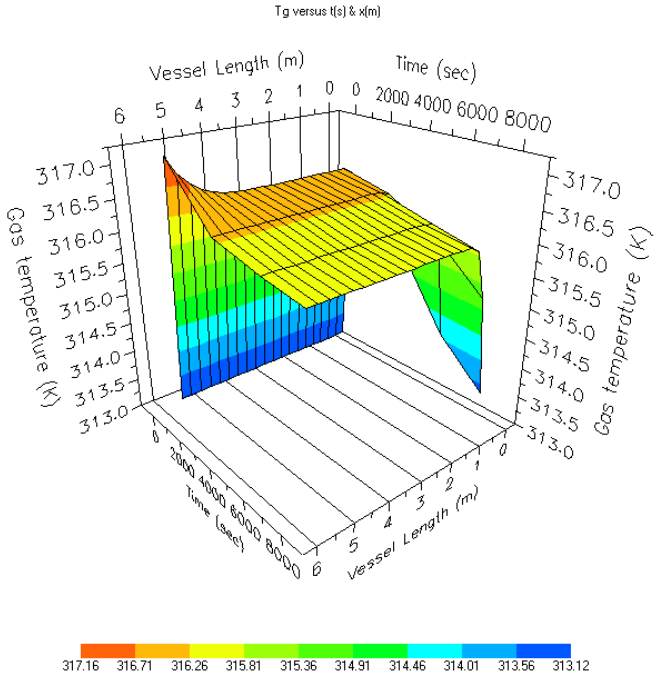

Figura 80: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 3.

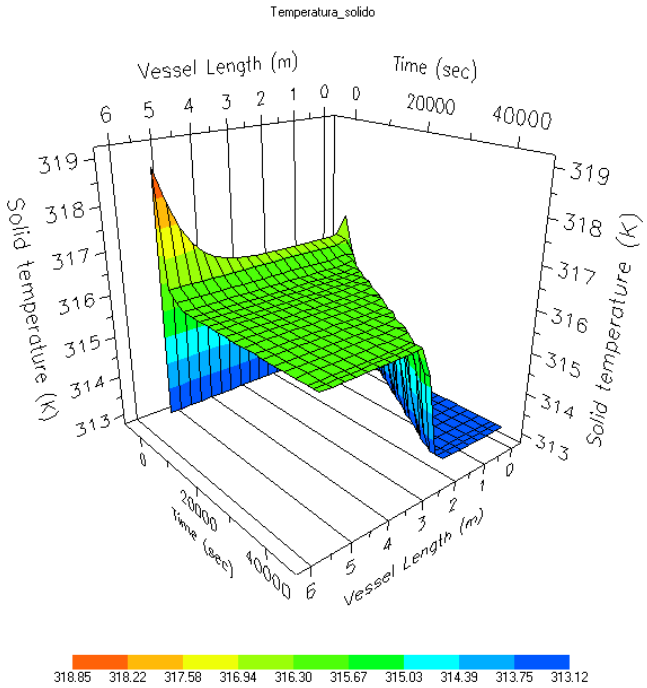

Figura 81: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 3.

Regeneração:

A partir da Figura 82 e Tabela 32, observa-se pequena adsorção de moléculas de CO2 no ciclo de regeneração, evidenciando mais uma vez a competição do CO2 pelos sítios de adsorção. O leito dessorveu 47 kmol de CH4 e 142,85 kmol de H2O. Adsorveu 12,5 Kmol de CO2.

Tabela 32: Inventário após dessorção, caso 3.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	153,784	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	125,86	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	6,36372e-005	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	22,2001	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	9,33544	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	6,35633e-006	kmol

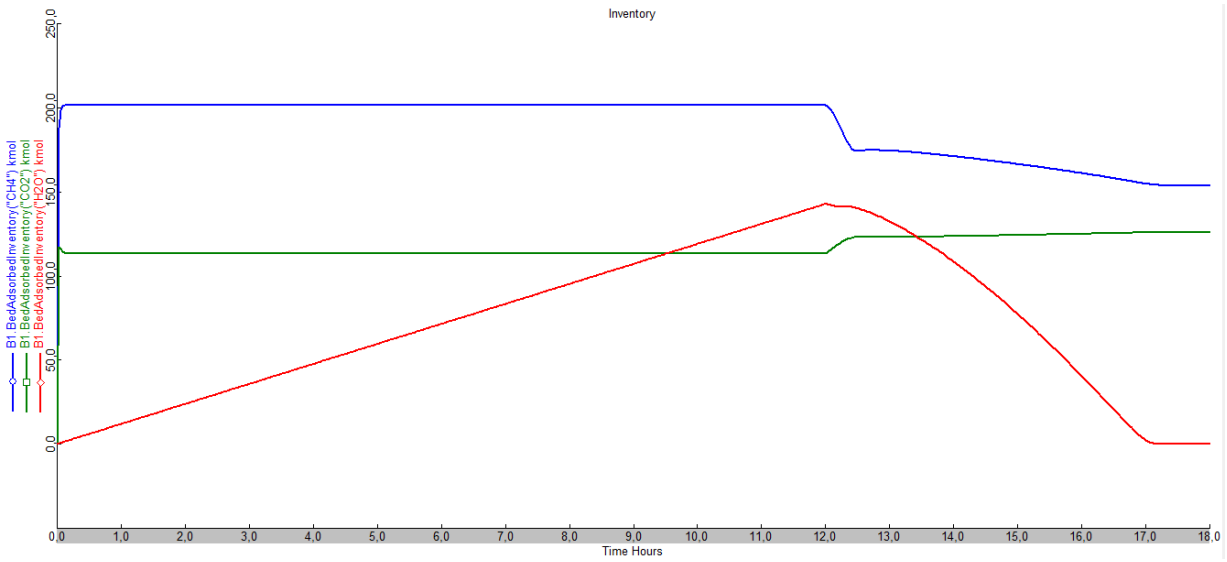

Figura 82: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 3.

- **Caso 4 (50% CO2, 35 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 83 a Figura 89 e Tabelas 33 e 34 abaixo, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 4,5 m do comprimento total do leito, deixando 1,3 m de NZ, menor que nos casos anteriores, pois o leito foi melhor

aproveitado neste caso. Mais uma vez, ocorreu um ligeiro aumento no loading (kmol por grama de zeólita) de água em relação ao caso anterior. O caso 4 possui uma maior fração de H2O disponível no gás saturado de entrada. A secagem do gás foi efetiva, mais uma vez, atendendo os requerimentos.

Com relação ao inventário do leito, observa-se, pela primeira vez uma diminuição na quantidade de CH4 e aumento da quantidade de água, fato este devido ao dimimuição da quantidade de CH4 e o aumento da fração de H2O na corrente de gás saturado de entrada. A temperatura do sólido e do gás sofrem um acréscimo de aproximadamente 5,66°C. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,3 bar.

Tabela 33: Inventário Adsorção Caso 4.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	172,554	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,266	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	249,664	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	13,5309	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	13,3853	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0663905	kmol

Tabela 34: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 4.

	Value	Units	Description	Spec
F	7415,45	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,502665	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,497277	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	5,84467e-005	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	45,0798	C	Temperature in forward direction	Free
P	34,7041	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-233,299	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

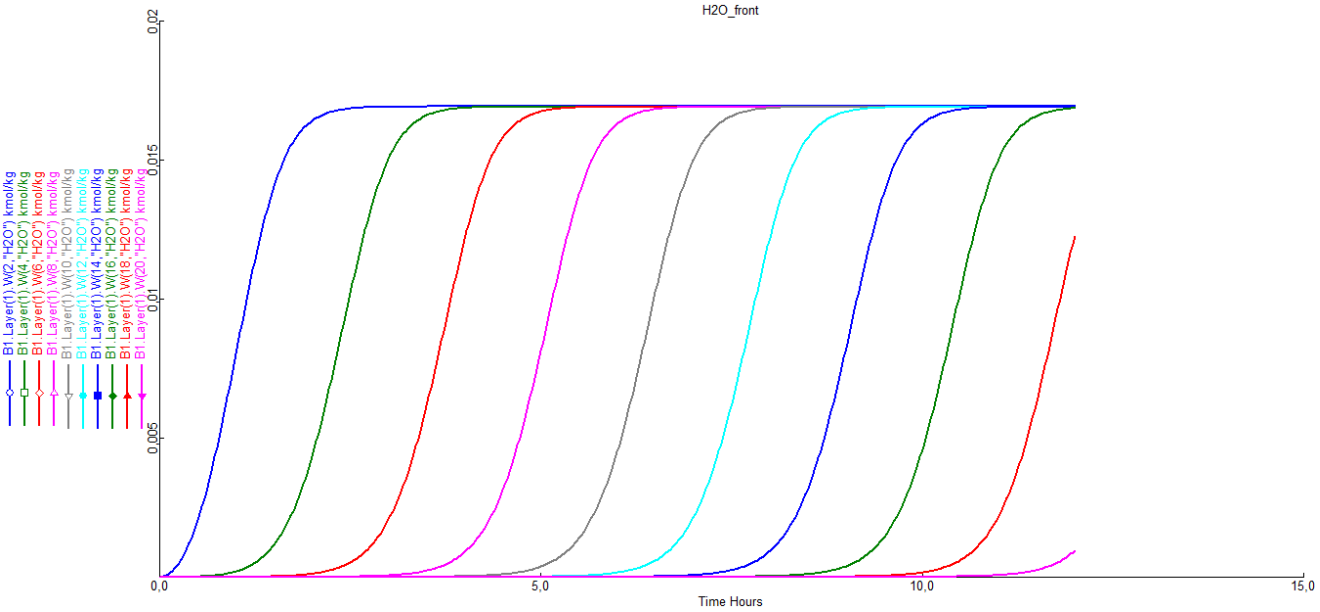

Figura 83: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 4.

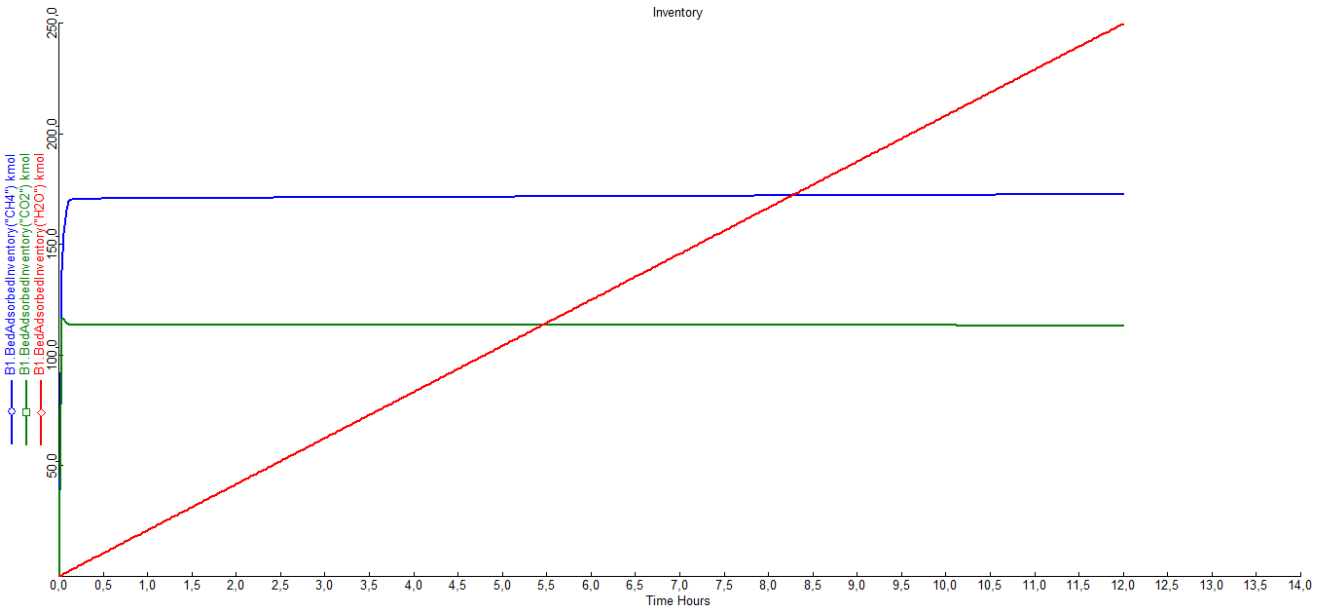

Figura 84: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 4.

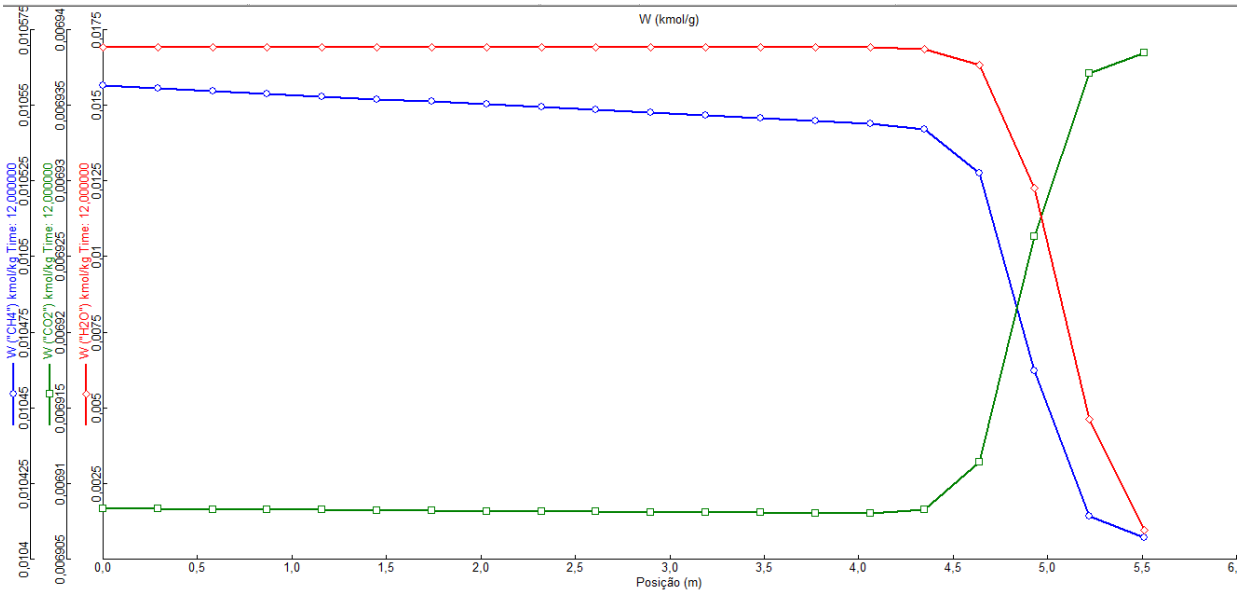

Figura 85: Loading de Componentes do Gás, caso4.

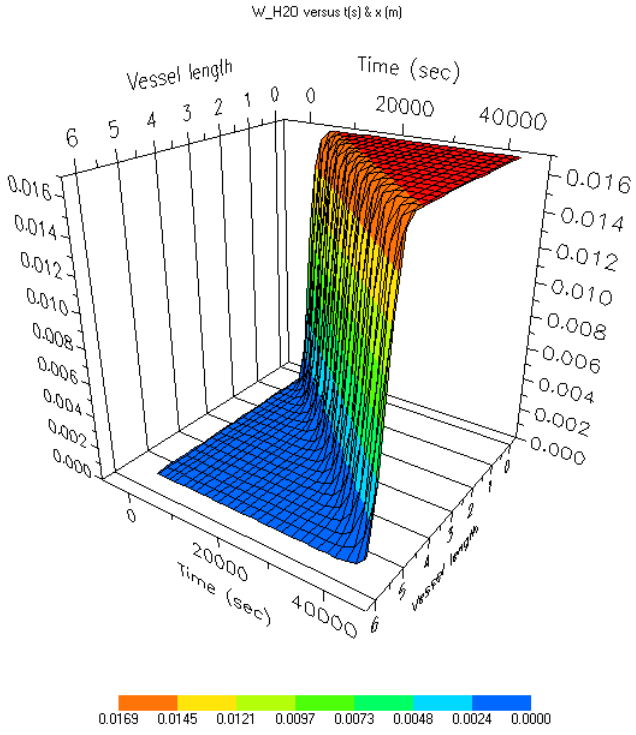

Figura 86: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 4.

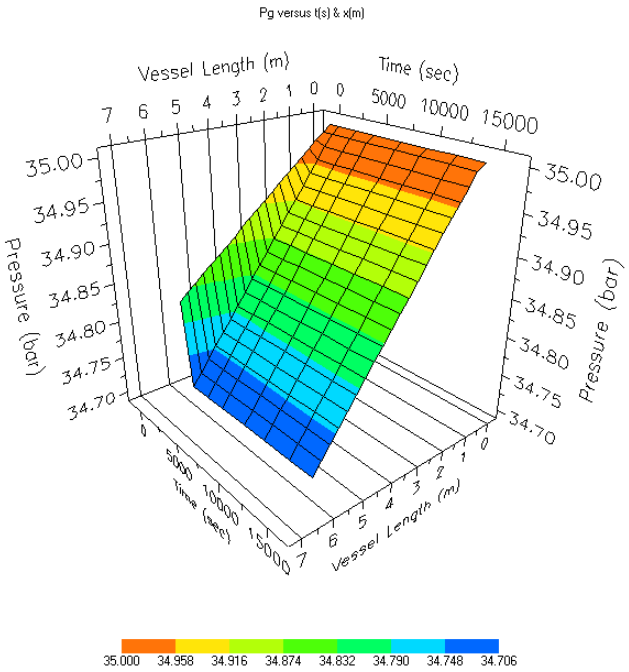

Figura 87: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 4.

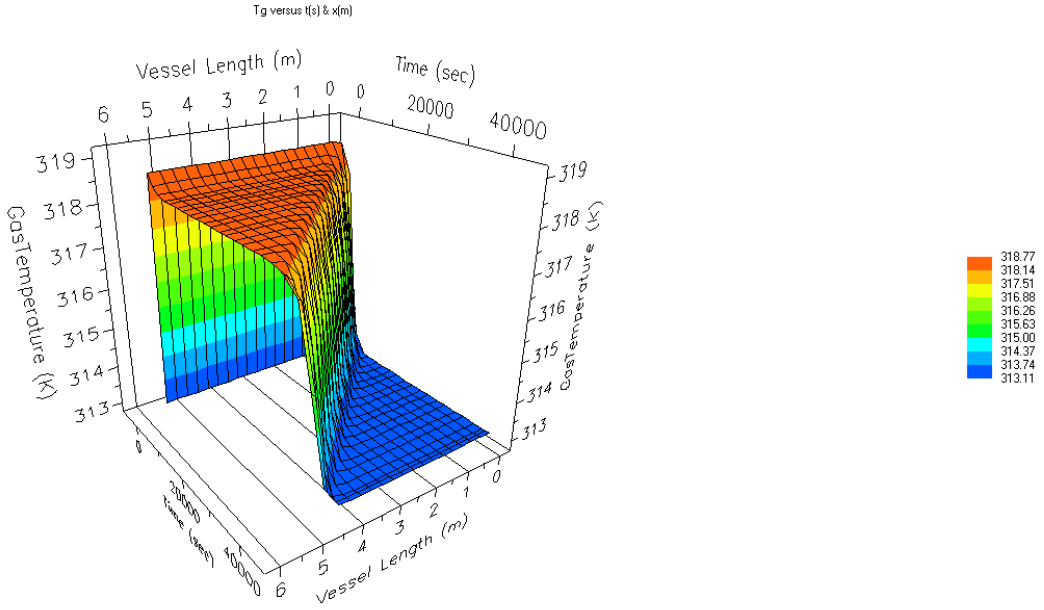

Figura 88: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 4.

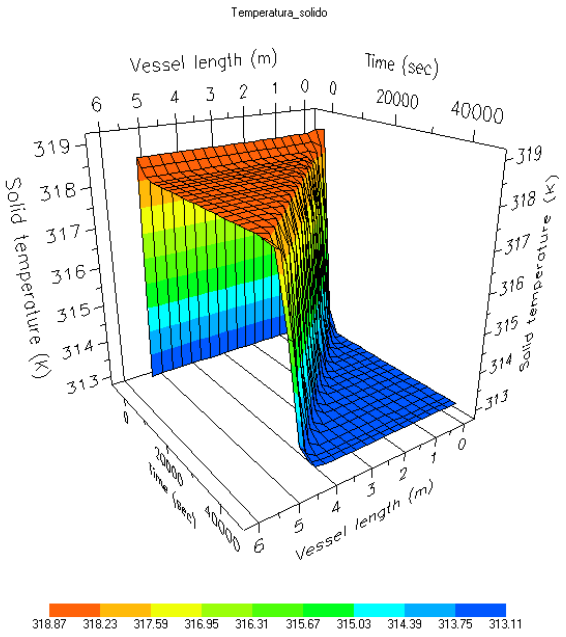

Figura 89: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 4.

Regeneração:

Como apresentado na Tabela 35 e na Figura 90, após término do ciclo de regeneração de 5 h, observa-se adsorção de moléculas de CO2, pela competição do sítio já dessorvido de água e CH4. O leito dessorveu 92,03 kmol de CH4 e 249,65 kmol de H2O. Adsorveu 10,26 Kmol de CO2.

Tabela 35: Inventário após dessorção, caso 4.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	80,5279	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	123,53	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	0,00861179	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	7,39881	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	7,31932	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	8,60398e-004	kmol

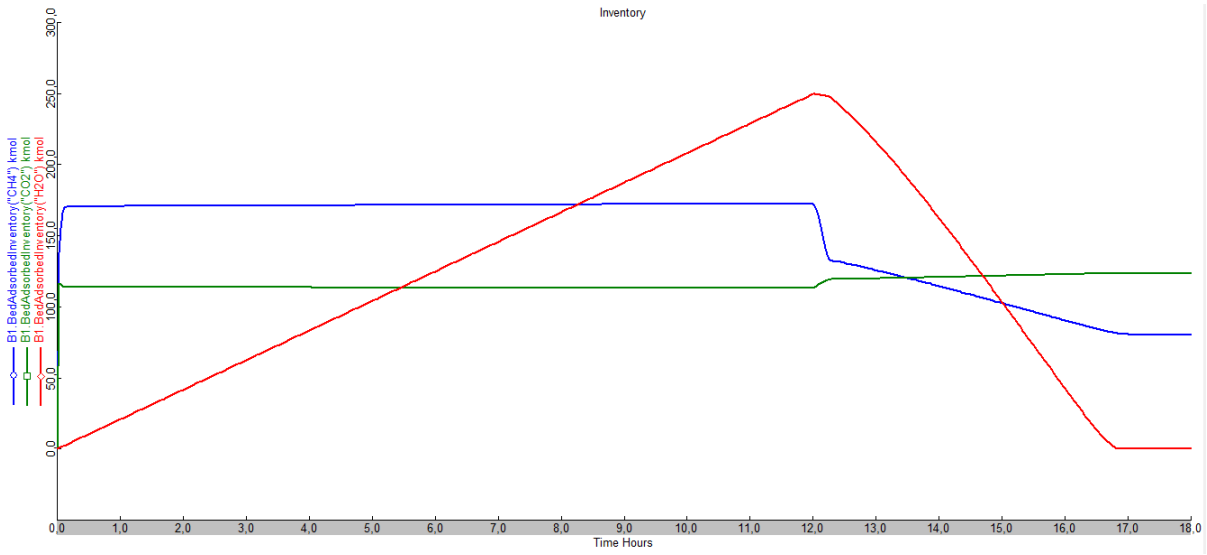

Figura 90: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 4.

- **Caso 5 (50% CO2, 55 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 91 a Figura 97, abaixo, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 3,25 m do comprimento total do leito, deixando 2,55 m de NZ, menor que o caso anterior, pelo aumento de pressão no leito. Mais uma vez, ocorreu um ligeiro aumento no loading (kmol por grama de zeólita) de água em comparação com o caso anterior. O caso 5 possui uma maior fração de H2O disponível no gás saturado de entrada. Contudo a quantidade total de H2O adsorvida, no inventário do leito diminui em comparação com o caso anterior. Acredita-se que este fato se deva ao favorecimento da adsorção de CH4, a qual aumentou, favorecida pelo aumento da pressão. A secagem do gás foi efetiva, mais uma vez, atendendo os requerimentos.

A temperatura do sólido e do gás sofrem um acréscimo de aproximadamente 4,86°C. A temperatura do gás sofreu acréscimo de 4,46°C. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,3 bar.

