

Dissertação de Mestrado

Remoção de Hidrocarbonetos Pesados do Gás Natural Visando o Ajuste do Índice de Metano

Cícero Sena Moreira Gomes

Natal, 2007

Cícero Sena Moreira Gomes

Remoção de Hidrocarbonetos Pesados do Gás Natural Visando o Ajuste do Índice de Metano

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho - UFRN

Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira - UFRN

Natal
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
2007



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Dissertação intitulada “*Remoção de Hidrocarbonetos Pesados do Gás Natural Visando o Ajuste do Índice de Metano*”, de autoria do mestrando Cícero Sena Moreira Gomes, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho – UFRN – Orientador

Prof. Dr. Márcio Luis de Lyra Paredes – UERJ

Prof. Dra. – Vanja Maria de França Bezerra - UFRN

Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira - UEFS

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
DEQ - UFRN

Natal, 28 de novembro de 2007.

A Luiz e Lucyanna

AGRADECIMENTOS

A Deus e a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis-ANP, que através da comissão gestora PRH14 contribuiu financeiramente para a realização deste trabalho.

*“A vida só pode ser compreendida
olhando-se para trás; mas só pode
ser vivida olhando-se para a frente.”*
Soren Kierkegaard

RESUMO

GOMES, C.S.M. – Remoção de hidrocarbonetos do gás natural visando o ajuste do Índice de Metano. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos

Orientador : Prof. Dr Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientador : Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

RESUMO: A utilização do gás natural vem crescendo ano após ano em todo o mundo e também no Brasil. Verifica-se que nos últimos cinco anos o perfil de consumo de gás natural veicular ganhou um grande alcance e vários investimentos foram realizados nesta área. Na indústria do petróleo a utilização do gás natural para combustível no acionamento de motores já vem de longa data, e o mesmo é utilizado também para movimentar equipamentos, ou ainda, para gerar energia elétrica. Tais motores baseiam-se no ciclo motor de combustão Otto, que requer um gás natural com especificação bem definida, conferindo características anti-detonantes necessárias ao desempenho de equipamentos com projetos baseados neste ciclo. Neste trabalho foram analisadas rotas de processo enfocando características necessárias à montagem de um equipamento compacto e simples que permitisse remover com eficiência compostos pesados do gás natural conseguindo-se desta forma um ajuste adequado do Índice de Metano, característica principal na aplicação do gás natural em motores a combustão interna. Foram inicialmente selecionados compostos e condições termodinâmicas que serviram como base para as rotas estudadas. A partir de simulações realizadas em aplicativos comerciais foram analisadas os efeitos no índice de metano do gás efluente decorrentes de variações na pressão, temperatura, vazão, peso molecular e natureza química do absorvente. Como produto final foi estabelecida uma rota baseada na eficiência de processo, consumo otimizado de energia e absorvente, que se propõe a servir como base para a concepção de equipamentos compactos a serem utilizados na indústria do petróleo.

Palavras-chave: Gás natural, absorção, índice de metano, projeto de processos.

ABSTRACT

The use of the natural gas is growing year after year in the whole world and also in Brazil. It is verified that in the last five years the profile of natural gas consumption reached a great advance and investments had been carried through in this area. In the oil industry, the use of the natural gas for fuel in the drive of engines is usual for a long date. It is also used to put into motion equipment, or still, to generate electric power. Such engines are based on the motor cycle of combustion Otto, who requires a natural gas with well definite specification, conferring characteristic anti-detonating necessary to the equipment performance for projects based on this cycle. In this work, process routes and thermodynamic conditions had been selected and evaluated. Based on simulation assays carried out in commercial simulators the content of the methane index of the effluent gas were evaluated at various ranges of pressure, temperature, flowrate, molecular weight and chemical nature and composition of the absorbent. As final result, it was established a route based on process efficiency, optimized consumption of energy and absorbent. Thereby, it serves as base for the compact equipment conception to be used in locu into the industry for the removal of hydrocarbon from the natural gas produced.