Tabela 36: Inventário Adsorção Caso 5.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	187,282	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,419	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	196,326	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	22,7328	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	22,3893	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0650891	kmol

Tabela 37: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 5.

	Value	Units	Description	Spec
F	7419,56	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,503803	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,496196	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	2,02102e-007	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	43,8622	C	Temperature in forward direction	Free
P	54,8233	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-233,544	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

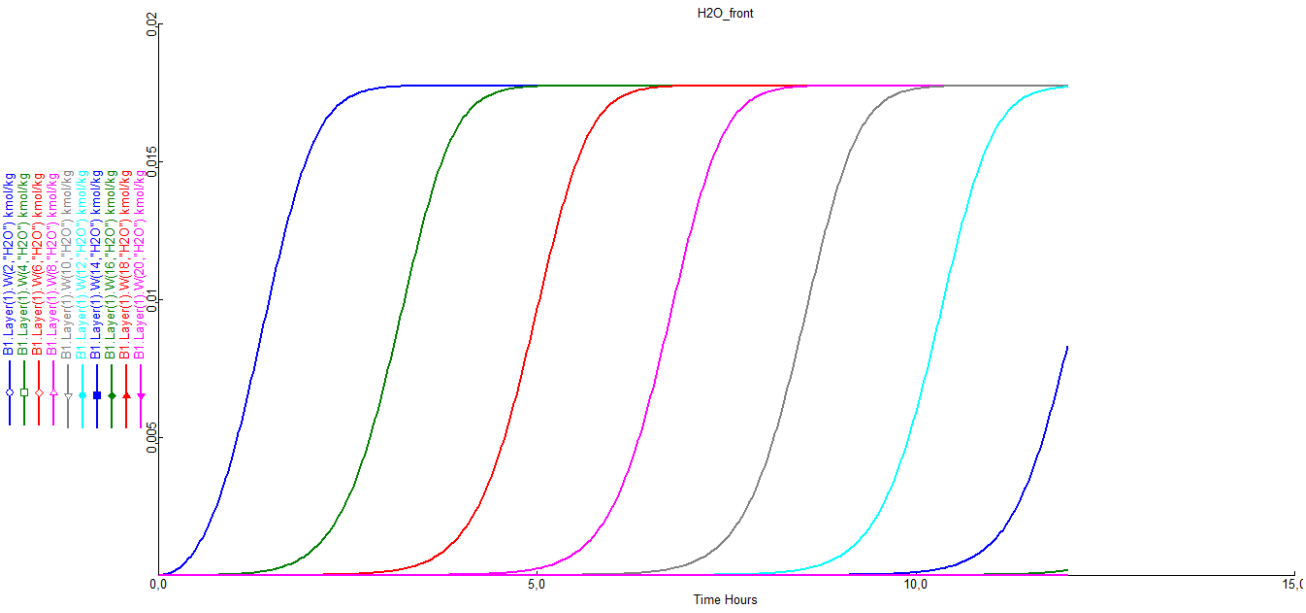

Figura 91: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 5.

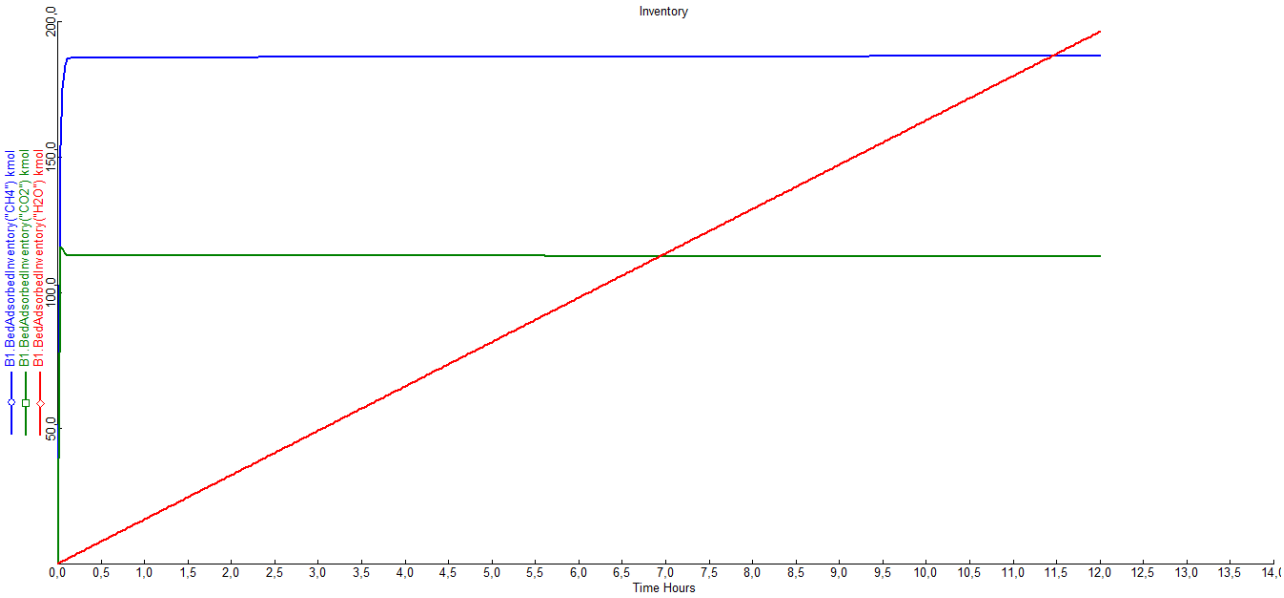

Figura 92: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 5.

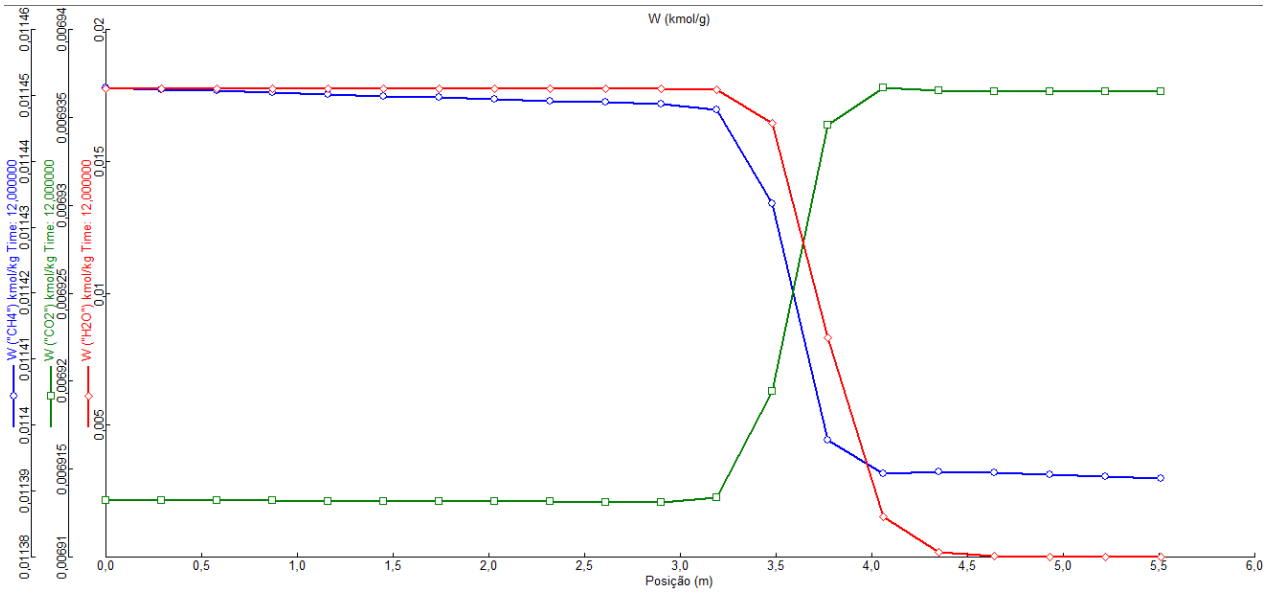

Figura 93: Loading de Componentes do Gás, caso5.

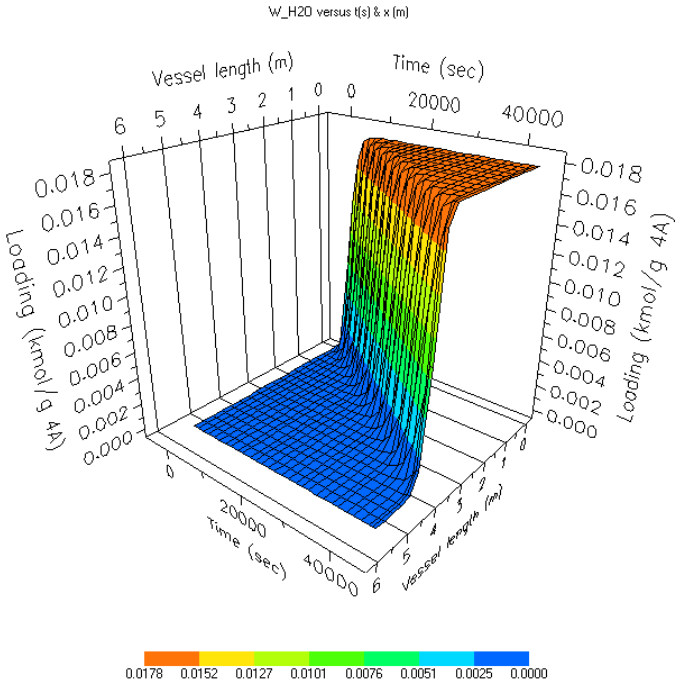

Figura 94: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 5.

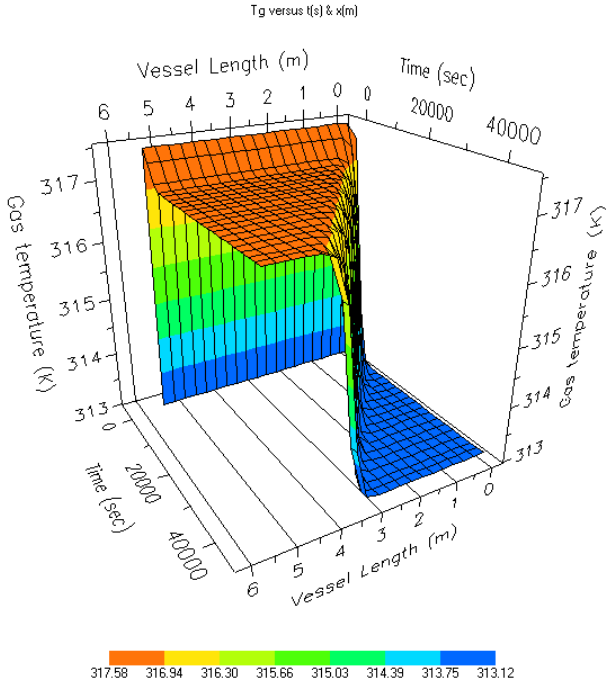

Figura 95: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 5.

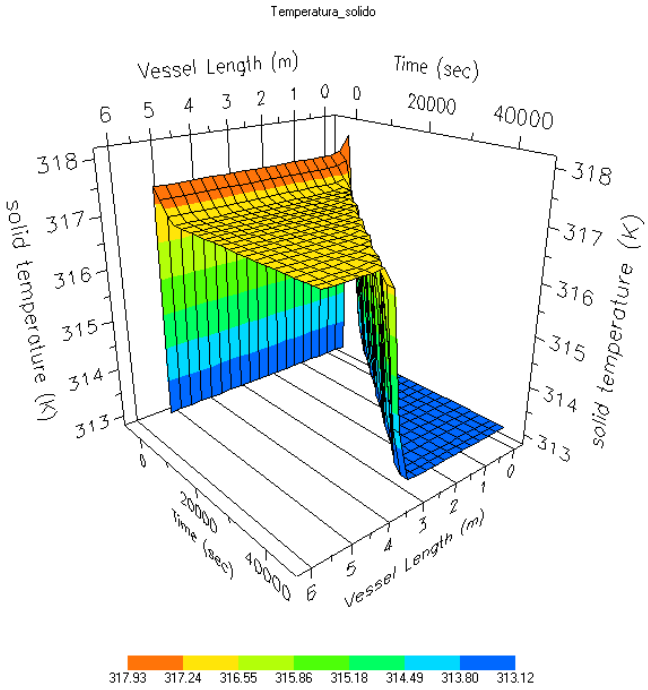

Figura 96: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 5.

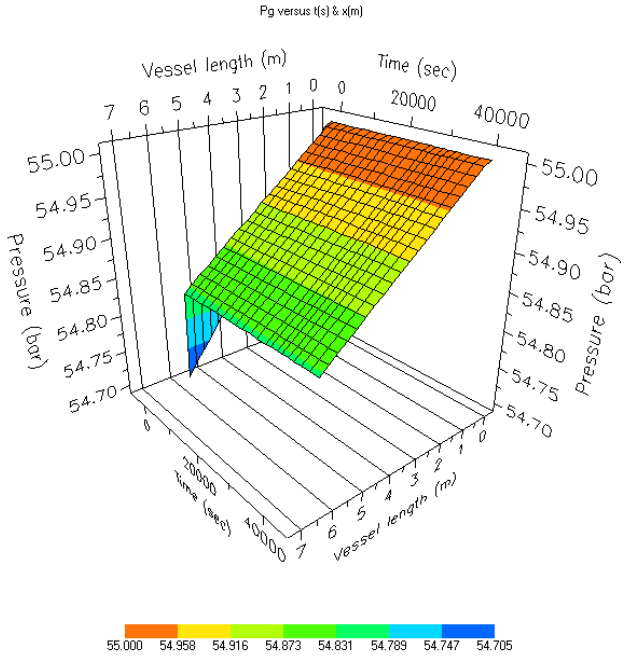

Figura 97: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 5.

Regeneração

Após término do ciclo de regeneração de 5 h, observa-se adsorção de moléculas de CO2, pela competição do sítio já dessorvido de água e CH4. O leito dessorveu 78,33 kmol de CH4 e 196,33 kmol de H2O. Adsorveu 14,067 Kmol de CO2. Vide Figura 98 e Tabela 39.

Tabela 38: Inventário após dessorção, caso 5. Fonte: Adsim.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	108,949	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	127,486	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	4,67963e-005	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	11,6996	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	11,5208	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	4,69337e-006	kmol

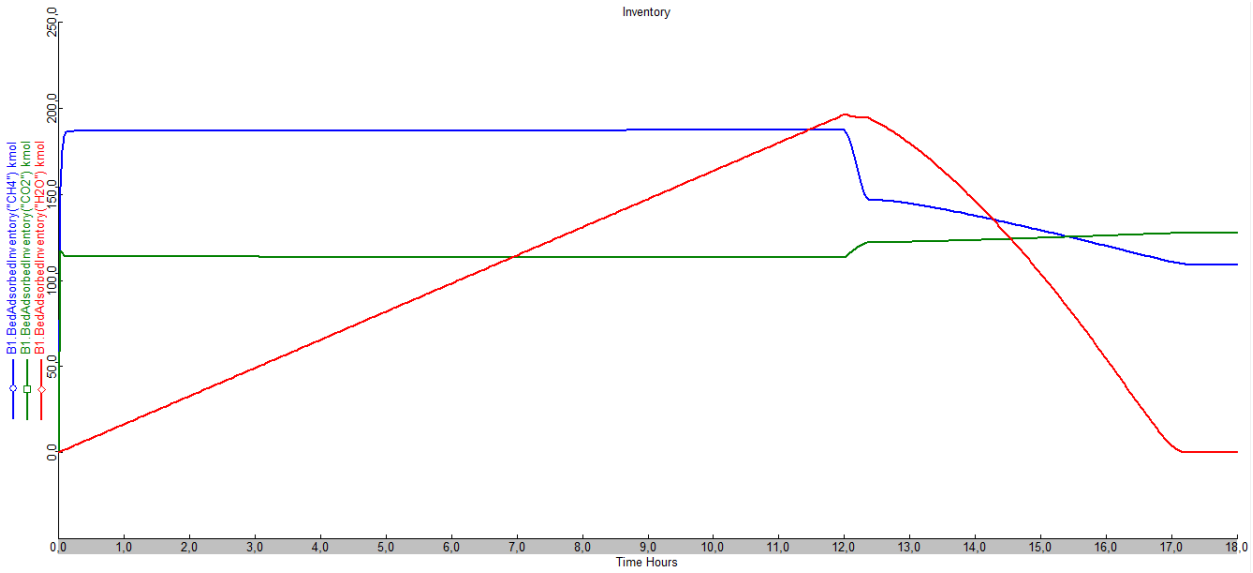

Figura 98: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 5.

- **Caso 6 (50% CO2, 75 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 99 a Figura 105 e Tabelas 39 e 40 abaixo, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 3,0 m do comprimento total do leito, deixando 2,8 m de NZ. Observa-se um ligeiro aumento no loading (kmol por grama de zeólita) de água em comparação com o caso anterior, pelo fato do aumento da fração de água

do gás saturado de entrada. Contudo, a quantidade total de H2O adsorvida no inventário do leito diminui em comparação com o caso anterior. Acredita-se que este fato se deva ao favorecimento da adsorção de CH4, a qual aumentou, influenciada pelo aumento da pressão. A secagem do gás foi efetiva, mais uma vez, atendendo os requerimentos.

A temperatura do sólido sofre um acréscimo de aproximadamente 4,05°C. A temperatura do gás sofreu acréscimo de 3,98°C. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,4 bar.

Tabela 39: Inventário Adsorção Caso 6.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	195,157	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,468	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	178,515	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	33,1252	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	32,5071	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0747249	kmol

Tabela 40: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 6.

	Value	Units	Description	Spec
F	7421,06	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,504707	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,495293	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	2,08518e-007	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	43,3227	C	Temperature in forward direction	Free
P	74,8785	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-233,847	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

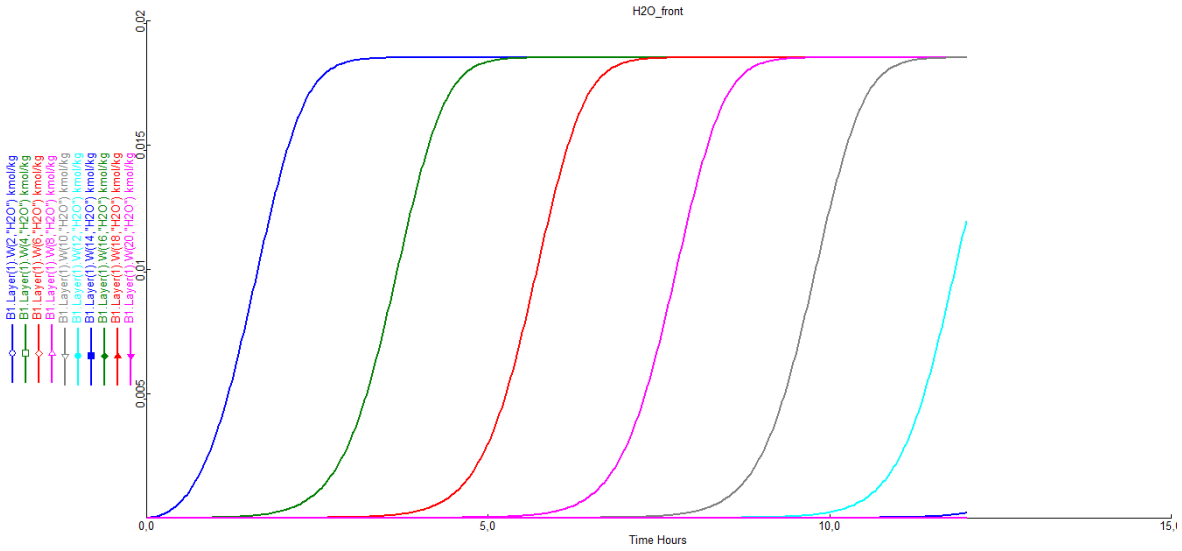

Figura 99: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 6.

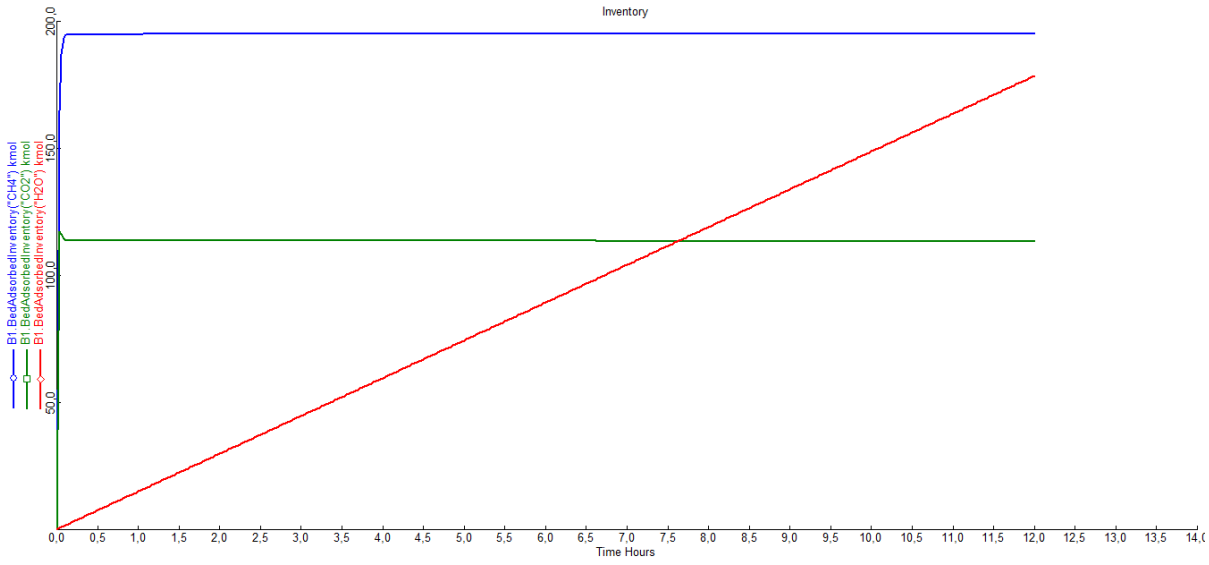

Figura 100: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 6.

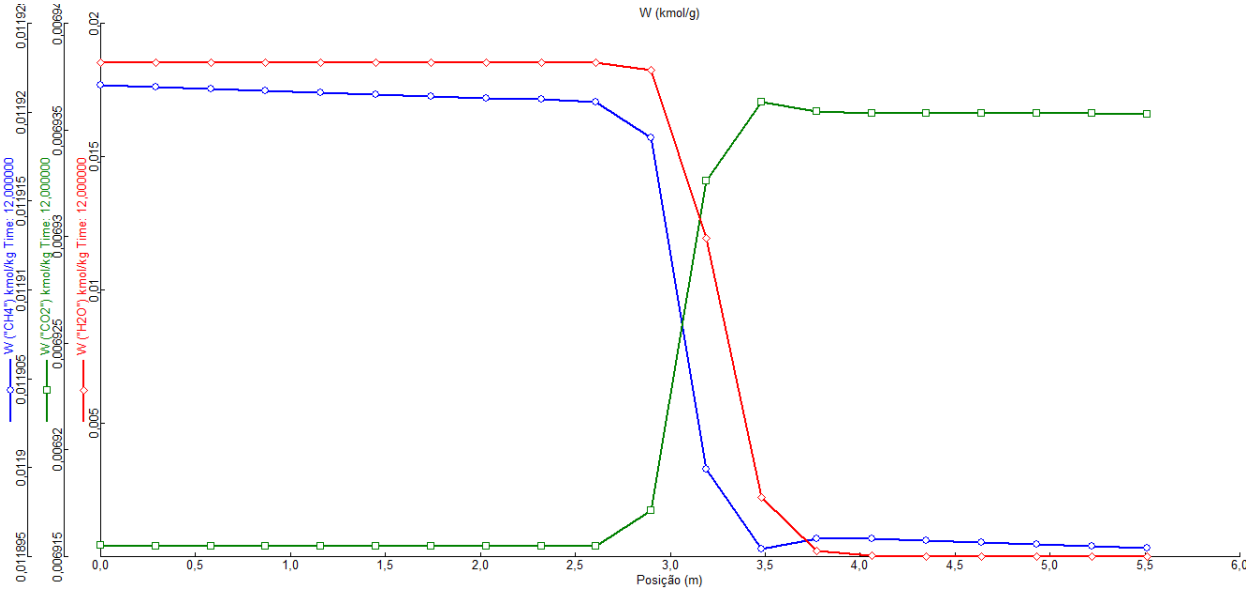

Figura 101: Loading de Componentes do Gás, caso 6.