Key-words: Natural gas, absorption, Methane Index, process design

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Conjunto pistão-biela-virabrequim	31
Figura 2.2	Ciclo Teórico a Ar Otto; 1-2 compressão isoentrópica; 2-3 calor absorvido; 3-4 Expansão isoentrópica; 4-1 rejeição do calor	32
Figura 2.3	Ilustração de um trocador tipo Casco-Tubos	39
Figura 2.4	Ilustração do equilíbrio de um sistema multicomponente bifásico	41
Figura 2.5	Ilustração da interface de transferência de massa	42
Figura 2.6	Classificação de Brunauer – Isotermas de adsorção;(a) Langmuir, (b) Tipo II; (c) Tipo III; (d) Tipo IV e (e) Tipo V	54
Figura 2.7	Classificação complementar de Adamson/Tadros – Isotermas de adsorção; (a) Tipo VI (b) Tipo VII	55
Figura 3.1	Aparato estático para determinação de dados de equilíbrio	64
Figura 3.2	Processo de separação utilizando membranas	66
Figura 4.1	Processo de separação de pesados utilizando resfriamento simples	70
Figura 4.2	Caracterização do Gás Natural – Saída do poço produtor – PRP-02	71
Figura 4.3	Etapa de expansão e depuração do gás – Joule-Thompson – PRP-02	72
Figura 4.4	PRP-02 - Processo de separação de pesados utilizando absorção combinado com resfriamento simples	73
Figura 4.5	Processo de absorção – remoção de pesados do gás natural– PRP-02	74
Figura 4.6	Processo de regeneração – remoção de leves do absorvente – PRP-02	75
Figura 4.7	PRP-03 - Processo de separação de pesados utilizando absorção combinado com troca térmica	76
Figura 4.8	Resfriamento Joule Thompson conjugado com troca térmica – PRP-03	77
Figura 4.9	PRP-04 - Processo de separação de pesados utilizando adsorção	79
Figura 4.10	Quadro para seleção do processo de separação de pesados	81
Figura 5.1	Tratamento baseado em resfriamento - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1	96
Figura 5.2	Tratamento baseado em absorção – absorvente é o n-octano - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1	96

Figura 5.3	Tratamento baseado em absorção – absorvente é o octanol - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1	97
Figura 5.4	Tratamento baseado em absorção – absorvente é o ácido octanóico - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1	97
Figura 5.5	Tratamento baseado em absorção – absorvente é o butanoato de n-butila - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1	98
Figura 5.6	Número de Metano em função do peso molecular base parafinas para o n-C8, n-C12 e n-C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	104
Figura 5.7	Volume de absorvente para o número máximo de metano em para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	105
Figura 5.8	Razão entre o volume de absorvente e o gás de entrada para o máximo rendimento do processo em termos de número de metano para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	105
Figura 5.9	Razão entre a saída e a entrada de gás para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	106
Figura 5.10	Percentual de elevação do índice de metano em relação ao índice de metano original para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	107
Figura 5.11	Percentual de perda de absorvente no gás efluente para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	108
Figura 5.12	Temperatura de regeneração para o leito saturado, com uma recuperação mínima de 99% do absorvente para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	109
Figura 5.13	Percentual de perda de absorvente na regeneração para o C8, C12 e C14 nos pares T-P(20-20), (40-20), (40-39)	110
Figura 5.14	Número de Metano em função da natureza química do absorvente – base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	111
Figura 5.15	Volume de absorvente em função da sua natureza – base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	112

Figura 5.16	Razão entre os volumes de absorvente e do gás tratado em função da natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC (parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	113
Figura 5.17	Razão entre a saída e a entrada de gás em função natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES (éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	114
Figura 5.18	Ganho percentual em relação ao Número de Metano original em função da natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	115
Figura 5.19	Percentual de perda de absorvente em função da natureza química – base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL (álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	116
Figura 5.20	Temperatura de regeneração em função da natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	117
Figura 5.21	Percentual de perda de absorvente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)	118
Figura 5.22	Número de Metano versus volume de gás efluente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) no par T-P (20-20)	119
Figura 5.23	Número de Metano versus volume de gás efluente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) no par T-P (40-20)	119

Figura 5.24 Número de Metano versus volume de gás efluente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) no par T-P (40-39)