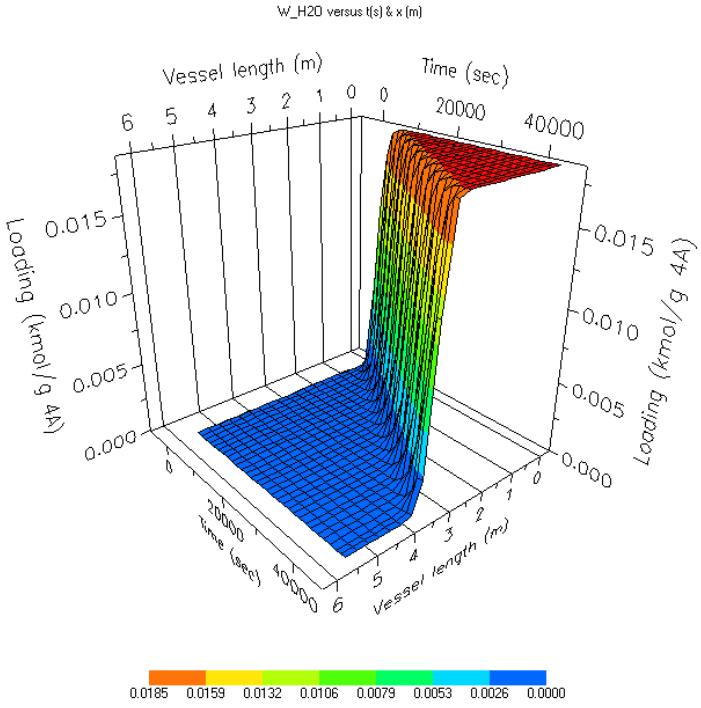

Figura 102: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 6.

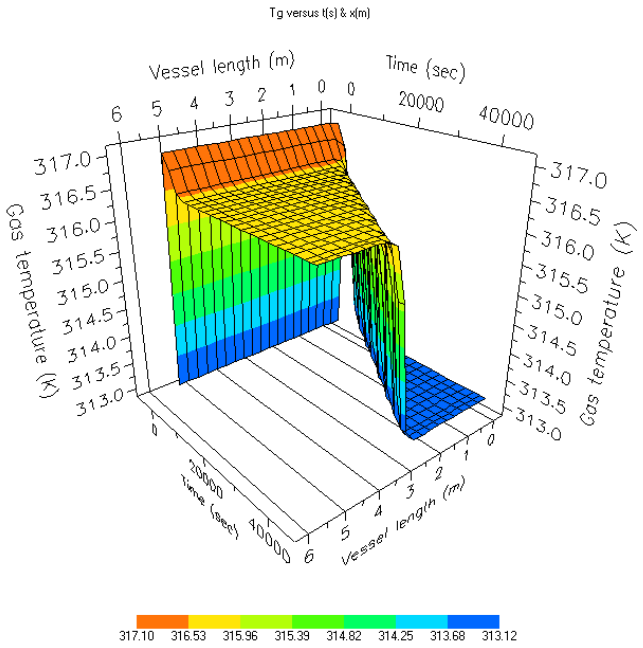

Figura 103: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 6.

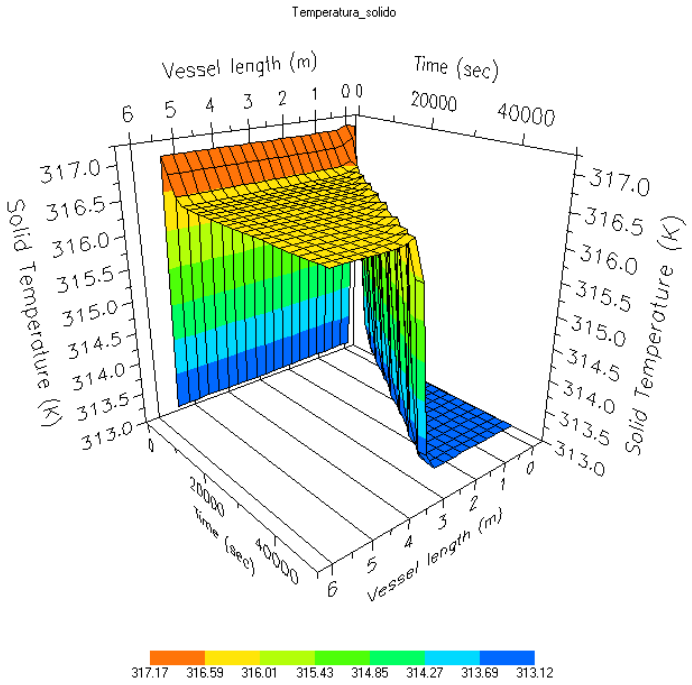

Figura 104: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 6.

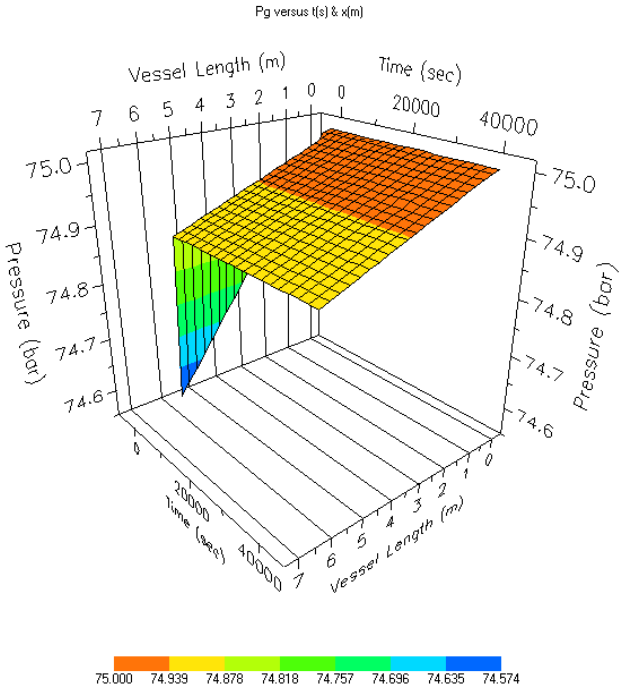

Figura 105: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 6.

Regeneração

Observa-se a partir da Tabela 41 e Figura 106, que após término do ciclo de regeneração de 5 h, ocorreu adsorção de moléculas de CO2, pela competição do sítio já dessorvido de água e CH4. O leito dessorveu 65,18 kmol de CH4 e 196,33 kmol de H2O. Adsorveu 15,95 Kmol de CO2. Adsorveu mais CO2 do que nos casos anteriores, pelo favorecimento da pressão, maior, se comparado com outros casos com 50% de CO2 e pelo aumento da quantidade de CO2 na corrente de gás saturado e do gás seco de regeneração de by-pass da corrente de produto.

Tabela 41: Inventário após dessorção, caso 6.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	130,39	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	129,422	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	6,58344e-005	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	16,027	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	15,7253	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	6,62102e-006	kmol

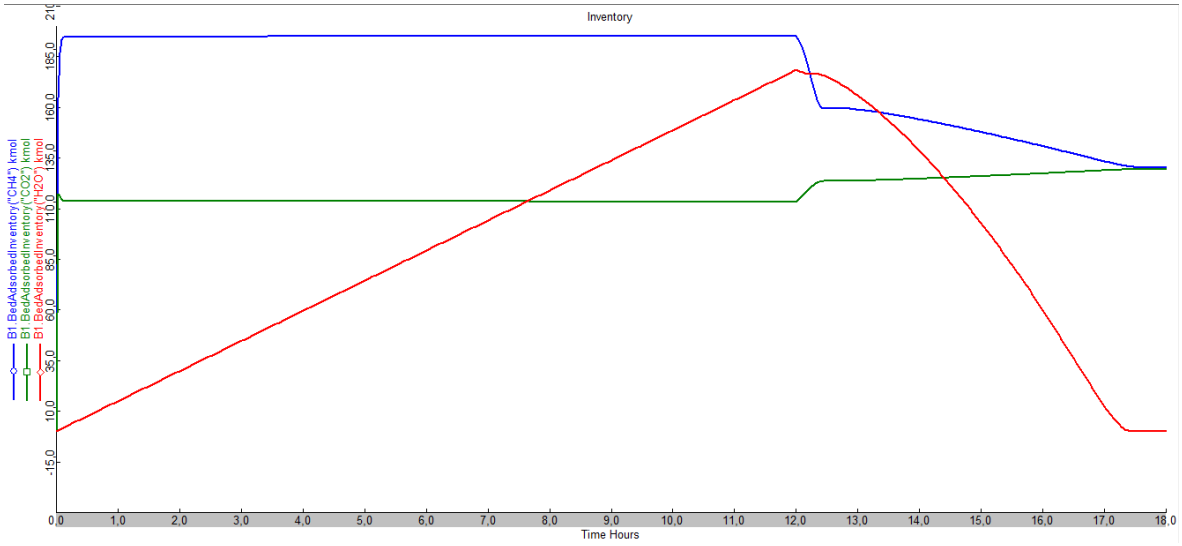

Figura 106: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 6.

- **Caso 7: (70% CO2, 35 bar)**

Nos resultados da simulação, Figura 107 a Figura 113 e Tabelas 42 e 43 abaixo, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 5,0 m do comprimento total do leito, deixando 0,8 m de NZ. O leito foi melhor aproveitado neste caso.

Observa-se que o loading (kmol por grama de zeólita) de água, em comparação, menor que o caso anterior, em que a pressão era maior. Contudo, a quantidade total de H2O adsorvida, no inventário do leito aumentou em comparação com o caso anterior, em função do aumento da saturação em água do gás de entrada.

A secagem do gás foi efetiva, mais uma vez, atendendo aos requerimentos.

A temperatura do sólido e do gás sofrem um acréscimo de aproximadamente 7,6°C. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,35 bar.

Tabela 42: Inventário Adsorção Caso 7.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	151,018	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,307	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	266,832	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	8,3727	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	19,3236	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0771069	kmol

Tabela 43: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 8.

	Value	Units	Description	Spec
F	7415,77	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,302184	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,697498	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	3,1726e-004	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	44,8187	C	Temperature in forward direction	Free
P	34,6592	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-297,406	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

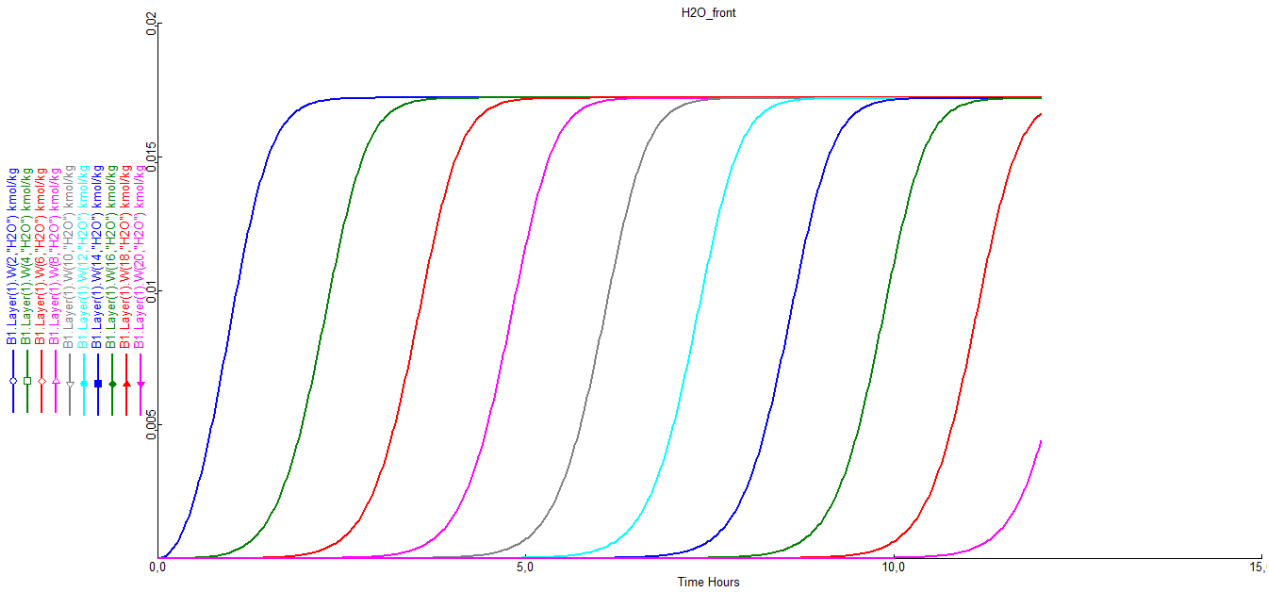

Figura 107: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 7.

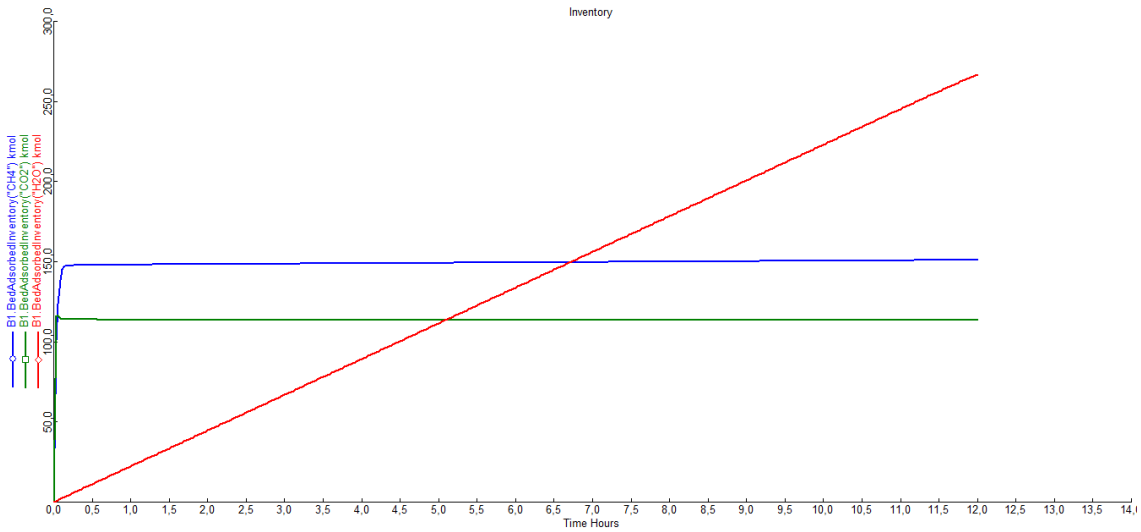

Figura 108: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 7.

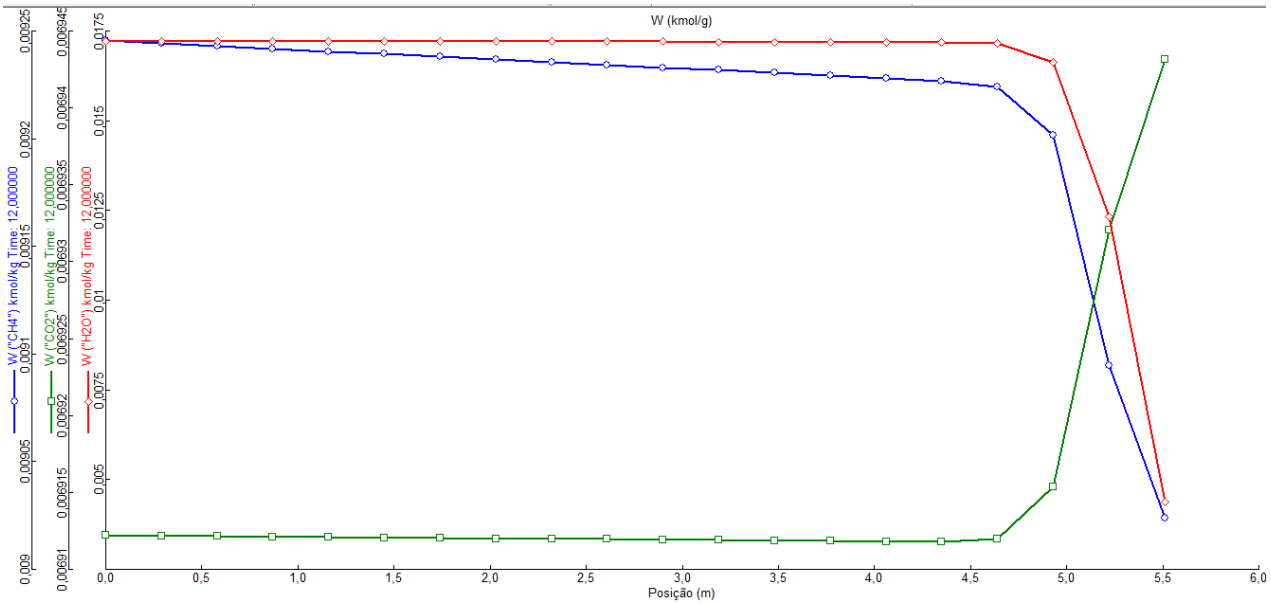

Figura 109: Loading de Componentes do Gás, caso7.

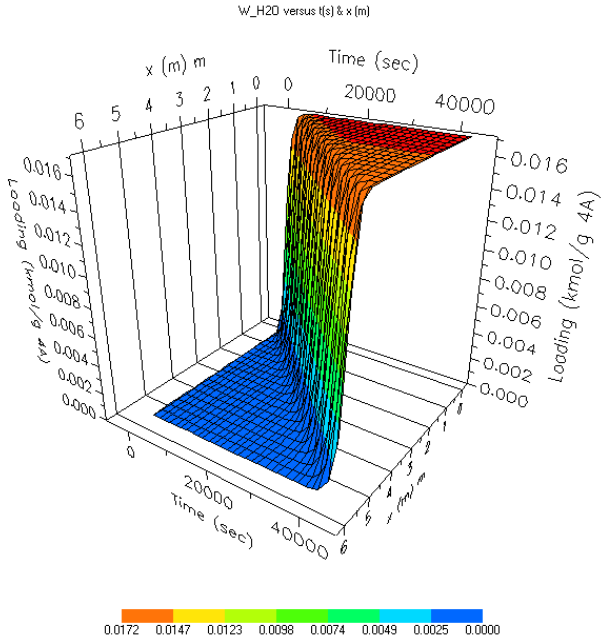

Figura 110: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 7.

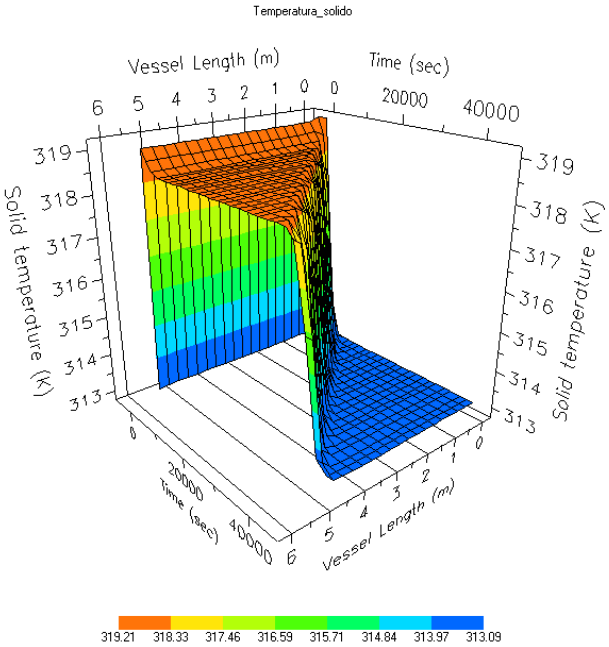

Figura 111: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 7.

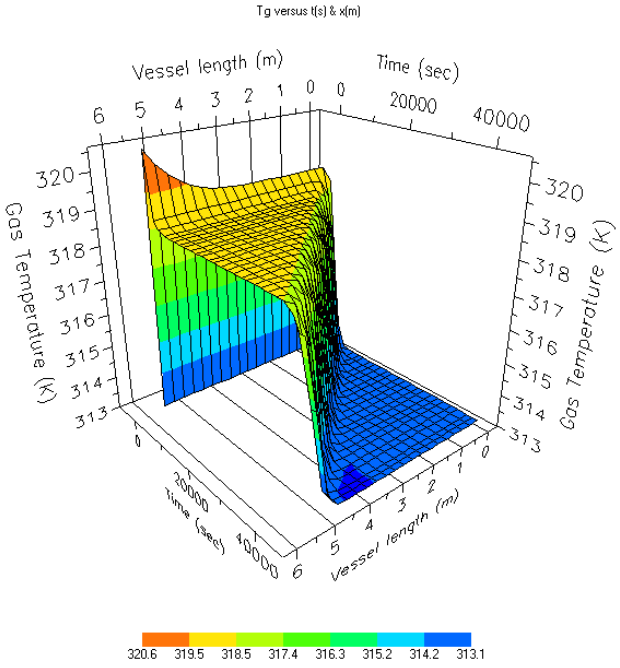

Figura 112: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 7.

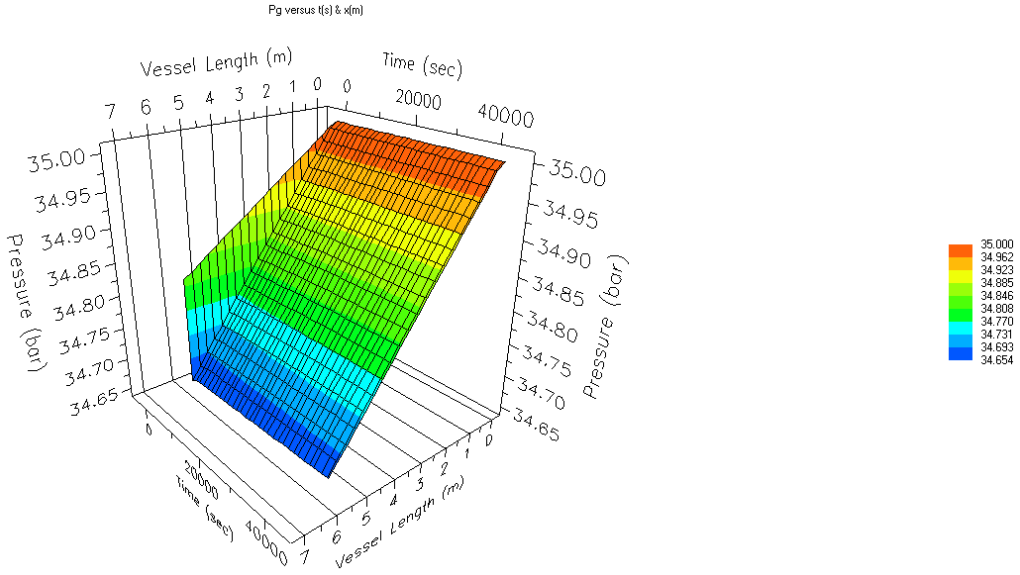

Figura 113: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 7.

Regeneração:

Segundo a Figura 115 e a Tabela 44, após término do ciclo de regeneração de 5 h, observou-se adsorção de moléculas de CO2, pela competição do sítio já dessorvido de água e CH4. O leito

dessorveu 96,39 kmol de CH4 e 266,88 kmol de H2O, quase toda água adsorvida no leito foi removida. O leito adsorveu 13,337 Kmol de CO2. O leito adsorveu uma menor quantidade de CO2 uma vez que o gás de secagem bypassado da corrente de produto do ciclo de adsorção, continha uma fração menor de CO2.

Tabela 44: Inventário após dessorção, caso 7.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	54,6284	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	126,644	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	0,0467438	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	4,46558	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	10,3088	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,00468968	kmol

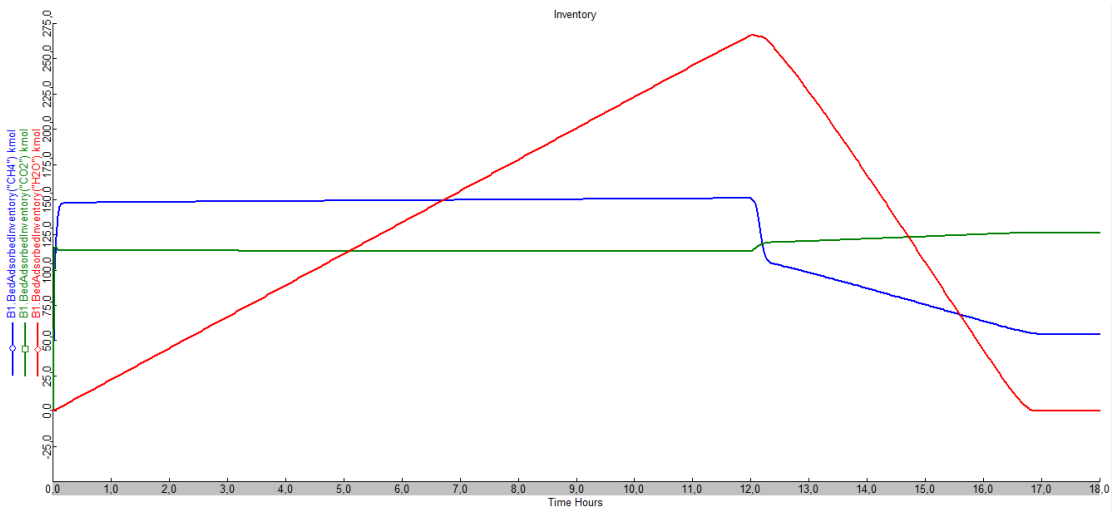

Figura 114: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 7.

- **Caso 8 (70% CO2, 55 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 115 a Figura 121 e Tabelas 45 e 46, abaixo, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 3,75 m do comprimento total do leito, deixando 2,05 m de NZ.

Observa-se que o loading (kmol por grama de zeólita) de água é maior que o caso anterior, pois além do favorecimento da adsorção pelo aumento de pressão, sendo que a quantidade total de H2O adsorvida, no inventário do leito, diminui, pois como evidenciado nos casos

anteriores o aumento de pressão influencia a competição por sítio de adsorção entre o CH4 e a água. O CH4 teve sua quantidade no inventário do leito aumentada.

A secagem do gás foi efetiva, mais uma vez, atendendo os requerimentos.

A temperatura do sólido sofre um acréscimo de aproximadamente 5,43°C. A temperatura do gás é acrescida em 4,99 °C ao longo de todo processo de adsorção. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,30 bar.

Tabela 45: Inventário Adsorção Caso 8.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	170,413	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,443	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	223,096	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	14,442	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	33,1765	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,08674	kmol

Tabela 46: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 8.

	Value	Units	Description	Spec
F	7417,25	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,303277	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,696723	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	2,20256e-007	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	44,1827	C	Temperature in forward direction	Free
P	54,8017	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-297,838	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

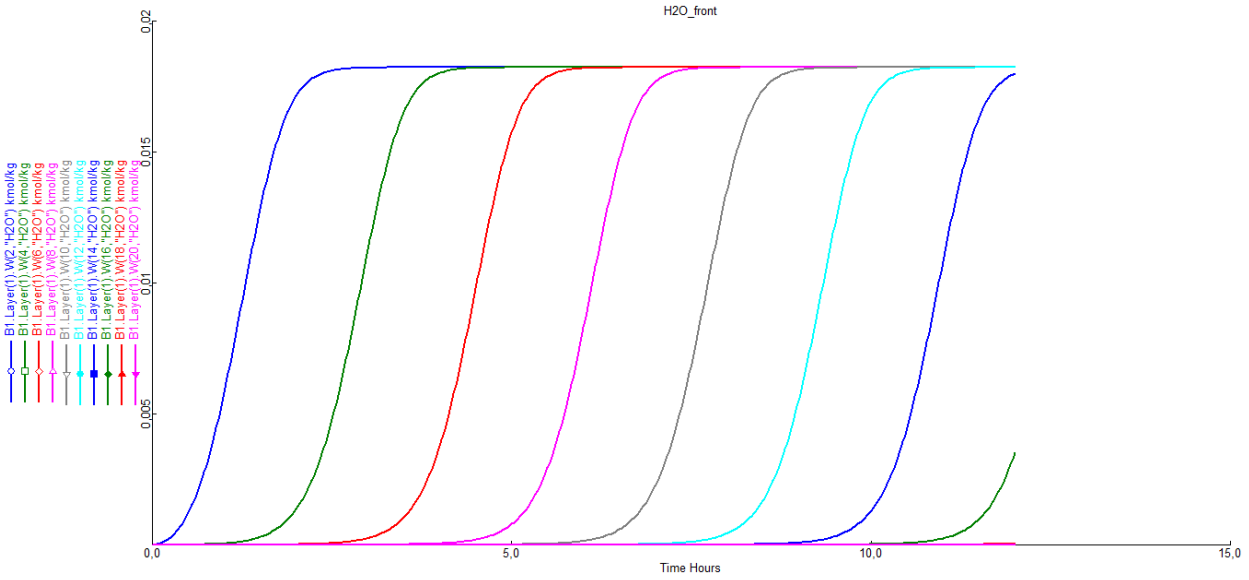

Figura 115: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 8.

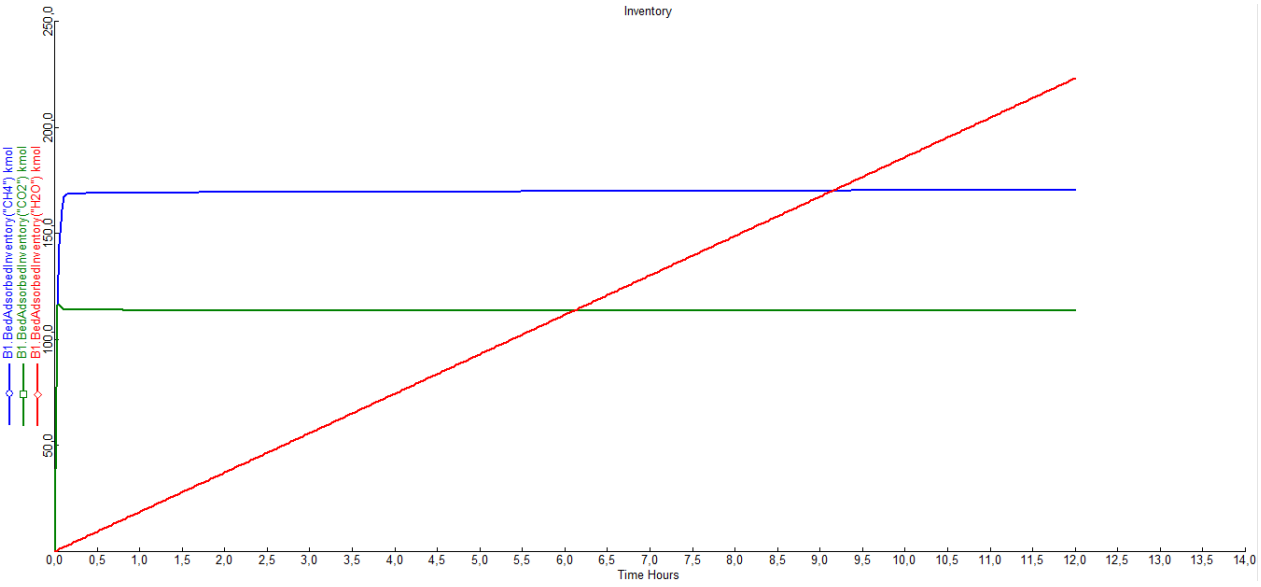

Figura 116: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 8.

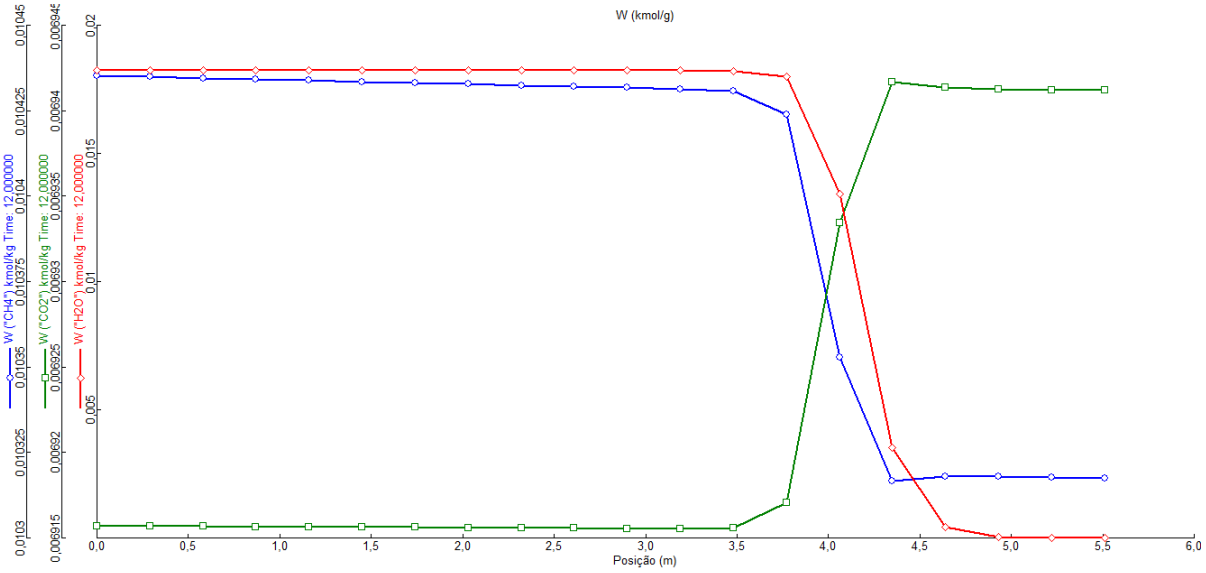

Figura 117: Loading de Componentes do Gás, caso8.

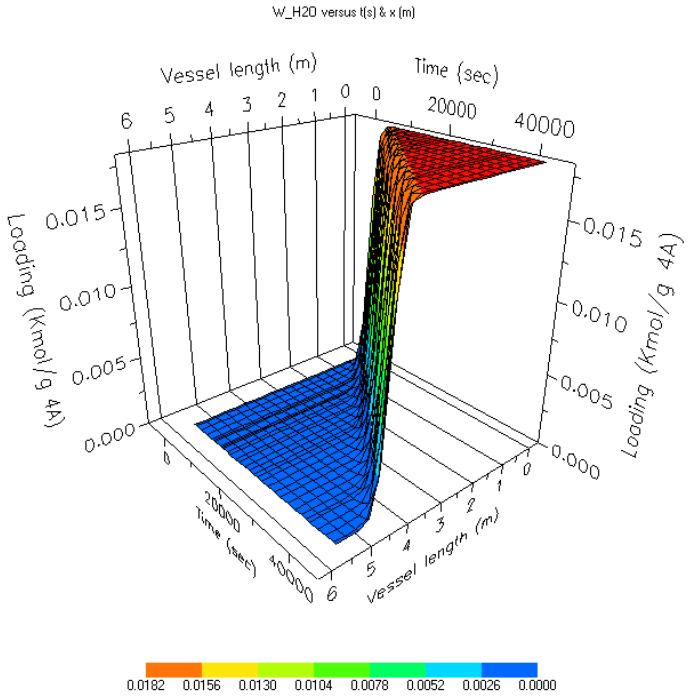

Figura 118: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 8.

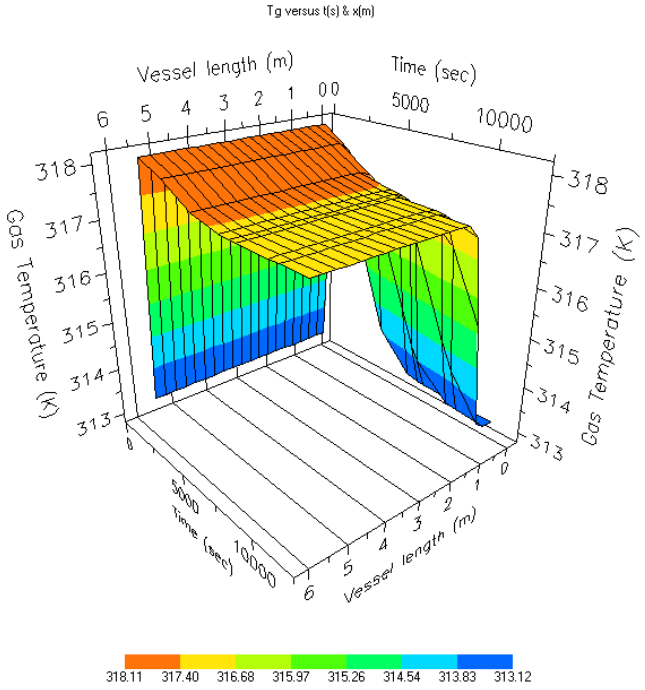

Figura 119: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 8.

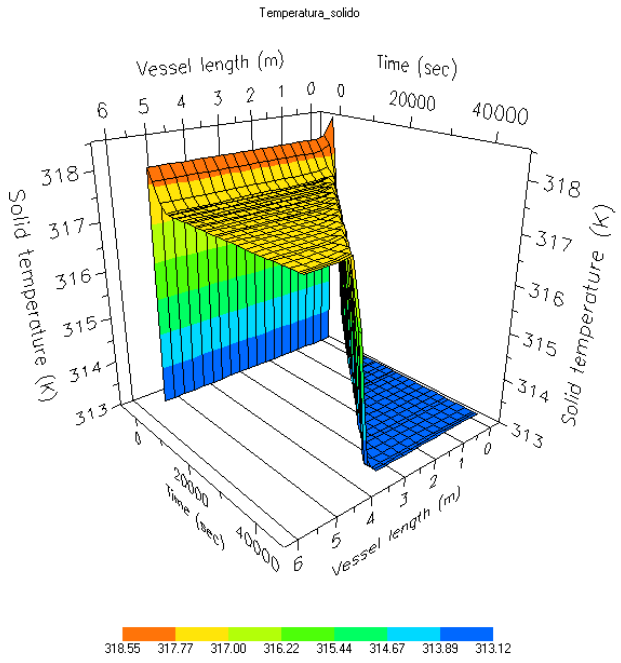

Figura 120: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 8.

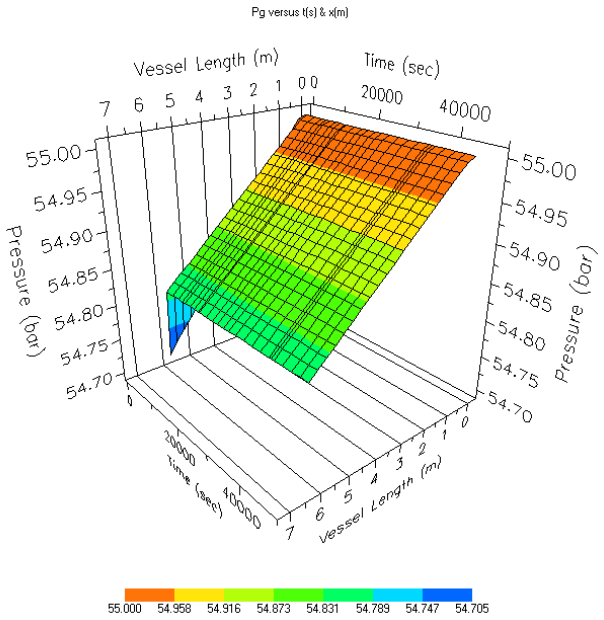

Figura 121: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 8.

Regeneração:

Segundo a Figura 122 e a Tabela 47, após término do ciclo de regeneração de 5 h, observou-se adsorção de moléculas de CO2, enfatizando a teoria já exposta da competição do sítio de adsorção, uma dessorvido de água e CH4, favorecida pelo aumento de temperatura. O leito dessorveu 92,50 kmol de CH4 e 223,09 kmol de H2O, quase toda água adsorvida no leito foi removida. O leito adsorveu 16,15 Kmol de CO2. Em comparação com o caso anterior, o leito adsorveu uma maior quantidade de CO2 mesmo o gás de secagem ,bypassado da corrente de produto do ciclo de adsorção, contivesse uma fração ligeiramente meno rde CO2. Acredita-se que pressões mais altas favoreçam o fenômeno de adsorção.

Tabela 47: Inventário após dessorção, caso 8.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	77,4907	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	129,589	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	5,09996e-005	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	7,08586	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	16,282	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	5,14744e-006	kmol

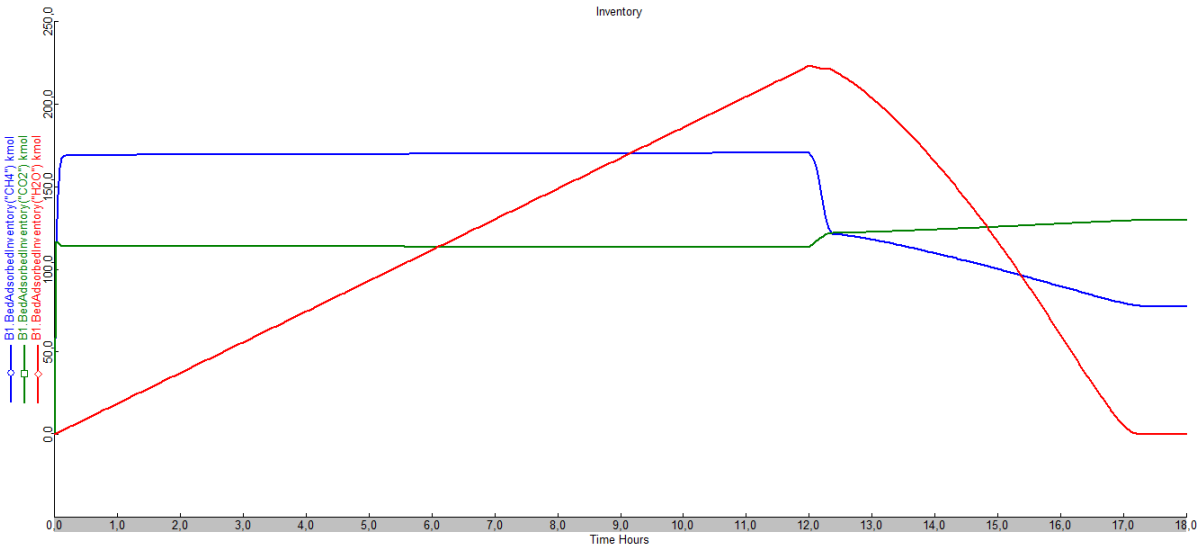

Figura 122: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 8.

- **Caso 9 (70% CO2, 75 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 123 a Figura 129 e Tabelas 48 e 49 abaixo, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 3,5 m do comprimento total do leito, deixando 2,3 m de NZ.

Observa-se que o loading (kmol por grama de zeólita) de água é maior do que o caso anterior, pois além do favorecimento da adsorção pelo aumento de pressão, a quantidade total de H2O adsorvida, no inventário do leito diminui, pois como evidenciado nos casos anteriores o aumento de pressão influência a competição por sítio de adsorção entre o CH4 (em maior quantidade na corrente) e as moléculas de água.

A secagem do gás foi efetiva, mais uma vez, atendendo aos requerimentos.

A temperatura do sólido sofre um acréscimo de aproximadamente 6,08°C. A temperatura do gás é acrescida em 6,02 °C ao longo de todo processo de adsorção. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,35 bar.

Tabela 48: Inventário Adsorção Caso 9.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	181,449	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,477	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	222,926	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	21,7859	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	49,915	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,123857	kmol

Tabela 49: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 9.

	Value	Units	Description	Spec
F	7417,22	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,303839	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,696161	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	2,16267e-007	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	43,8509	C	Temperature in forward direction	Free
P	74,8683	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-298,445	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

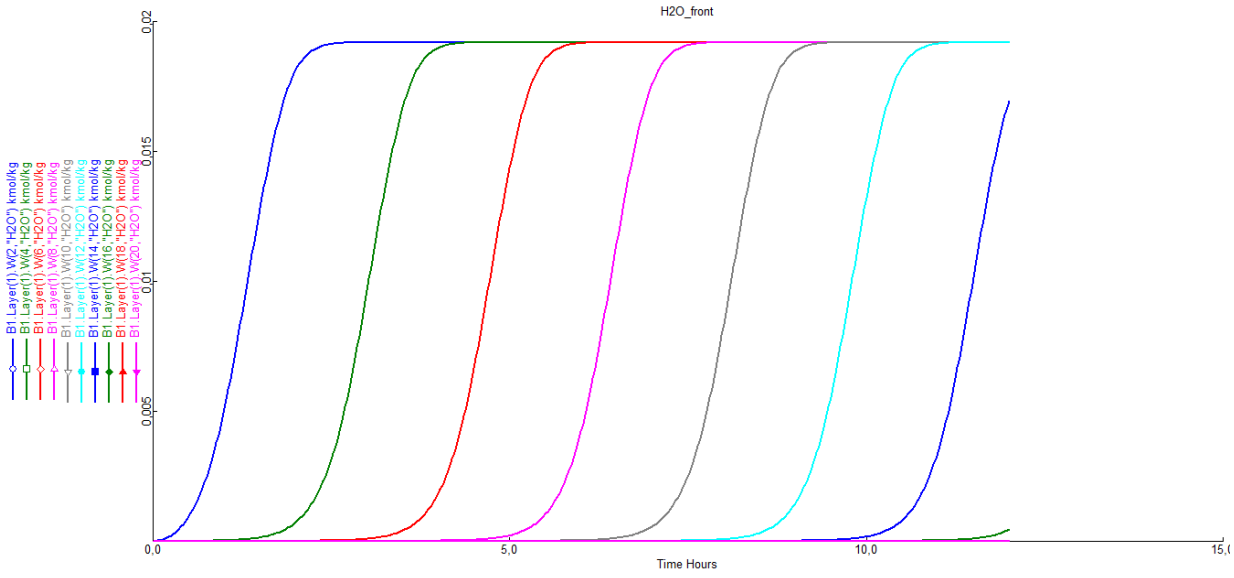

Figura 123: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 9.

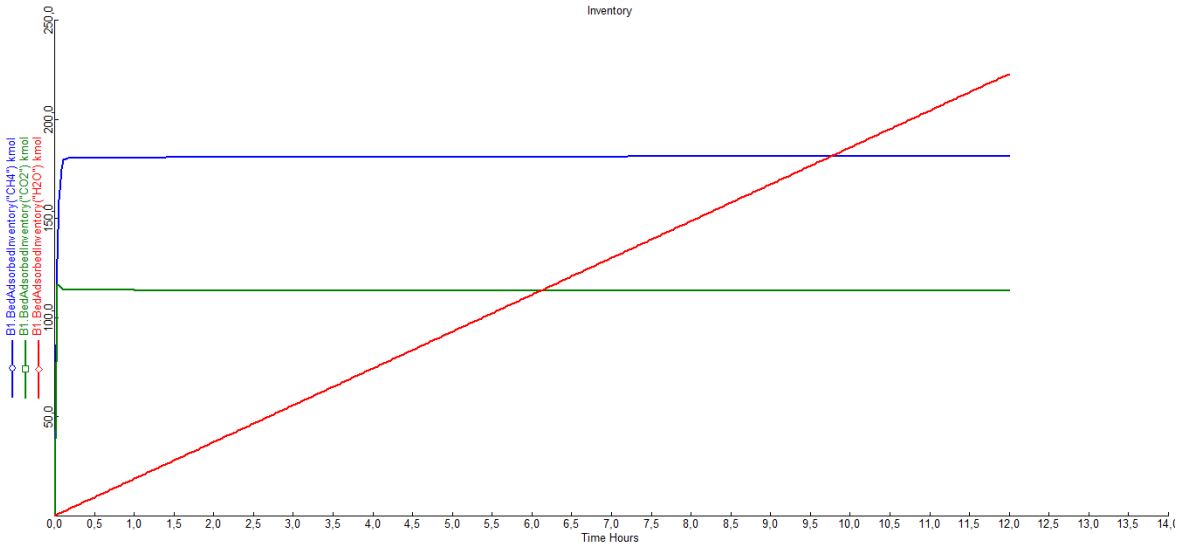

Figura 124: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 9.

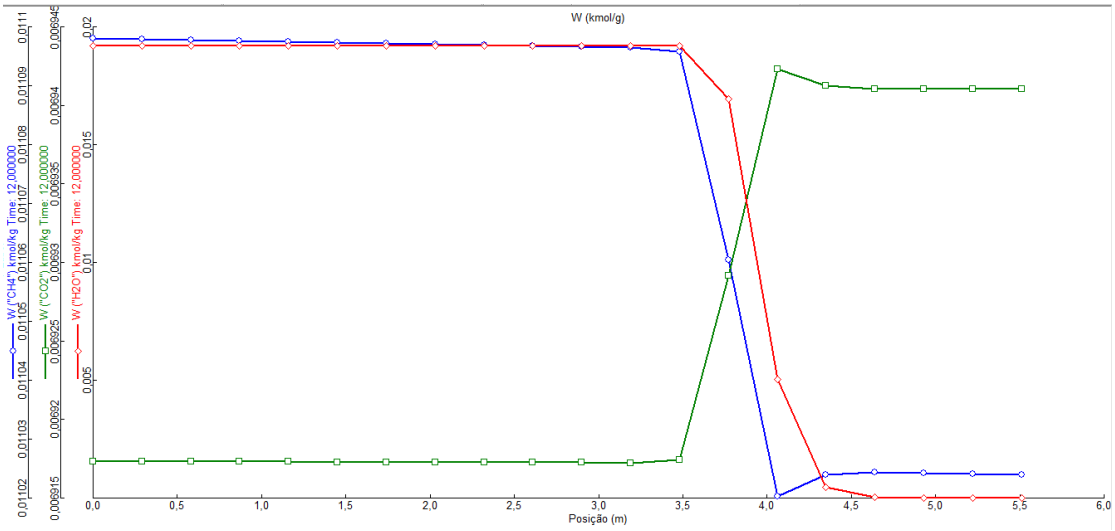

Figura 125: Loading de Componentes do Gás, caso 9.