120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composições típicas do Gás Natural	29
Tabela 2.2	Fatores para o cálculo do MON e do MN	34
Tabela 2.3	Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	53
Tabela 2.4	Valores típicos de parâmetros para as isoterma de Langmuir – membrana silicate-1	57
Tabela 5.1	Dados experimentais de ELV para o sistema [(x1)Metano + (x2)N-butano + (x3)N-Heptano + (1-x1- x2 - x3) Hexadecano]	85
Tabela 5.2	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha o sistema [(x1)Metano + (x2)N-butano + (x3)N-Heptano + (1-x1- x2 - x3) Hexadecano]	85
Tabela 5.3	Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) n-butano + (1-x) Etanoato de Etila]	86
Tabela 5.4	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) n-butano + (1-x) Etanoato de Etila]	86
Tabela 5.5	Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) n-butano + (1-x)1- Butanol]	87
Tabela 5.6	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) n-butano + (1-x)1-Butanol]	88
Tabela 5.7	Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) heptano + (1-x)1- 1-Octanol]	88
Tabela 5.8	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) heptano + (1-x)1-1-Octanol]	89
Tabela 5.9	Dados experimentais de ELV para do sistema [(x) 1-Octanol + (1- x)Decano]	89
Tabela 5.10	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) 1-Octanol + (1-x)Decano]	89
Tabela 5.11	Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) ácido i-butírico + (1-x)n-butano]	90
Tabela 5.12	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) ácido i-butírico + (1-x)n-butano]	91

Tabela 5.13	Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) etano + (1-x)ácido oleico]	91
Tabela 5.14	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha no sistema [(x) etano + (1-x)ácido oleico]	92
Tabela 5.15	Dados experimentais de pressão de dissociação para alcanos	92
Tabela 5.16	Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) ácido i-butírico + (1-x)n-butano]	93
Tabela 5.17	Condições de contorno para variáveis no PRP02	94
Tabela 5.18	Composição média do Gás Natural – base seca	95
Tabela 5.19	Condições de temperatura e pressão iniciais para os processos analisados	101
Tabela 5.20	Temperaturas de formação de hidrato(TFH) para o gás de entrada saturado em água para P=4,033 kgf/cm ² - várias correlações	102
Tabela 5.21	Comparativo entre T3 e a TFH para as condições analisadas	102

SIMBOLOGIA

A	parâmetro de atratividade intermolecular
A _s	área da superfície de troca térmica
A _t	área transversal de um duto com base no diâmetro interno deste
A _x	parâmetro para o cálculo da pressão de saturação
a (T)	parâmetro atrativo da equação de Peng-Robinson
b	parâmetro repulsivo da equação de Peng-Robinson
b [*]	constante b da equação de Langmuir
b ₀	fator de frequência natural
B	parâmetro de repulsão intermolecular
B _x	parâmetro para o cálculo da pressão de saturação
C _A	concentração molar do componente A
C _{Ae}	concentração molar do componente A na interface - fase líquida
C _{Ai}	concentração molar do componente A na interface - fase líquida
C _{AL}	concentração molar do componente A na fase líquida (bulk)
C _B	concentração molar do componente B
C _p	calor específico a pressão constante
C _T	concentração molar total
C _x	parâmetro para o cálculo da pressão de saturação
d	diâmetro interno da tubulação ou equipamento onde escoar o fluido
D _L	difusividade na fase líquida
D _v	difusividade na fase gasosa
D _x	parâmetro para o cálculo da pressão de saturação
E	rugosidade da tubulação
e	rugosidade relativa
E _x	parâmetro para o cálculo da pressão de saturação
f	fugacidade
f _f	fator de fricção para o cálculo da perda de carga
F _{H/C}	é a relação atômica hidrogênio-carbono presentes na mistura
FCn	fatores de componentes da mistura para o cálculo do índice de metano segundo a ISO-6976
g	fator de correção relativo a aceleração da gravidade

G	Energia livre de Gibbs
H	constante de Henry
h	entalpia específica
he	coeficiente de convecção externo
hf	entalpia específica no ponto de fusão
hi	coeficiente de convecção interno
hl	entalpia específica no ponto de bolha
hs	entalpia específica no ponto de solidificação
hv	entalpia específica no ponto de orvalho
k	fator de ajuste de unidades
k_1	constante cinética representando a recíproca do tempo de adsorção
k_2	constante cinética representando a probabilidade de ocupação de um sítio
K	fator específico para cada acidente com base no coeficiente de descarga
k_G	coeficiente de transferência de película
K_G	coeficiente de transferência global na fase gasosa
k_{iG}	coeficiente de transferencia na película gasosa – interface
k_L	coeficiente de transferência de película líquida
K_L	coeficiente de transferência global na fase líquida
k_o	coeficiente de condução
L	distancia verificada entre os pontos 1 e 2 – coordenadas X, Y ou Z
m	massa escoada
M	Massa molecular
MN	Índice de metano
MON	Índice de octano
N_A	taxa global de transferência de massa
N_0	Número de Avogadro
n	número de mols adsorvidos
n_m	mols por unidade de massa adsorvidos no limite da monocamada
P	pressão do escoamento
P_{A1}	concentração do componente A no lado 1 da interface
P_{A2}	concentração do componente A no lado 2 da interface
P_{Ae}	concentração do componente A na interface - fase vapor
P_{AG}	pressão parcial do componente A na fase vapor

P_{Ai}	concentração do componente A na interface - fase vapor
P_{AL}	concentração do componente A na fase vapor
P_{B1}	concentração do componente B no lado 1 da interface
P_{B2}	concentração do componente B no lado 2 da interface
P_{Bm}	média logarítmica das pressões parciais nos dois lados da interface
P_c	Pressão crítica
P^{sat}	pressão de saturação
q	parâmetro de área para o modelo UNIFAC
Q	energia de interação ou adsorção
Q_c	calor trocado
Q_k	parâmetro de área para grupos no modelo UNIQUAC
Q_v	Vazão de gás ou líquido escoada
r	parâmetro de volume para o modelo UNIFAC
R	constante universal dos gases
Re	número de Reynolds
R_d	resistência de depósito
R_k	parâmetro de volume para grupos no modelo UNIQUAC
S	Número total de sítios existentes para adsorção no sólido
S_0	Número de sítios livres para adsorção no sólido
S_1	Número de sítios ocupados no sólido
T	temperatura
t_0	tempo de oscilação das moléculas no estado adsorvido
T_c	temperatura crítica
Tr	temperatura reduzida
U	coeficiente global de transferência de calor
v	velocidade de escoamento
V	volume molar
w	potência introduzida no processo para compensar a perda de pressão
x	concentração na fase líquida
X	fração molar de cada componente
x_s	solubilidade
y	concentração na fase gasosa
Y	número de sítios ocupados no retículo cristalino

z	distância na direção da transferência de massa
Z	fator de compressibilidade
z_G	espessura da película de contato
Z_x	número de colisões por unidade de área na unidade de tempo
$\alpha(T)$	função do tipo Soave do parâmetro atrativo
κ	fator de ajuste de unidades
ρ	densidade do meio
Δh	diferença de entalpia específica entre o estado 1 e o estado 2 de um processo
ΔP_c	perda de pressão verificada ao longo do processo
ΔP_{cA}	perda de pressão devido a acidentes
ΔP_{cL}	perda de pressão devido a tubulação linear
ΔT	diferença de temperatura entre o estado 1 e o estado 2 de um processo
ΔT_{ML}	temperatura média logarítmica diferencial
γ	peso específico da substância
μ	viscosidade estática
σ^0	área específica - área por sítio de adsorção
θ	fração de superfície ocupada no processo de adsorção
ω	fator acêntrico
Φ	coeficiente de fugacidade
Γ	coeficiente de atratividade residual para o modelo UNIFAC
Θ	fração de área do grupo para o modelo UNIFAC
Ψ	parâmetro de interação do grupo para o modelo UNIFAC

Sobrescritos

C	designativo de combinatorial
G	designativo de gás
IG	designativo de idealidade da mistura
H	designativo de fase hidrato
L	designativo de líquido
L,M,N	parâmetros para ajuste do parâmetro atrativo proposto por Twu
o	designativo de puro.
R	designativo de residual
S	designativo de sólido
V	designativo de vapor
wk	designativo de Van der Waals
α	designativo de fase alfa

Subscritos

1	designativo de entrada em um equipamento ou, ainda, um dos lados de uma interface
2	designativo de saída de um equipamento ou, ainda, um dos lados de uma interface
A	componente A
B	componente B
ff	indicativo de fluido frio
fq	indicativo de fluido quente
G	designativo de gás
K-L	trecho contínuo de tubulação que apresenta o mesmo diâmetro
L	designativo de líquido
m	designativo de valor médio
n	cada um dos eventos existentes em um somatório
n	cada um dos eventos existentes em um somatório
sv	designativo dos parâmetros para o modelo Strijek-Vera
x	coordenada x
y	coordenada y
z	coordenada z