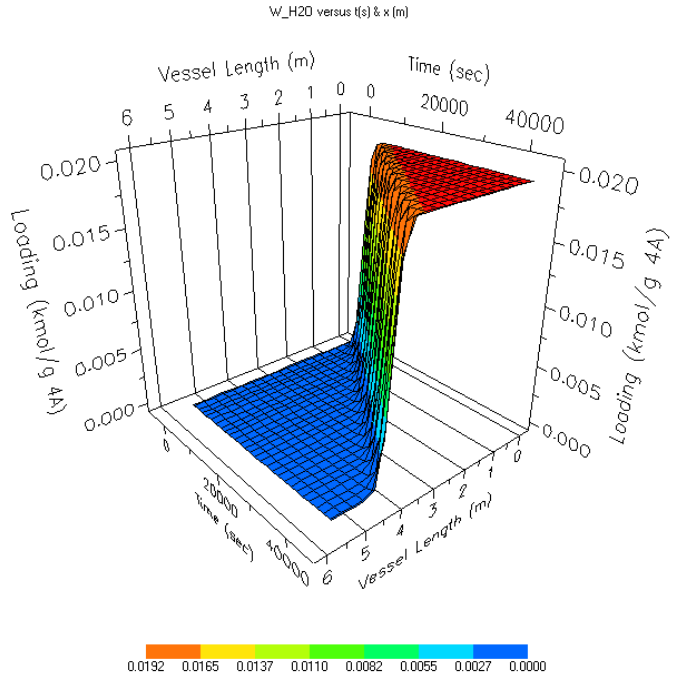

Figura 126: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 9.

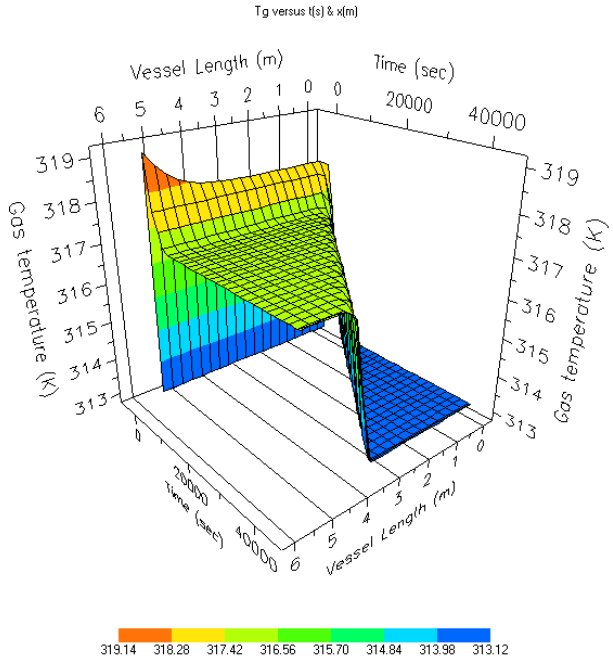

Figura 127: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 9.

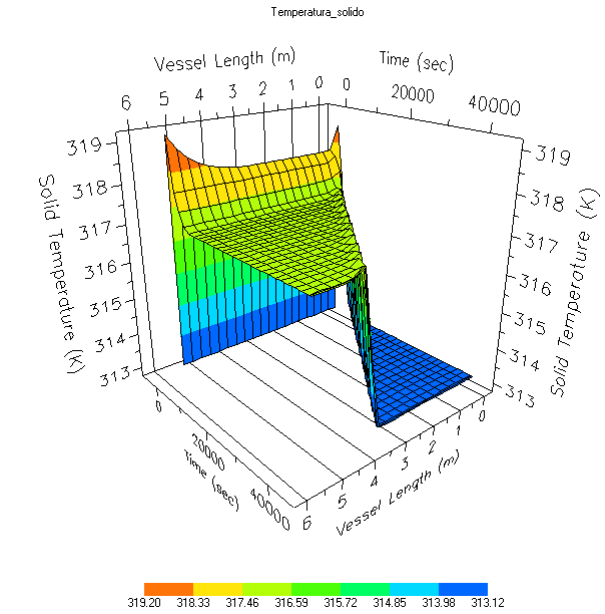

Figura 128: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 9.

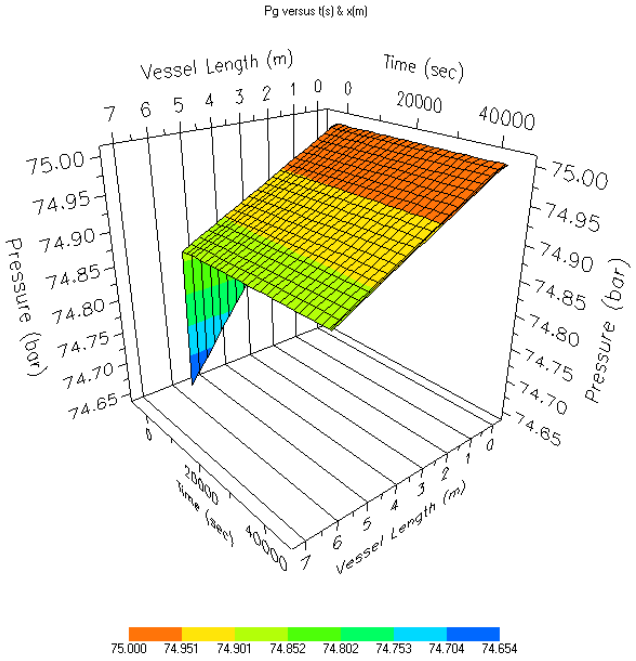

Figura 129: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 9.

Regeneração:

Segundo a Figura 130 e a Tabela 50, após término do ciclo de regeneração de 5 h, observou-se, também a adsorção de moléculas de CO2, favorecida pelo aumento de temperatura. O leito dessorveu 85,25 kmol de CH4 e 222,92 kmol de H2O, quase toda água adsorvida no leito foi

removida. O leito adsorveu 17,54 Kmol de CO2. Em comparação com o caso anterior, o leito adsorveu uma maior quantidade de CO2, mesmo que o gás de secagem bypassado oriundo da corrente de produto do ciclo de adsorção,contivesse uma ligeiramente menor fração de CO2.

Tabela 50: Inventário após dessorção, caso 9.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	96,1947	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	131,012	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	6,82866e-005	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	9,72987	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	22,2941	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	6,92643e-006	kmol

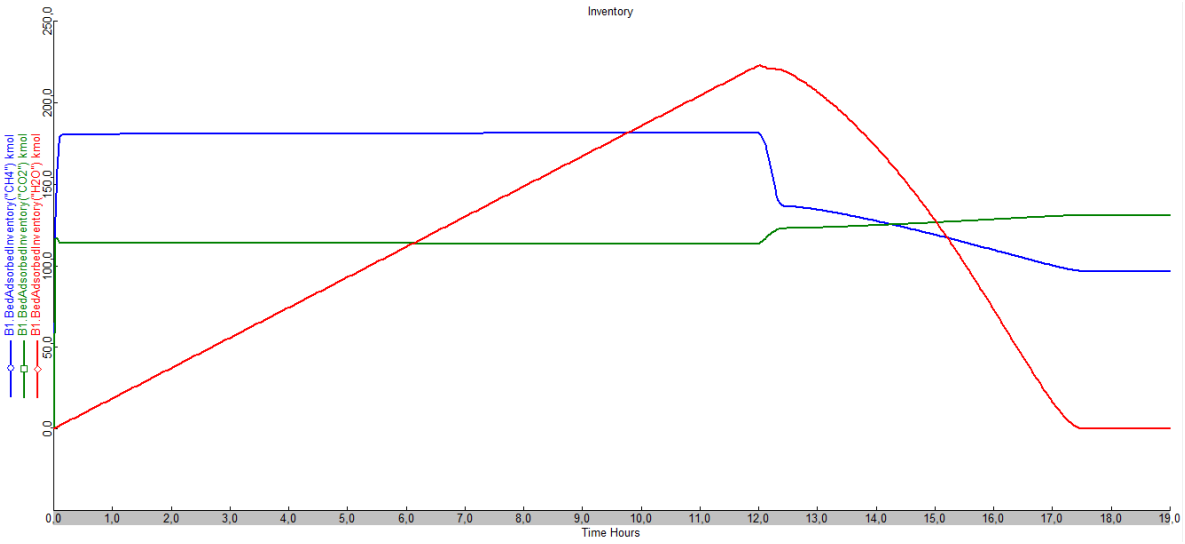

Figura 130: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 9.

- **Caso 10 (90% CO2, 35 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 131 a Figura 137 e Tabelas 51 e 52 a seguir, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 5,25 m do comprimento total do leito, deixando 0,55 m de NZ. Leito completamente aproveitado no processo de adsorção. Lembrando que este foi o caso base de dimensionamento.

Observa-se que o loading (kmol por grama de zeólita) de água é ligeiramente menor do que o caso anterior, pois mesmo que gás saturado da corrente de entrada tenha uma fração de H2O, a pressão menor desfavorece a adsorção. No inventário do leito a quantidadede H2O

aumentou, pois o leito foi plenamente utilizado no ciclo de adsorção. O CH4 teve sua quantidade diminuida no inventário do leito e a quantidade de CO2, se mante-se praticamente o mesma desde os primeiros casos, com variações não significativas, mesmo com o aumento do teor de CO2 na corrente de gás saturado.

A temperatura do sólido sofre um acréscimo de aproximadamente 9°C. A temperatura do gás é acrescida em 8,96 °C ao longo de todo processo de adsorção. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,38 bar.

Tabela 51: Inventário Adsorção Caso 10.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	93,1596	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,306	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	286,273	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	2,90507	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	25,8491	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0937575	kmol

Tabela 52: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 10.

	Value	Units	Description	Spec
F	7428,79	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,10076	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,896869	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	0,00237033	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	41,5464	C	Temperature in forward direction	Free
P	34,62	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-361,735	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

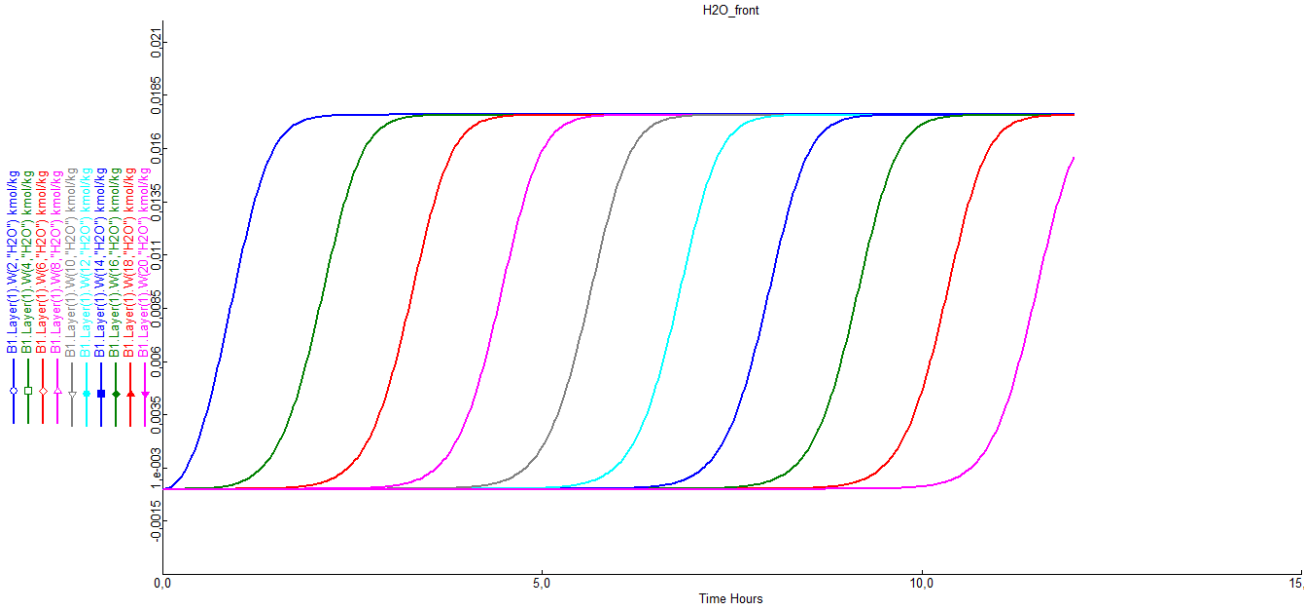

Figura 131: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 10.

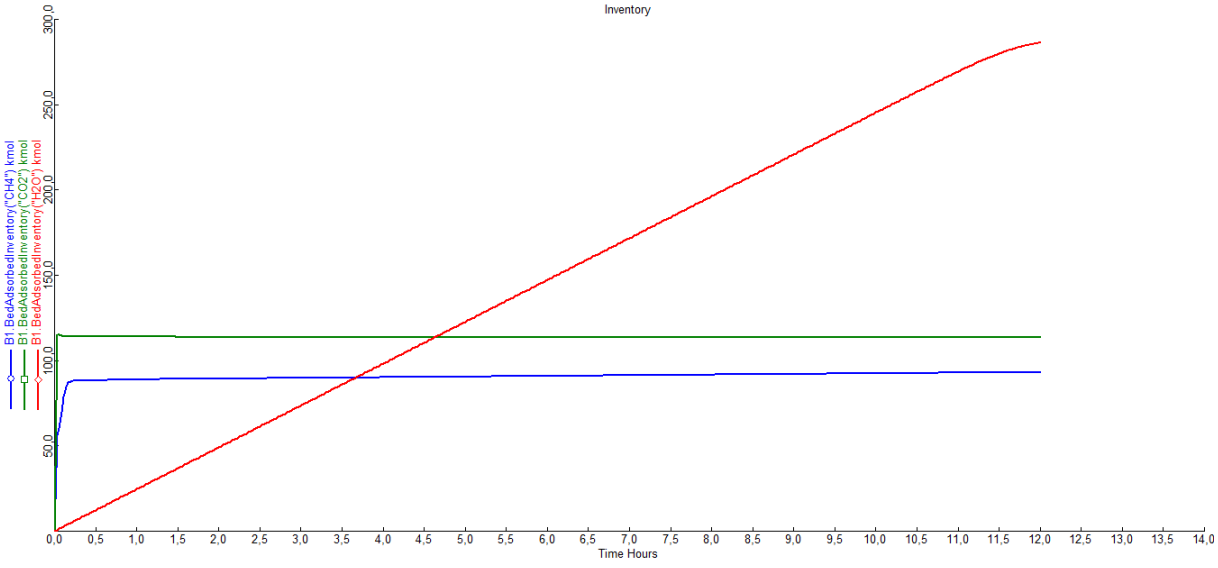

Figura 132: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 10.

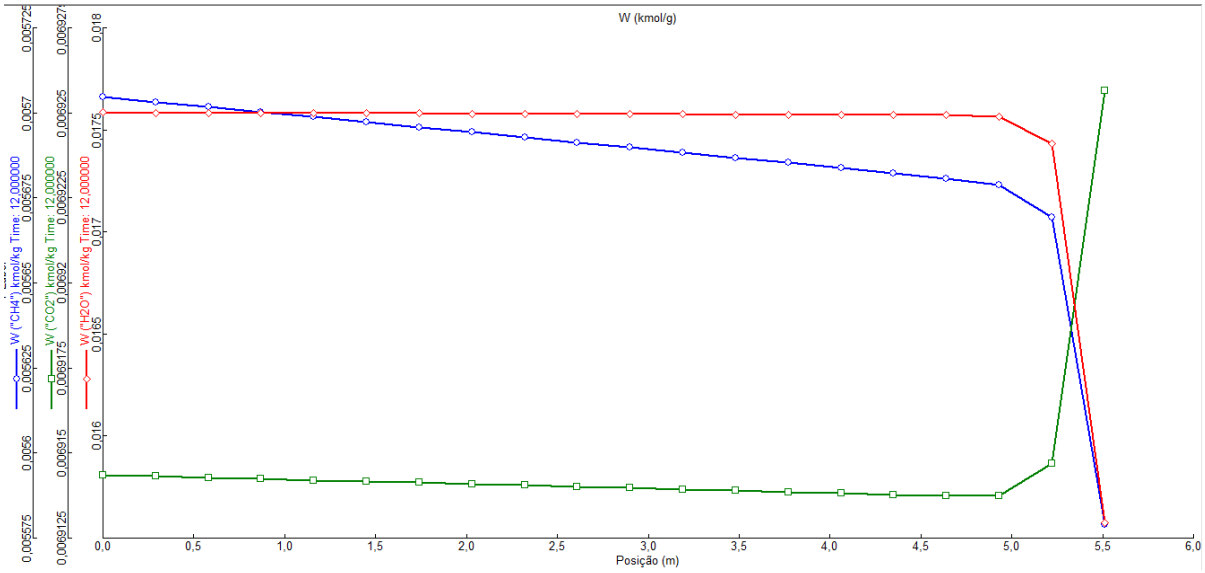

Figura 133: Loading de Componentes do Gás, caso10.

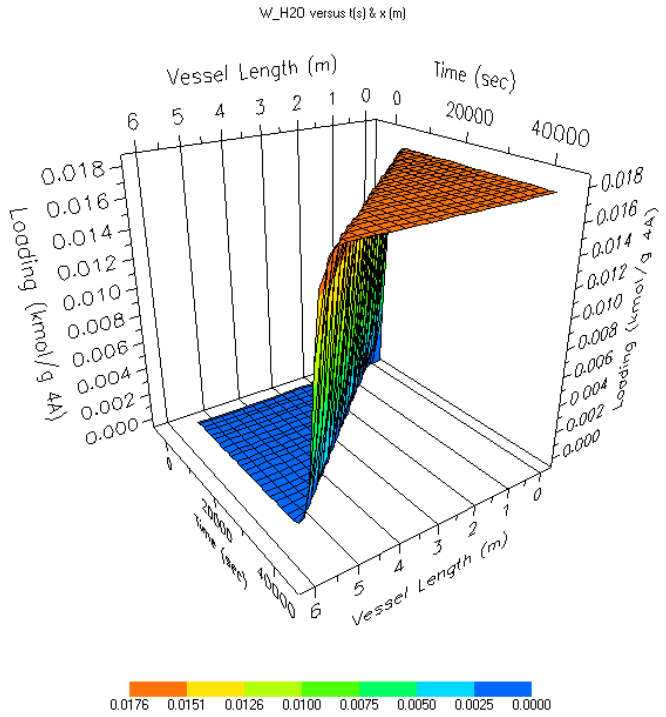

Figura 134: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 10.

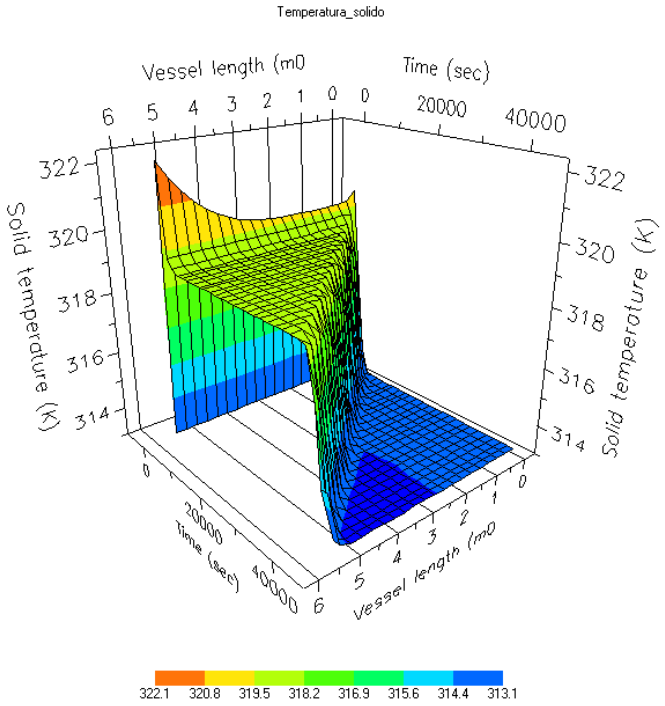

Figura 135: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 10.

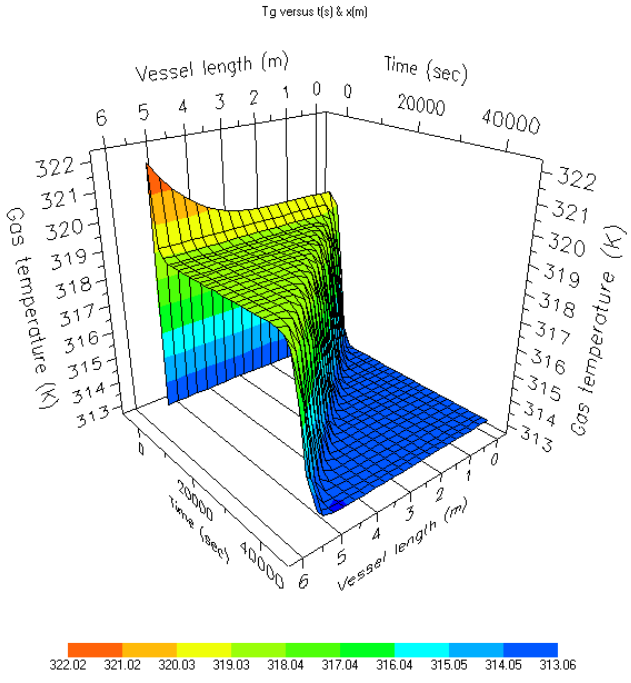

Figura 136: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 10.

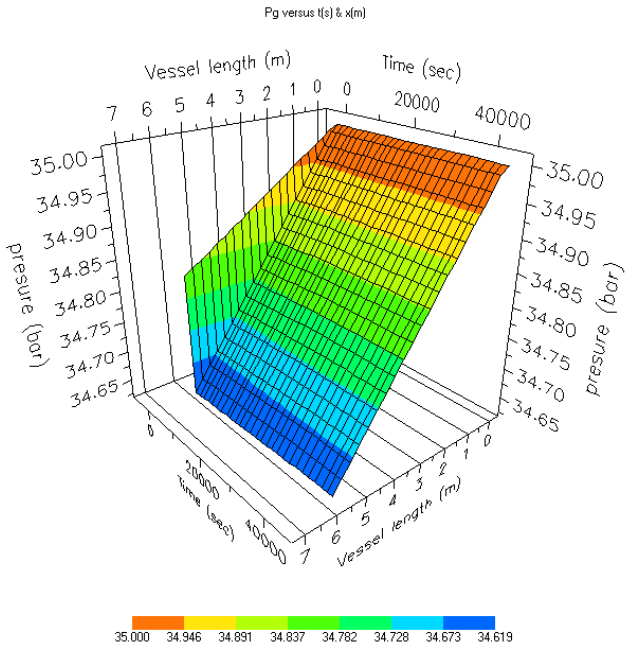

Figura 137: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 10.

Regeneração

Segundo a Figura 138 e a Tabela 53, após término do ciclo de regeneração de 5 h, moléculas de CO2 foram adsorvidas, fenômeno favorecido pelo aumento de temperatura. Na regeneração, o leito dessorveu 72,24 kmol de CH4 e 285,92 kmol de H2O, quase toda água adsorvida no leito foi removida, porém em menor grau, se comparado ao ocorrido em casos anteriores. O leito adsorveu 15,13 Kmol de CO2. Em comparação com o caso anterior, o leito adsorveu uma menor quantidade de CO2, mesmo que o gás de secagem bypassado oriundo da corrente de produto do ciclo de adsorção, contivesse uma maior fração de CO2, vê -se que o efeito da pressão tem maior influência no processo de dessorção do que efeito do aumento do teor de CO2 na corrente.

Tabela 53: Inventário após dessorção, caso 10.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	20,9181	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	128,431	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	0,348931	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	1,49654	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	13,3208	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,0352055	kmol

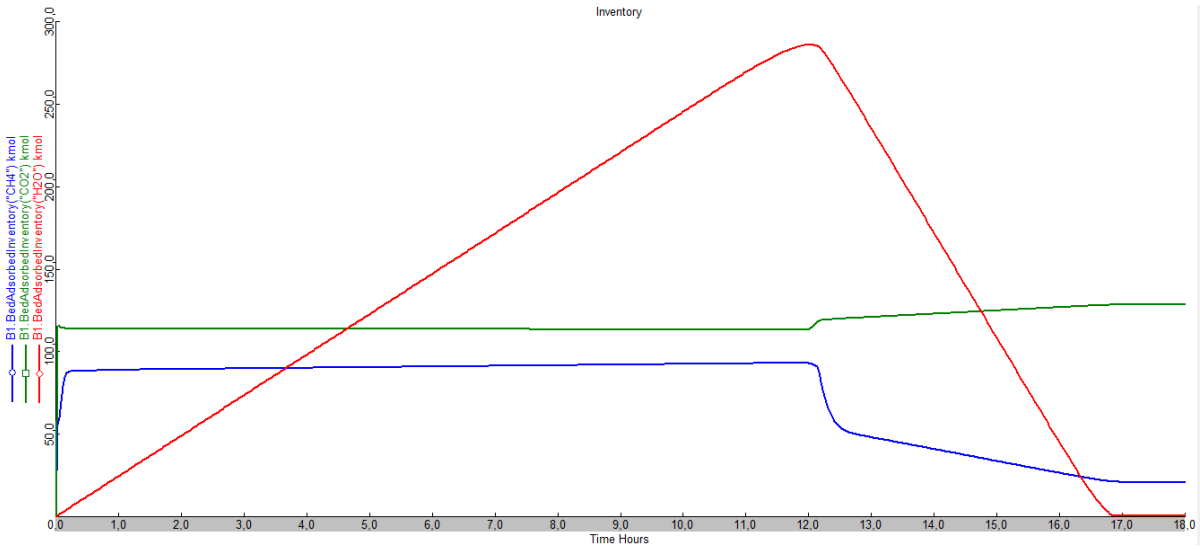

Figura 138: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 10.

- **Caso 11 (90% CO2, 55 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 139 a Figura 145 e Tabelas 54 e 55, a seguir, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 5 m do comprimento total do leito, deixando 0,8 m de NZ.

Observa-se que com o aumento da pressão, o loading (kmol por grama de zeólita) de água é aumentado em comparação com o caso anterior, pois a fração de H2O na corrente de gás saturada é maior do que no caso anterior. O CH4 teve sua quantidade aumentada no inventário do leito e a quantidade de CO2, se mante-se praticamente inalterada comparando-se com o caso anterior.

A temperatura do sólido sofre um acréscimo de, aproximadamente, 13,2 °C. A temperatura do gás é acrescida em 13 °C ao longo de todo processo de adsorção. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,28 bar.

Tabela 54: Inventário Adsorção Caso 11.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	117,99	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,393	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	294,08	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	5,24374	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	46,4237	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,156806	kmol

Tabela 55: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 11.

	Value	Units	Description	Spec
F	7411,83	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,101448	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,89845	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	1,01779e-004	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	45,0159	C	Temperature in forward direction	Free
P	54,7888	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-362,62	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

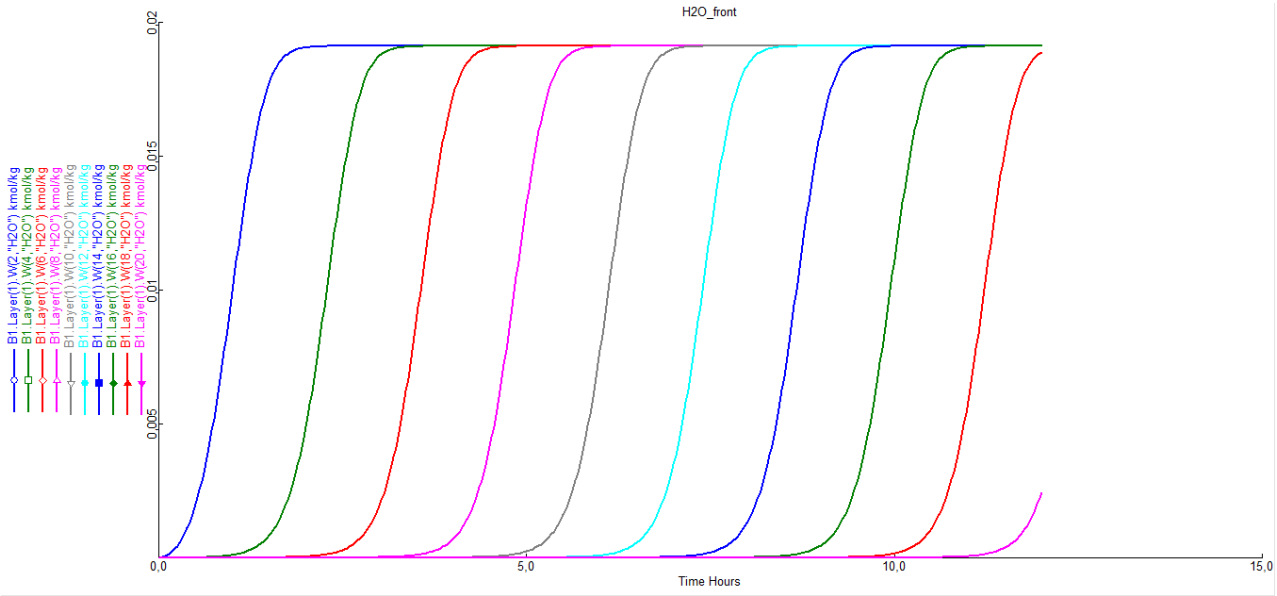

Figura 139: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 11.

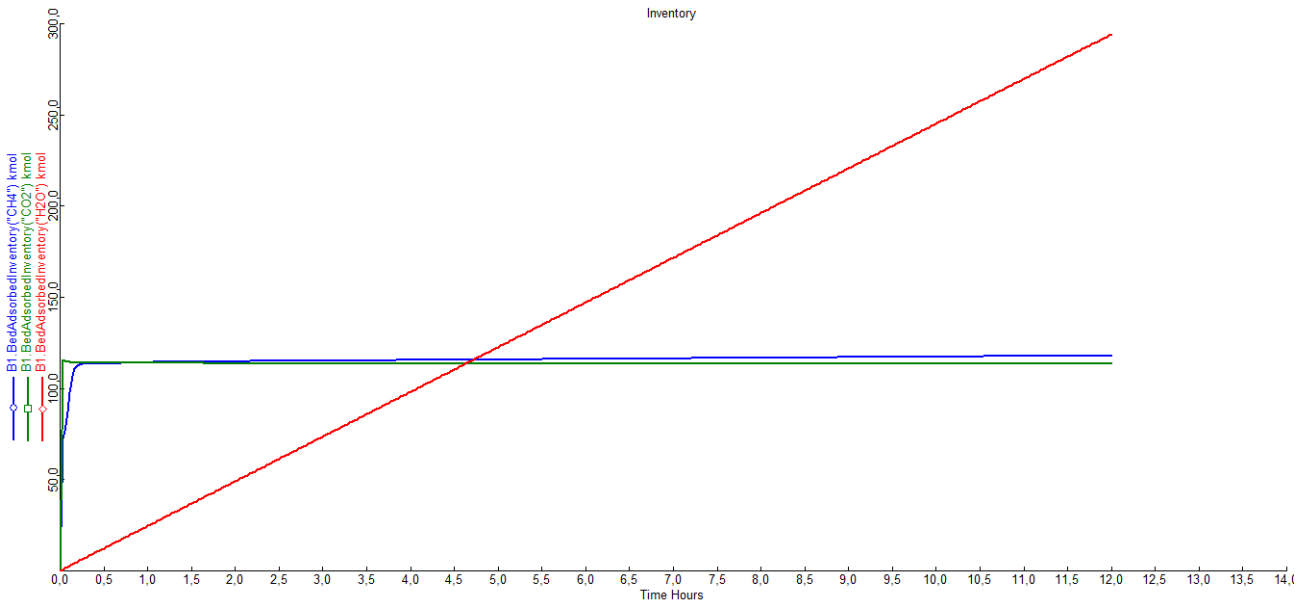

Figura 140: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 11.

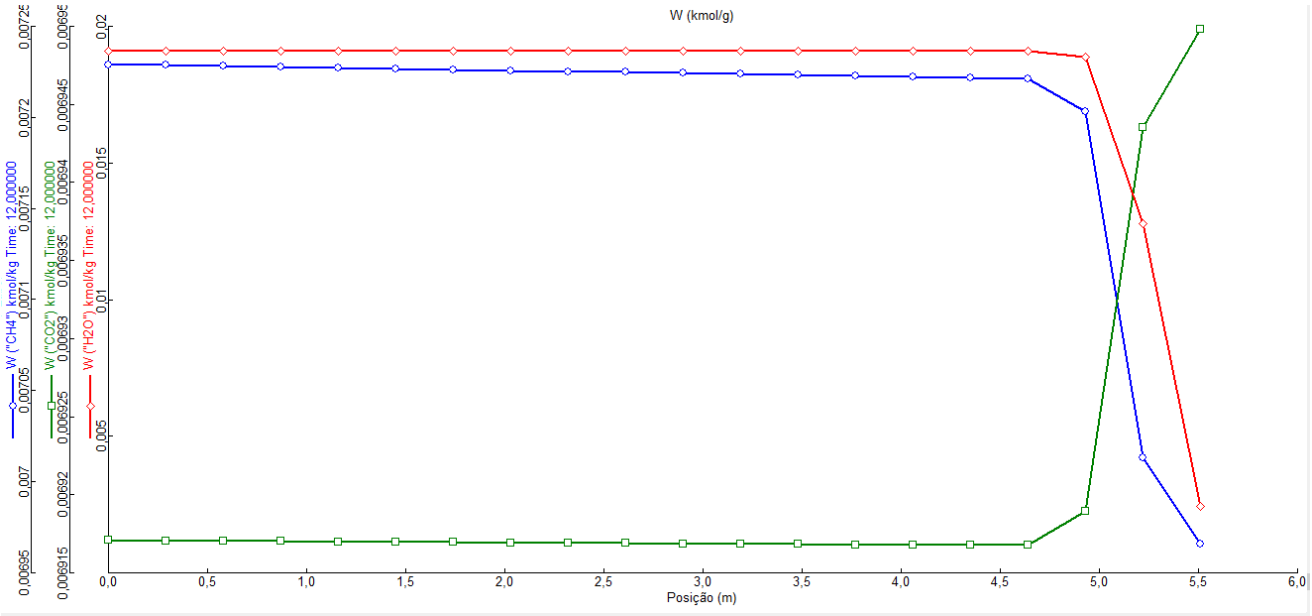

Figura 141: Loading de Componentes do Gás, caso 11.

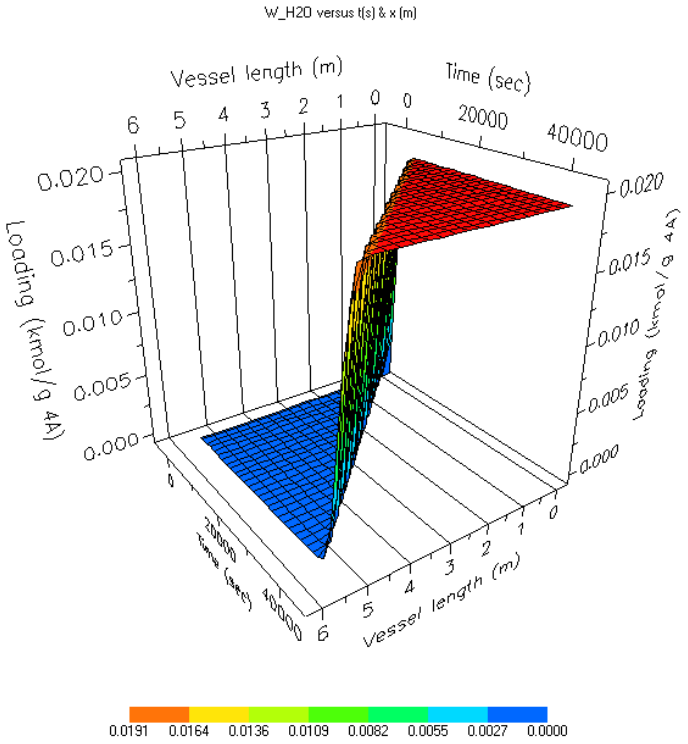

Figura 142: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 11.

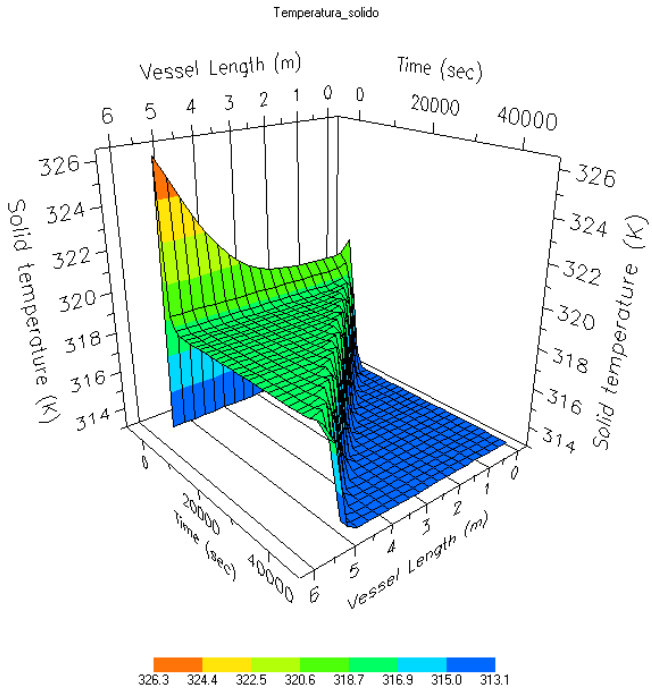

Figura 143: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 11.

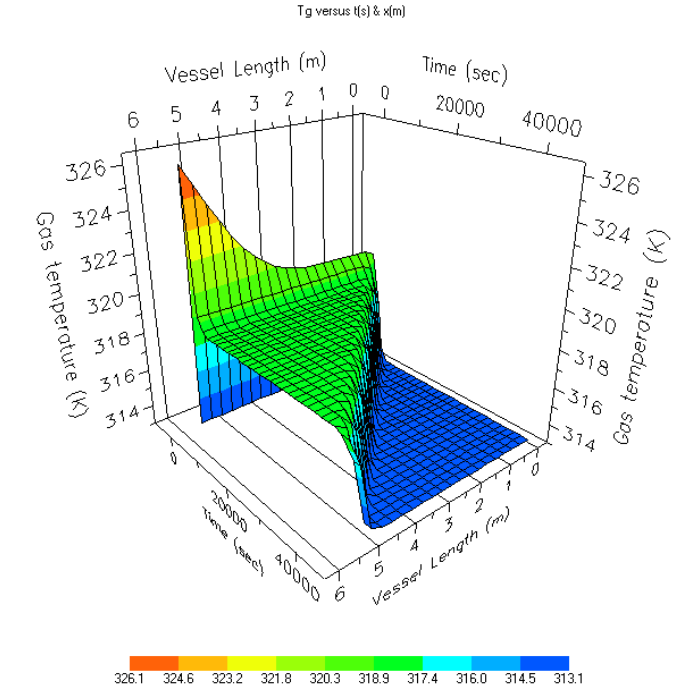

Figura 144: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 11.

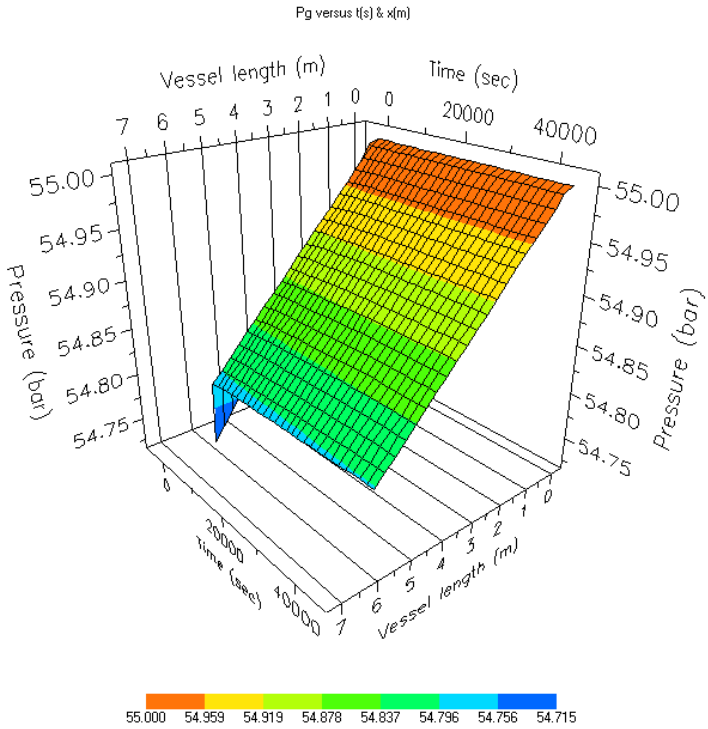

Figura 145: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 11.

Regeneração:

Segundo a Figura 146 e Tabela 56, após término do ciclo de regeneração de 5 h, moléculas de CO2 foram adsorvidas, fenômeno favorecido pelo aumento de temperatura. Na regeneração, o leito dessorveu 86,26 kmol de CH4 e 294,06 kmol de H2O, quase toda água adsorvida no leito foi removida. No processo de regeneração, o leito adsorveu 17,48 Kmol de CO2. Em comparação com o caso anterior, o leito adsorveu uma maior quantidade de CO2. O gás de secagem by-passado oriundo da corrente de produto do ciclo de adsorção, contém uma ligeiramente menor fração de CO2, enfatiza-se ainda, o efeito da pressão, o qual tem maior influência no processo de dessorção do que efeito do aumento do teor de CO2 na corrente.

Tabela 56: Inventário após dessorção, caso 11.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	31,7265	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	130,787	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	0,0235621	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	2,38868	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	21,1556	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,00239648	kmol

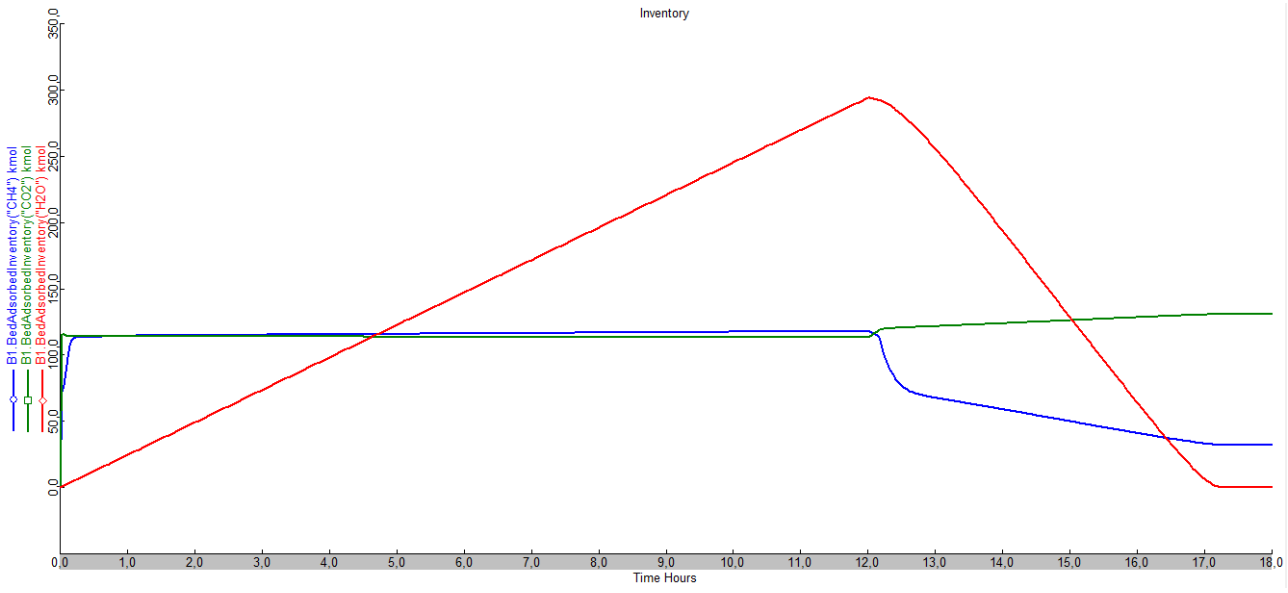

Figura 146: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 11.

- **Caso 12 (90% CO2, 75 bar):**

Nos resultados da simulação, Figura 147 a Figura 153 e Tabelas 57 e 58, a seguir, durante um ciclo de adsorção de 12 h, a MTZ, se moveu até aproximadamente 5 m do comprimento total do leito, deixando 0,8 m de NZ. Leito plenamente utilizado.

Observa-se que com o aumento da pressão, o maior loading (kmol por grama de zeólita) de água em comparação com todos os casos anteriores, sendo a fração de H2O na corrente de gás saturada a maior de todos os casos. O CH4 teve sua quantidade aumentada no inventário do leito e a quantidade de CO2 manteve-se praticamente inalterada.

A temperatura do sólido e do gás sofrem um acréscimo de, aproximadamente, 16,2 °C ao longo de todo processo de adsorção. Perda de carga aceitável ao longo do leito de 0,41 bar.

Tabela 57: Inventário Adsorção Caso 12.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	134,828	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	113,416	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	303,245	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	8,55661	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	75,5358	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	0,260347	kmol

Tabela 58: Resultado Corrente de Saída do Leito de Adsorção, Caso 12.

	Value	Units	Description	Spec
F	7410,36	kmol/hr	Flowrate	Free
Y_Fwd(*)				
Y_Fwd("CH4")	0,101726	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("CO2")	0,89825	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
Y_Fwd("H2O")	2,47022e-005	kmol/kmol	Composition in forward direction	Free
T_Fwd	44,5361	C	Temperature in forward direction	Free
P	74,8703	bar	Boundary pressure	Free
H_Fwd	-363,706	MJ/kmol	Enthalpy in forward direction	Free

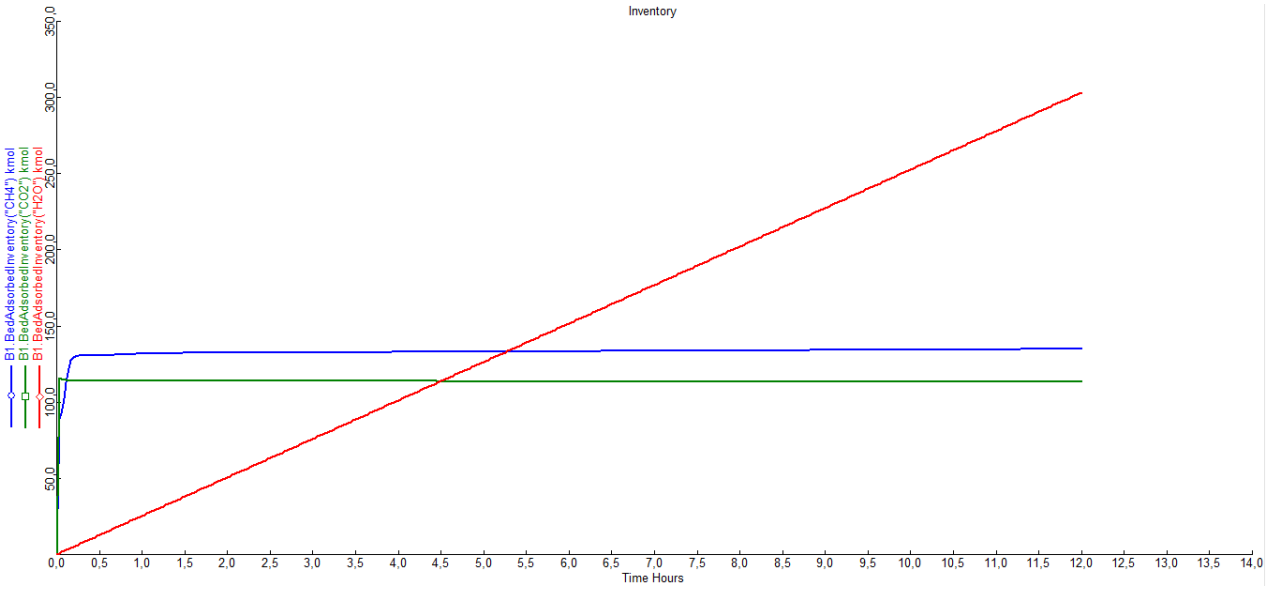

Figura 147: Gráfico Inventário ciclo de adsorção, caso 12.

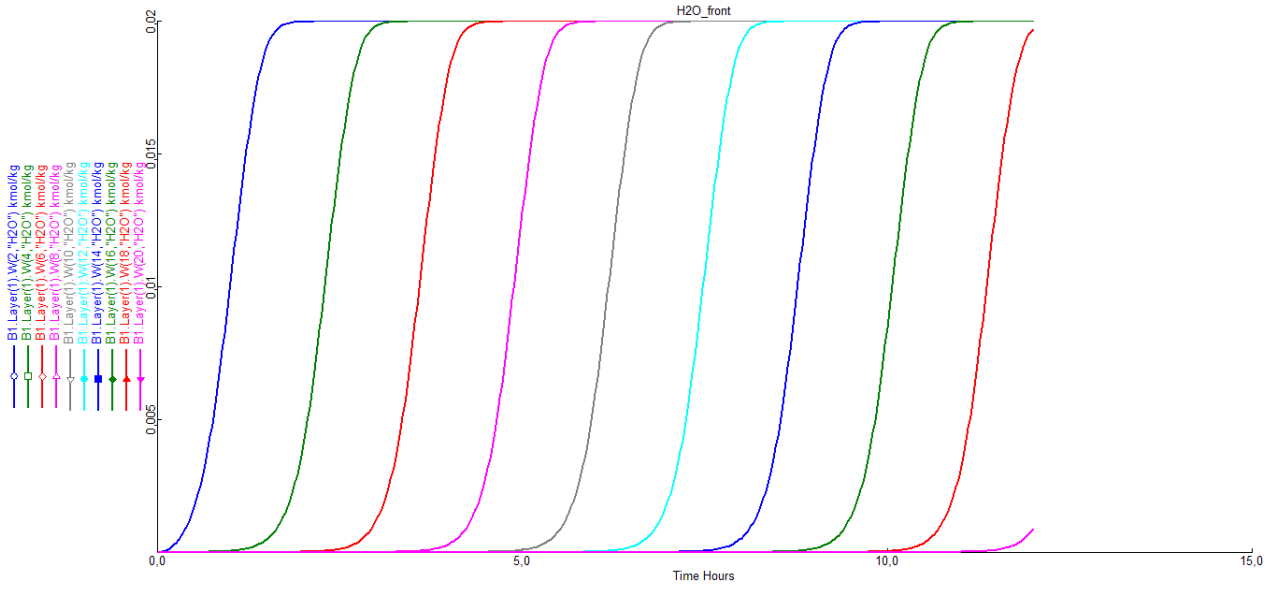

Figura 148: Gráfico frente de água (Loading) no leito versus tempo, Caso 12.

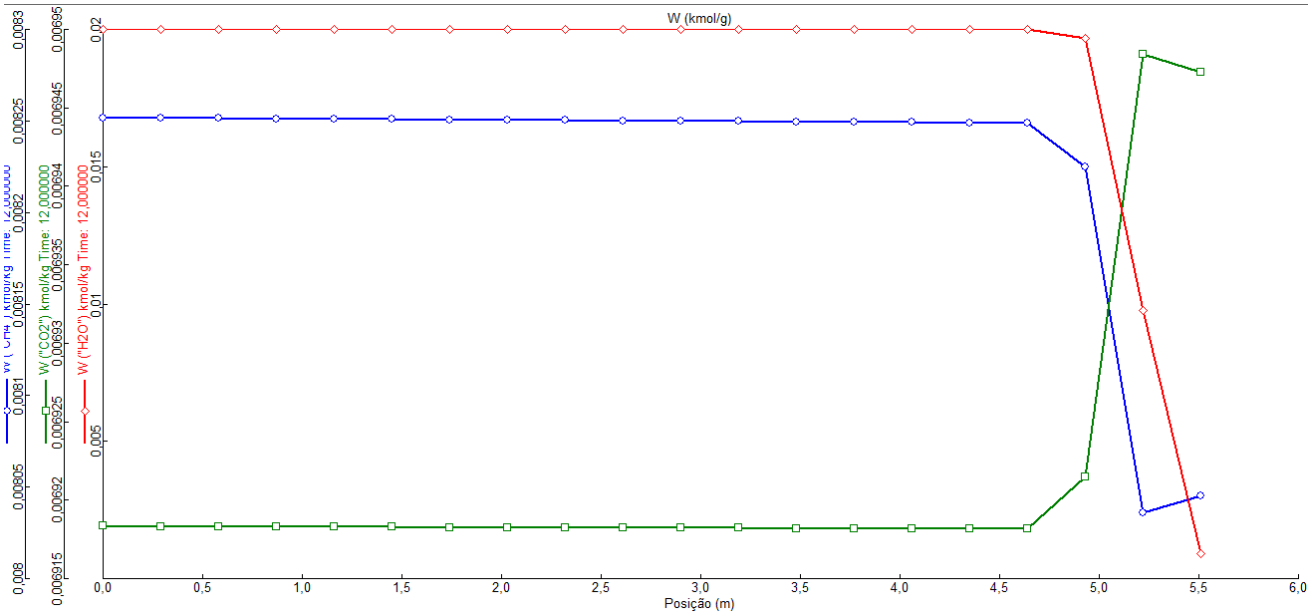

Figura 149: Loading de Componentes do Gás, caso 12.

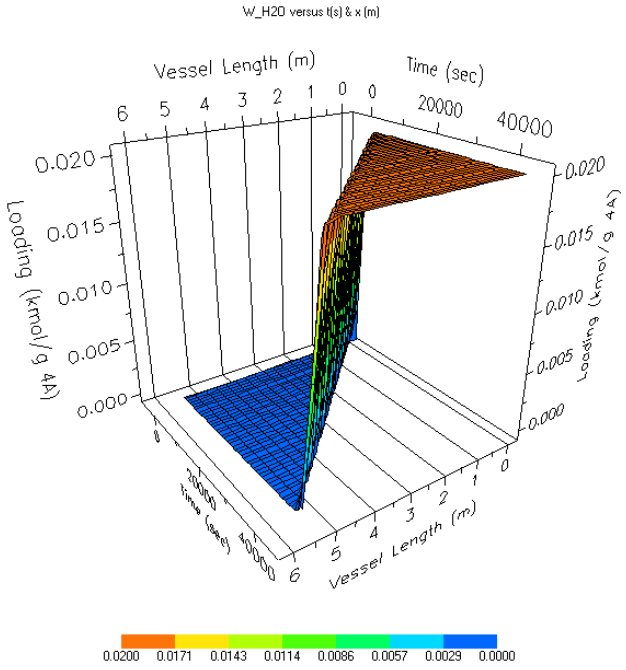

Figura 150: Loading de água versus tempo e comprimento do leito, caso 12.

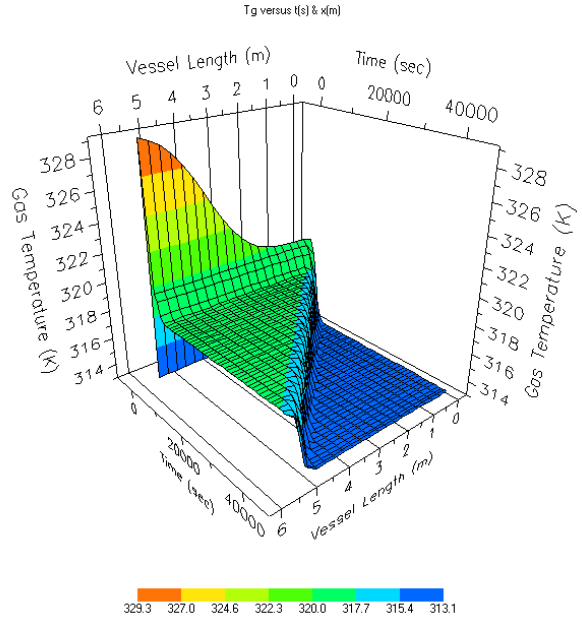

Figura 151: Temperatura do Gás versus tempo e comprimento do leito, caso 12.

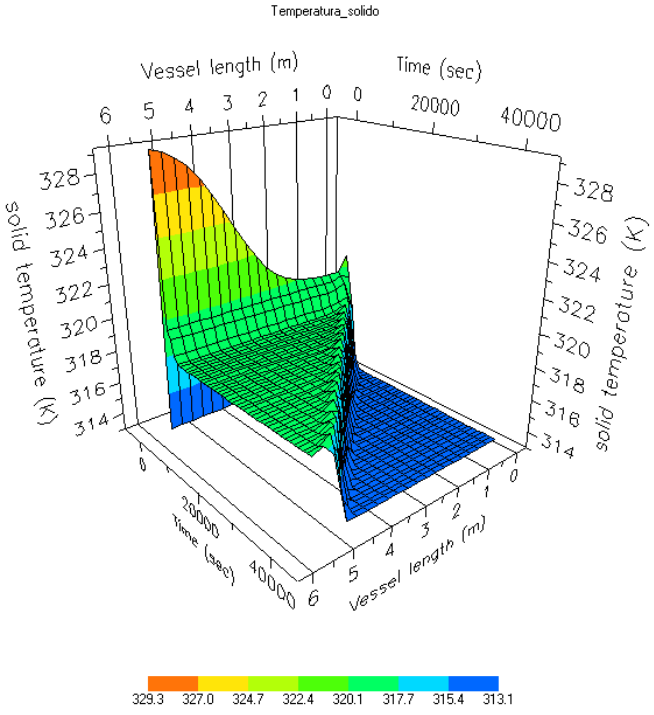

Figura 152: Temperatura do Sólido versus tempo e comprimento do leito, caso 12.

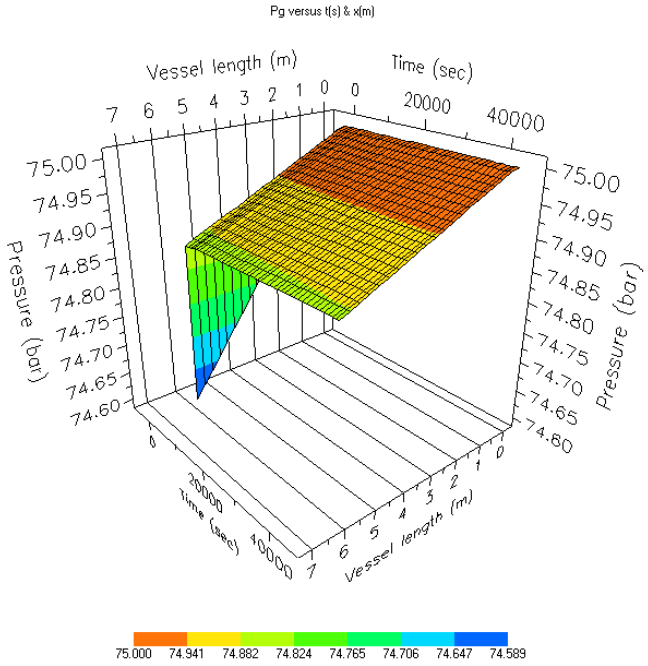

Figura 153: Pressão no Leito versus tempo e comprimento do leito, caso 12.

Regeneração:

Segundo a Figura 154 e a Tabela 59, após término do ciclo de regeneração de 5 h, moléculas de CO2 foram adsorvidas, fenômeno favorecido pelo aumento de temperatura. Na regeneração, o leito dessorveu 93,17 kmol de CH4 e 303,24 kmol de H2O, quase toda água adsorvida no leito foi removida. No processo de regeneração, o leito adsorveu 18,49 Kmol de CO2. Em comparação com o caso anterior, o leito adsorveu uma maior quantidade de CO2. O gás de secagem by-passado oriundo da corrente de produto do ciclo de adsorção, contém uma ligeiramente menor fração de CO2, enfatiza-se ainda, o efeito da pressão, o qual tem maior influência no processo de dessorção do que efeito do aumento do teor de CO2 na corrente.

Tabela 59: Inventário após dessorção, caso 12.

	Description	Value	Units
BedAdsorbedInventory(*)			
BedAdsorbedInventory("CH4")	Total component holdup in adsorbent in Bed	41,6619	kmol
BedAdsorbedInventory("CO2")	Total component holdup in adsorbent in Bed	131,91	kmol
BedAdsorbedInventory("H2O")	Total component holdup in adsorbent in Bed	0,00779882	kmol
BedGasInventory(*)			
BedGasInventory("CH4")	Total component holdup in gas phase in Bed	3,29147	kmol
BedGasInventory("CO2")	Total component holdup in gas phase in Bed	29,064	kmol
BedGasInventory("H2O")	Total component holdup in gas phase in Bed	7,99271e-004	kmol

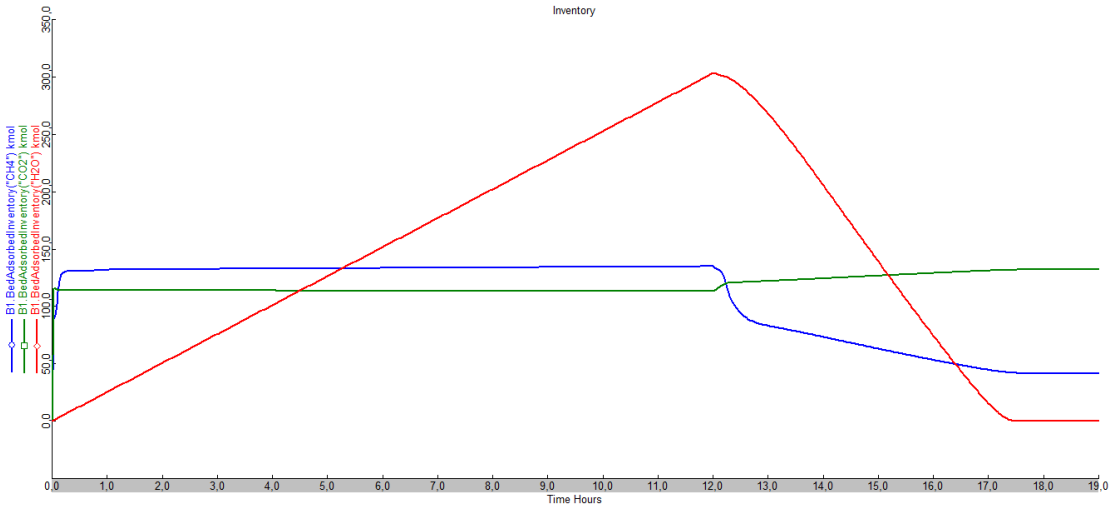

Figura 154: Gráfico do Inventário Adsorção+ Regeneração, caso 12.

Em resumo aos resultados obtidos e discutidos, seguem Tabela 60 e Tabela 61.

Tabela 60: Resumo Resultados Simulação Adsorção, caso 1 ao 12.

Simulação de Adsorção			
Teor CO2 %	Pressão (Bar)		
	35	55	75
30	Ocupação do Leito: H2O: 43,9% CO2: 21,4% CH4: 34,8% NZ= 1,8 m ΔTg= + 5°C ΔP = -0,25 bar	Ocupação do Leito: H2O: 35,4% CO2: 23,7% CH4: 40,9% NZ= 2,8 m ΔTg= + 4,9°C ΔP = -0,3 bar	Ocupação do Leito: H2O: 31,2% CO2: 24,8% CH4: 44% NZ= 3,3 m ΔTg= + 4°C ΔP = -0,4 bar
50	Ocupação do Leito: H2O: 46,6% CO2: 21,2% CH4: 32,2% NZ= 1,3 m ΔTg= + 5,66°C ΔP = -0,3 bar	Ocupação do Leito: H2O: 39,5% CO2: 22,8% CH4: 37,7% NZ= 2,55 m ΔTg= + 4,46°C ΔP = -0,3 bar	Ocupação do Leito: H2O: 36,6% CO2: 23,3% CH4: 40,1% NZ= 2,8 m ΔTg= + 3,98°C ΔP = -0,4 bar
70	Ocupação do Leito: H2O: 50,2% CO2: 21,3% CH4: 28,4% NZ= 0,8 m ΔTg= + 7,5°C ΔP = -0,35 bar	Ocupação do Leito: H2O: 44% CO2: 22,4% CH4: 33,6% NZ= 2,05 m ΔTg= + 4,39°C ΔP = -0,3 bar	Ocupação do Leito: H2O: 43% CO2: 21,9% CH4: 35% NZ= 2,3 m ΔTg= + 6,02°C ΔP = -0,35 bar
90	Ocupação do Leito: H2O: 58,1% CO2: 23,0% CH4: 18,9% NZ= 0,5 m ΔTg= + 8,96°C ΔP = -0,38 bar	Ocupação do Leito: H2O: 56% CO2: 21,6% CH4: 22,5% NZ= 0,8 m ΔTg= + 13°C ΔP = -0,28 bar	Ocupação do Leito: H2O: 55% CO2: 20,6% CH4: 24,4% NZ= 0,8 m ΔTg= + 16,2°C ΔP = -0,41 bar

Tabela 61: Resumo resultados da simulação de regeneração do leito, caso 1 ao 12.

Simulação de Dessorção			
Teor CO2 %	Pressão (Bar)		
	35	55	75
30	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -231,95 Kmol ΔCO2: +3,69 Kmol ΔCH4: -82,782 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -169,57 Kmol ΔCO2: +9,5 Kmol ΔCH4: -63 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -142,85 Kmol ΔCO2: +12,5 Kmol ΔCH4: -47 Kmol
50	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -249,65 Kmol ΔCO2: +10,26 Kmol ΔCH4: -92,03 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -196,33 Kmol ΔCO2: +14,067 Kmol ΔCH4: -78,33 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -196,33 Kmol ΔCO2: +15,95 Kmol ΔCH4: -61,18 Kmol
70	Δ Qte dessovida: ΔH2O: --266,88 Kmol ΔCO2: +13,337 Kmol ΔCH4: -96,39 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -223,09 Kmol ΔCO2: +16,15 Kmol ΔCH4: -92,5 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -222,92 Kmol ΔCO2: +17,54 Kmol ΔCH4: -82,25 Kmol
90	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -285,92 Kmol ΔCO2: +15,13 Kmol ΔCH4: -72,24 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -294,06 Kmol ΔCO2: +17,48 Kmol ΔCH4: -86,26 Kmol	Δ Qte dessovida: ΔH2O: -303,24 Kmol ΔCO2: +18,49 Kmol ΔCH4: -93,17 Kmol

5.3.3 Estudo do Comportamento de Fases (Casos 1 ao 12)

Após simulação dos casos propostos, plotou-se os resultados de pressão e temperatura (nos tempos t=0; 6 e 12 h para adsorção e t= 13,5 ; 15 e 17 h para dessorção/regeneração) no gráfico de locus de bolha e orvalho dos respectivos casos. Os resultados são apresentados nas paginas seguintes, Figura 155 a Figura 166.

Observa-se que, como já esperado, conforme aumento da fração de CO2, componente mais pesado da mistura, a curva locus se desloca para a direita, aproximando-se das condições (P e T) de operação simuladas no Adsim. Sendo assim, altos teores de CO2 aumentam o risco de condensação retrógrada a uma dada temperatura.

Observa-se, ainda que a variação da pressão exerce pouca influência no deslocamento na curva locus, dentro de um mesmo bloco de teor de CO2.

O ciclo de adsorção representa uma maior ameaça ao leito, no que diz respeito ao risco de condensação retrógrada, sendo os pontos simulados mais próximos a curva locus. E quanto maior a pressão e teor de CO2 no leito, maior a aproximação entre a curva de locus orvalho e a condição de operação simulada (P,T) e consequentente maior o risco de condensação retrógrada no leito.

Nenhum dos casos estudados, se enquadrou exatamente entre as curvas *locus*, porém os casos com 90% de CO2, mais precisamente o caso 12 (90% de CO2 e 75 bar de pressão), se encontram na zona de risco com relação à condensação retrógrada, pois qualquer pertubação na operação, tais como, pequenas variações de pressão, ou temperaratura, pode fazer com que haja condensação retrógrada comprometendo a integridada da zeólita. O *start-up* de operação deve-se ser cuidadosamente acompanhado, assim como, as possíveis trocas de recheio de leito entre campanhas quando a carga de entrada contiver altos teores de CO2, a fim de minimizar pertubações uma vez que podem lidar no fenômeno de condensação retrógrada.

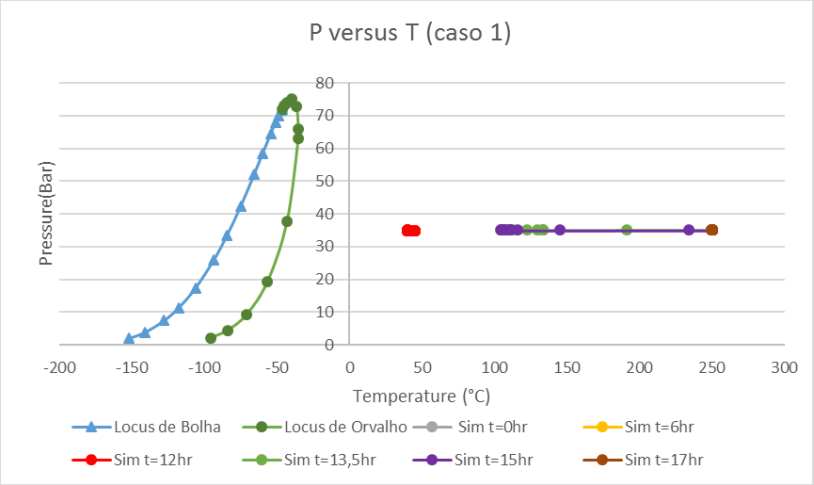

Figura 155: Comportamento de fase, caso 1 (35 bar e 30% CO2).

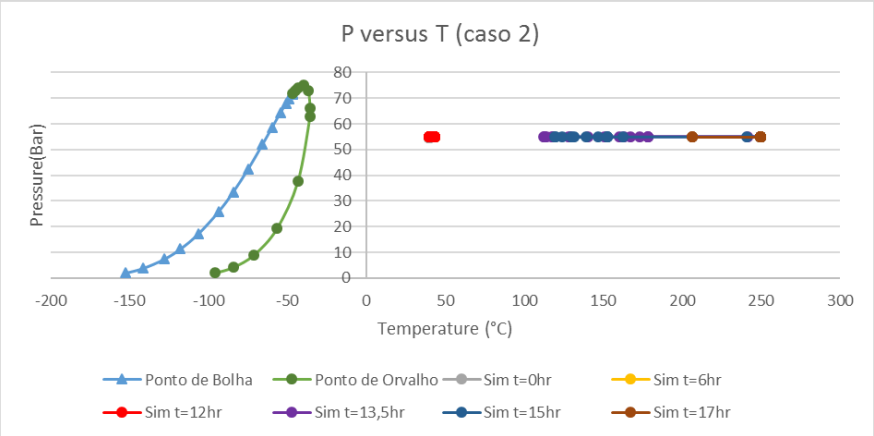

Figura 156: Comportamento de fase, caso 2 (55 bar e 30% CO2).

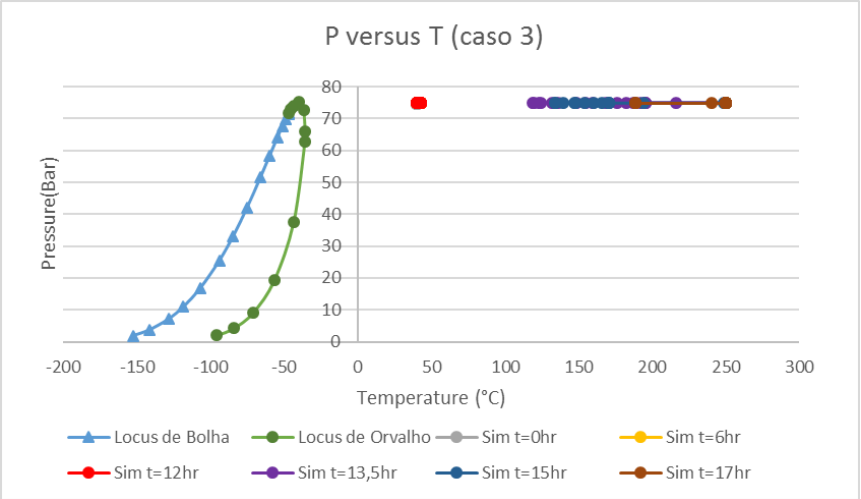

Figura 157: Comportamento de fase, caso 3 (75 bar e 30% CO2).

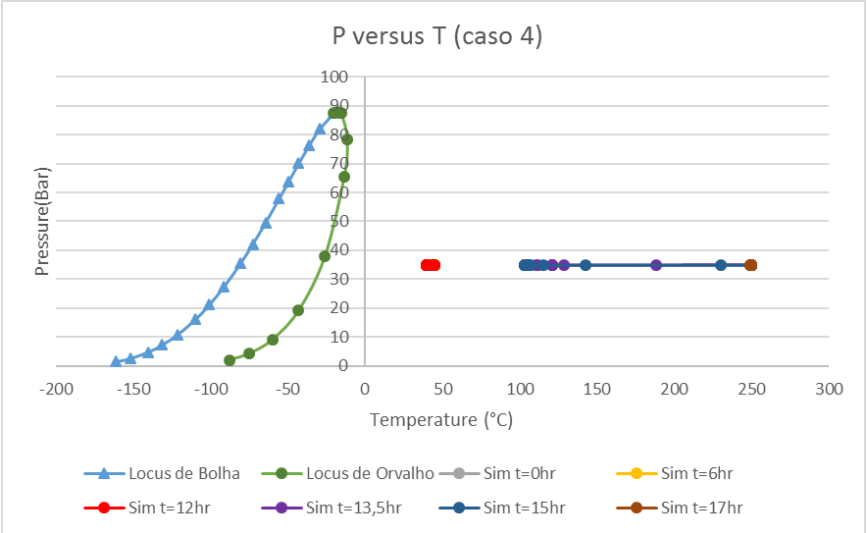

Figura 158: Comportamento de fase, caso 4 (35 bar e 50% CO2).

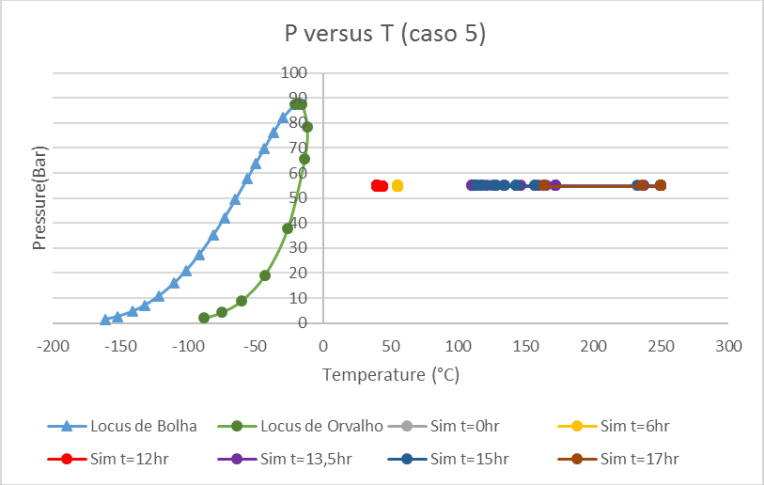

Figura 159: Comportamento de fase, caso 5 (55 bar e 50% CO2).

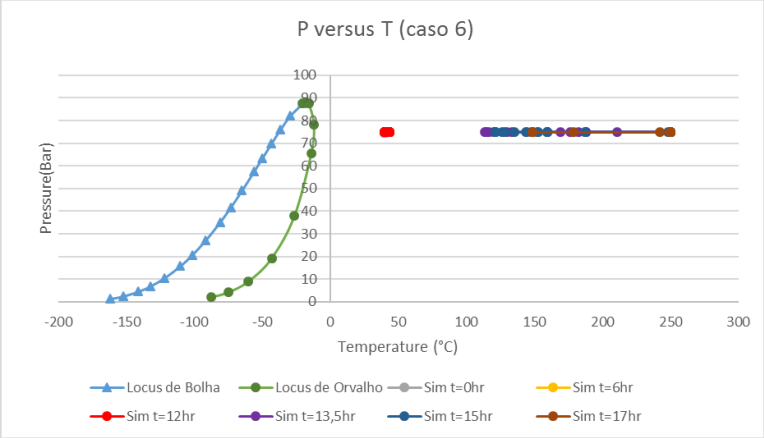

Figura 160: Comportamento de fase, caso 6 (75 bar e 50% CO2).

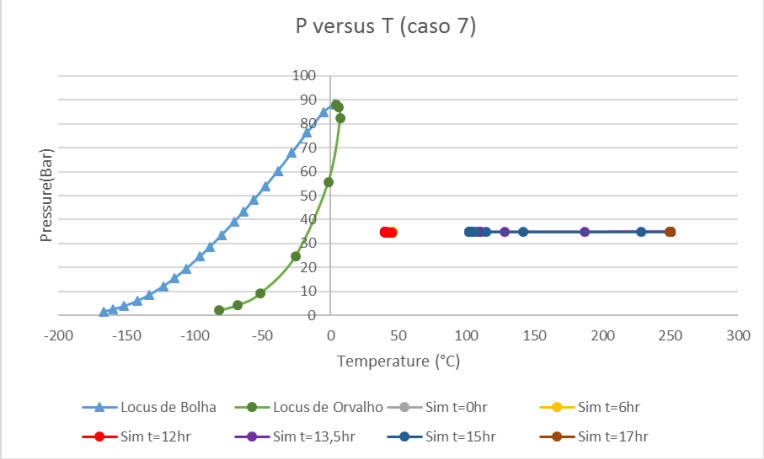

Figura 161: Comportamento de fase, caso 7 (35 bar e 70% CO2).

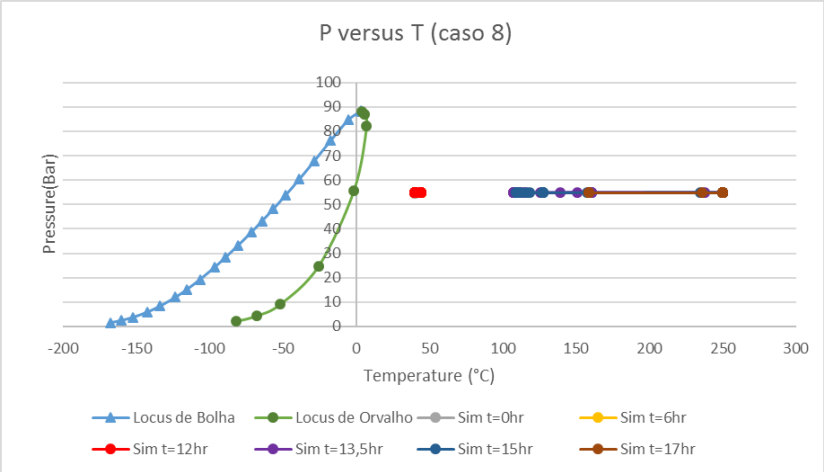

Figura 162: Comportamento de fase, caso 8 (55 bar e 70% CO2).

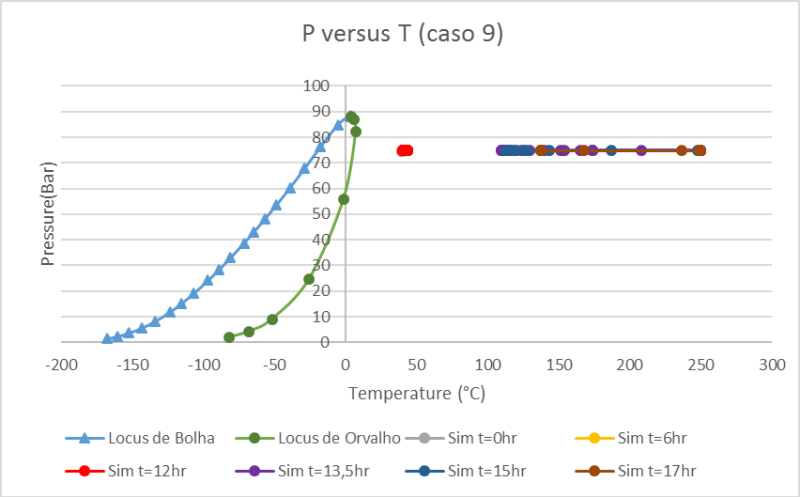

Figura 163: Comportamento de fase, caso 9 (75 bar e 70% CO2).

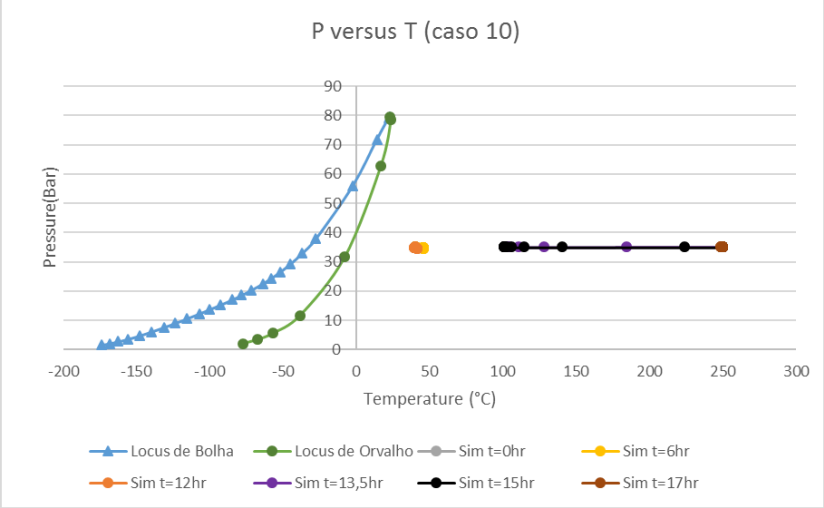

Figura 164: Comportamento de fase, caso 10 (35 bar e 90% CO2).

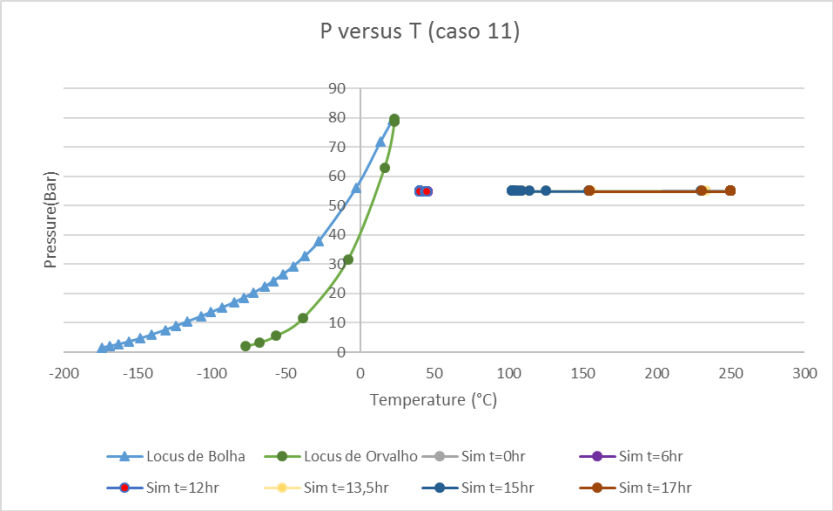

Figura 165: Comportamento de fase, caso 7 (55 bar e 90% CO2).

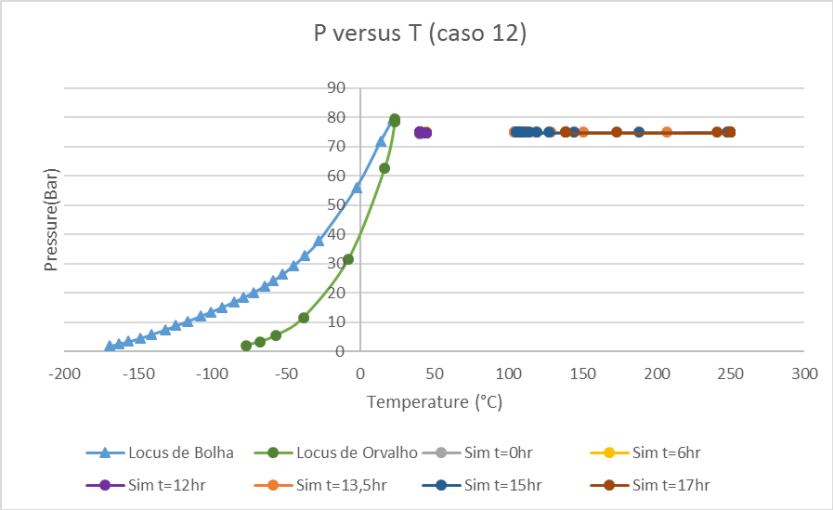

Figura 166: Comportamento de fase, caso 12 (75 bar e 90% CO2).

6 CONCLUSÕES

O modelo de Langmuir 3 em substituição do modelo de Langmuir 1 (Clássico) se mostrou uma boa alternativa para a predição do fenômeno de adsorção e dessorção de um leito 4A com um mesmo conjunto de parâmetros em regime TSA com diferença de mais de 200^{o}C entre as temperaturas de adsorção e dessorção. Os parâmetros estimados através de MS-EXCEL (para CO2 e CH4) e no MATLAB (para H2O) se mostraram bem-sucedidos na reprodução dos dados experimentais colhidos na literatura.

A simulação do leito de adsorção no Aspen Adsorption se mostrou eficiente na predição das condições de operação. Importantes conclusões foram registradas:

- O teor de CO2 no gás de carga em alta pressão tem grande influência no dimensionamento da unidade de desidratação via MS. Conforme o teor de CO2 da corrente saturada em água aumenta, observou-se uma tendência para a solicitação de leitos de maiores volumes, acarretando maiores CAPEX da unidade MS. Isto se deve à forte competição do CO2 com H2O por sítios na zeólita, devendo-se lembrar que, embora a zeólita tenha alta seletividade pela H2O, termodinamicamente o CO2 é fortemente favorecido por sua elevada fugacidade no gás a desidratar, já que seus teores são de 30% a 90%, sob altas pressões acima de 30 bar, enquanto a água tem frações molares da ordem de $1.10^{-3,}$ o que lhe confere baixas fugacidades no gás a desidratar. Em outras palavras, a desidratação de GN rico em CO2 no contexto Libra, poderá encontrar problemas com operações MS que custarão mais caro devido ao aumento de leito resultando da competição do CO2 com a H2O por adsorção sobre as zeólitas.
- Especificamente, no campo de Libra, espera-se que ao final de campanha do campo, o teor de CO2 na corrente de gás seja de até 90%, sendo assim, o *design* do leito deve levar em conta este valor, atingindo-se leitos de até 5,8 m de altura e 2,3 m de diâmetro. A quantidade de zeólita referente a tal volume de leito é de aproximadamente de 16,5 toneladas de zeólita por vaso. Se a unidade operar em modo 3+1, a quantidade total mínima de zeólita requerida seria de 66 toneladas de Zeólita 4A por trem MS na FPSO.
- Um dimensionamento correto da unidade pode aproveitar o máximo do processo de adsorção, adsorvendo maiores quantidades de H2O, como verificado no caso base (caso 10).
- Notou-se que há uma competição por sítios de adsorção entre as moléculas de CO2, H2O e CH4, especialmente entre as duas primeiras. Como a fração de H2O na corrente

de gás saturado de entrada é relativamente muito pequena frente aos teores de CO2 e CH4, mesmo a H2O sendo preferencialmente adsorvida pela MS, encontram-se grandes inventários adsorvidos de CO2 na condição de ruptura (21-25% dos sítios do leito), e também de CH4.

- A quantidade adsorvida de CO2 total em Kmol, reage lentamente à variação do teor de CO2 na corrente de entrada (gás saturado em H2O).
- Observou-se que no processo de regeneração do leito (dessorção), H2O dessorve em grande parte, enquanto CH4 dessorve em quantidades menores, deixando resíduo no leito, ao passo que CO2 adsorve no leito.
- Conforme o aumento do teor de CO2 na corrente de gás saturado, e por consequência no gás seco de regeneração, observou- se que maiores resíduos de CO2 são acumulados no leito na fase de regeneração do ciclo MS. A pressão mostrou efeito similar, aumentando o acúmulo residual de CO2 no leito na fase de regeneração do ciclo MS.
- A partir deste estudo não foi possível diagnosticar o efeito do acúmulo de CO2 no leito após sucessivas fases de dessorção, como por exemplo, formação de COS por reação com H2S presente nas correntes de GN. Importante ressaltar que neste trabalho não se considerou como premissa, possíveis reações químicas no leito, nem aquelas passíveis de catálise pela própria zeólita.

A partir do estudo de comportamento de fases, após simulados o processo de adsorção e de regeneração dos casos de 1 ao 12 no Aspen Adsorption e plotados os pontos *P, T* na curva de envelope de fase relativos a cada caso, concluiu-se que a operação não estaria comprometida do ponto de vista da condensação retrógrada em nenhum dos casos estudados. Contudo, observa-se uma forte tendência de aproximação dos casos com teor de CO2 iguais a 90% à curva locus de orvalho, em especial, o caso 12 (90% de CO2 e 75 bar). Sendo assim, qualquer perturbação na operação, no que diz respeito à pressão ou teor de CO2, como por exemplo, operações de *start up*, paradas para manutenção e troca de zeólita, podem lidar em condensação retrógrada no leito e consequentemente em danos na zeólita, referente ao contato com gotículas de líquido.

Por tudo aqui exposto, o software Aspen Adsorption atingiu o objetivo esperado de simular o fenômeno de Adsorção e Dessorção com sucesso. Porém, vale ressaltar, que o programa não é de fácil manuseio ou entendimento. Sua utilização neste estudo foi, embora bem-sucedida, muito trabalhosa em termos de inicial convergência e manuseio do software.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, sugere-se o estudo mais aprofundado do impacto do acúmulo de CO2 no leito ao longo de sucessivos ciclos de adsorção e regeneração. Sugere-se ainda, considerar possíveis reações no leito, bem como o estudo da operação de um ciclo completo.

A fim de reproduzir um ciclo completo, deve-se considerar: as etapas de Adsorção, despressurização, rampa de temperatura na etapa de regeneração e repressurização e resfriamento do leito. Todas estas etapas podem influenciar na operação do leito com altos teores de CO2 (maior que 70%).

8 REFERÊNCIAS

Abegas . *Abegás - Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Gás Canalizado.* den 04 Novembro 2015. www.abegas.org.br (använd janeiro 2016).

Amaral, Rafael A. *Remoção de CO2 e H2S do gás natural por contactores com membranas.* Dissertação de Mestrado (Engenharia Química), Rio de Janeiro: UFRJ - COPPE, 2009.

ANP. ”Anuário Estatistico Brasileiro do Petroleo Gás natural e Biocombustíveis .” 2015.

ASPEN TECHNOLOGY INC. ”Aspen Adsim 2004.1: Adsorption Reference Guide.” Cambridge: Aspentech, Abril 2005.

Aspen Technology, Inc. ”Aspen Adsorption Help, Versão 8.0.” Burlington, USA, Dezembro 2012.

Bhatt, Tushar S., Giuseppe Storti, och Renato Rota. ”Detailed simulation of dual-reflux pressure swing adsorption process.” *Chemical Engineering Science 122*, 2015: 34-52.

Brasil Energia. ”Separar ou reinjetar, eis a questão.” *Brasil Energia*, novembro 2015.

Brunauer, S.,Emmett, P. H., och E Teller. ”Adsorption of Gases in Multimolecular Layer.” *J. Am. Chem. Society v. 60*, 1938: 309-312.

Campbell, John M. *Gas Conditioning and Processing - Volume 2: The Equipment Modules.* 7ª edição. Norman, Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 1994.

Cook, Mark, Frank Jahn, Mark Graham, och Doneivan Ferreira. *Introdução à Exploração e Produção de Hidrocarbonetos.* Elsevier, 2012.

Dedini, Indústrias de Base. *Peneira Molecular, SIDPEM |Geração 5, Sistema de desidratação via Peneira Molecular.* 2011. http://www.dedini.com.br (använd den 20 junho 2015).

Ditl, Michal, och Pavel Netušil. ”Natural Gas Dehydration.” *Intech.* Prague, 2012.

Farag, Hassan A.A., Mustafa Mohamed Ezzat, Hoda Amer, och Adel William Nashed. ”Natural gas dehydration by desiccant materials.” *Alexandria Engineering Journal.* Egypt: Alexandria University, 2011.

FLANIGEN, E. M et al. ”Silicate, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve.” Nature, nr 271 (1978): 512-516.

Fonseca, Natalie Alexandra Amézquita. ”Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água.” Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, Julho 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.

GABRUS, Elzbieta, Józef Nastaj, Piotr Tabero, Aleksandrzak, Tomasz. ”Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering–water desorption.” Chemical Engineering Journal 259, 2015: 232-242.

GAFFNEY, Cline & Associates. *Exame e Avaliação de Dez Descobertas E Prospectos Relacionados no Play do Pré- Sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil.* Estudo, Houston: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural & Bicombustíveis (ANP), 2010.

Gandhidasan P., Abdulghani A. Al-Farayedhi, Ali A. Al-Mubarak. ”Dehydration of natural gas using solid desiccants.” *Energy*, 2001: 855–868.

Gas NET. *Gas NET.* u.d. www.gasnet.com.br (använd setembro 2015).

Guiteras, Oscar Hernan Jalil. ”Metodologia de análise globral para o desenvolvimento de um campo de gás natural.” *Disseração de Mestrado.* Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, Agosto 2003.

Ikoku, U. C. *Natural Gas Engeneering.* Houston: Penn Well Publishing Company, 1980.

Jensen, Nathan K., † Thomas E. Rufford,† Guillaume Watson, Dongke K. Zhang, K. Ida Chan, and. ”Screening Zeolites for Gas Separation Applications Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide.” *Journal Of Chemical Engeneering Data*, 2012: 106-103.

Kumar, S. ”Gas Production Engineering.” *Gulf Professional Publishing 239.* Houston, 1987.

LIANG, Huijun, Hua Gao, Qingqing Kong, Chen, Zhongxiu. ”Adsorption Equilibrium and Kinetics of Tetrahydrofuran + Water Solution.” J. Chem. Eng. Data, 2006: 119-122.

Loughlin, Kevin F. ”Water isotherm models for 4A (NaA) zeolite.” *Adsorption 15*, 2009: 337–353.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. 5 ed.* Madrid: McGraw-Hill, 2002.

Meyer, Bruce R., Lucas W. Bazan, och Doug Walls. *Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing.* Dr. Rob Jeffrey, 2013.

MME. *Boletim de Exploração e Produção de Petroleo e Gás Natural.* 2/2015. 2014.

Mokhatab S., William A. Poe , James G. Speight. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing.* 3ª. Redigerad av Elsevier. GPP- Gulf Professional Publishing, 2015.

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

PEREZ, Romera A. and ARMENTA, Agular A. ”Adsorption Kinetics and Equilibria of Carbon Dioxide, Ethylene, and Ethane on 4A(CECA) Zeolite.” *J. Chem. Eng. Data*, den 25 agosto 2010.

PETEX. *Fundamentals of Petroleum.* 5ª. Austin: The University of Texas, 2011.

Petrobras SA. *Petrobras.* 2015. www.petrobras.com.br (använd 2015 Dezembro).

QIU, Liyan, Vladimir Murashov, White, Mary Anne. ”Zeolite 4A: heat capacity and thermodynamic properties.” Solid State Sciences 2, 2000: 841–846.

R. Abdulrahman, I. Sebastine. ”Natural Gas Dehydration Process Simulation And Optmization: A Case Study of Khurmala Field in Iraqi Kurdistan Region.” *World Academy of Science, Engineering and Technology*, den 23 06 2013: vol7.

Ruthven, Douglas M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes.* University of New Brunswick, Fredericton: Wiley-Interscience, 1984.

Silva, Allison Gonçalves. ”Estudo da adsorção de n-parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo.” Salvador: Departamento de Engenharia e Arquitetura, 2008.

THOMAS, J. W. and CRITTENDEN, B. ”Adsorption Technology and Design.” *Elsevier Science & Technology Books*, 1998.

Thomas, W. J., och B. Crittenden. *Adsorption Technology and Design.* Elsevier Science & Technology Books, 1998.

Villela, Marcos José Rei. ”Análise do Comportamento da Temperatura em Sistemas de Produção de Petróleo: Comparação entre Completação Seca e Molhada.” *Dissertação de Mestrado.* Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, dezembro 2004.

Yang, Ralph T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications.* Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.

Zangana, F. S.A. ”A study of the dehydration process of natural gas in Iraqi North Gas Company and the treatment methods of molecular sieve problems.” Iraqi, 2012.