SUMÁRIO

Introdução Geral	25
Aspectos Teóricos	28
2. Aspectos Teóricos	29
2.1 A produção de gás natural	29
2.1.1 Composições típicas do gás natural.....	30
2.2 Motores a combustão	31
2.2.1 O ciclo motor padrão Otto.....	32
2.2.2 Propriedades – Índices de octano e metano.....	34
2.3 As rotas de processo para remoção de pesados	35
2.3.1 Sistemas baseados na redução de temperatura	36
2.3.2 Sistemas baseados em transferência de massa	37
2.3.3 Sistemas baseados em fenômenos de superfície	38
2.4 Princípios teóricos do escoamento	38
2.5 Princípios teóricos da transmissão de calor	40
2.6 Princípios teóricos do equilíbrio de fases	41
2.6.1 O processo de absorção	41
2.6.2 Equilíbrio líquido-gás.....	42
2.6.3 O mecanismo de absorção	43
2.7 Cálculo de propriedades termodinâmicas	47
2.7.1 Modelos baseados em EDE.....	46
2.7.2 Modelos baseados em contribuição de grupos	50
2.8 Princípios básicos da adsorção	53
2.9 Conceitos relativos à formação de hidratos	58
2.10 Caracterização de misturas de hidrocarbonetos	59
2.11 Simuladores de processo e faixas de pesquisa	60
2.12 Modelagem e análise do processo	60
2.12.1 Etapa I – Equilíbrio de fases.....	61
2.12.2 Etapa II – Balanço de massa.....	61
2.12.3 Etapa III – Balanço de energia	61
2.12.4 Etapa IV – Otimização energética.....	61

Estado da Arte	63
3. Estado da Arte	64
3.1 Equilíbrio de fases	64
3.2 Processos adsortivos	66
Materiais e Métodos	69
4. Materiais e Métodos	70
4.1 Descritivo operacional do processo base modelado	70
4.2 Processo PRP-01 - Resfriamento	70
4.2.1 Descrição geral	70
4.2.2 Caracterização do gás	71
4.2.3 Etapa de expansão e separação – Joule-Thompson	72
4.3 Processo PRP-02 – Absorção	73
4.3.1 Descrição geral	73
4.3.2 Etapa de Absorção	75
4.3.3 Etapa de regeneração	75
4.4 Processo PRP-03 – Absorção após troca térmica refrigerada	76
4.4.1 Etapa de Resfriamento Adicional	78
4.5 Processo PRP-04 – Processo Adsorativo	79
4.6 A seleção do processo	81
4.7 Simulações realizadas	82
Resultados e Discussão	84
5. Resultados e Discussão	85
5.1 Atividades preliminares	85
5.1.1 Seleção dos modelos para o cálculo de equilíbrio.....	84
5.1.1.1 Aderência alcanos-alcanos	84
5.1.1.2 Aderência alcanos-ésteres	86
5.1.1.3 Aderência Alcanos-Álcoois	87
5.1.1.4 Aderência Alcanos-Ácidos Carboxílicos	90
5.1.2 Seleção de modelos para o cálculo de hidratos	92
5.1.3 Simulações iniciais	93
5.2. Discussão e análise dos resultados	100
5.2.1 Influência das condições de processo (T,P)	100
5.2.1.1 Influência da Temperatura (T).....	100

5.2.1.2 Influência da pressão (P)	101
5.2.1.3 O par T-P inicial e a formação de hidratos.....	101
5.2.2 Influência da arquitetura do processo.....	104
5.2.3 Influência do peso molecular do absorvente	104
5.2.3.1 Índice de Metano em função do peso molecular do absorvente.....	104
5.2.3.2 Volume do absorvente para o máximo Índice de Metano	105
5.2.3.3 Razão de saída/entrada do gás processado	107
5.2.3.4 Percentual de ganho em relação ao Índice de Metano original	107
5.2.3.5 Perda de absorvente durante a absorção.....	108
5.2.3.6 Temperatura de regeneração.....	109
5.2.3.7 Perda de absorvente na regeneração.....	110
5.2.4 Influência da natureza química do absorvente	111
5.2.4.1 Índice de Metano em função da natureza química do absorvente.....	112
5.2.4.2 Volume do absorvente em função de sua natureza química.....	113
5.2.4.3 Razão saída/entrada do gás em função da natureza química do absorvente	114
5.2.4.4 Ganho em relação ao Índice de Metano original função da natureza química do absorvente	115
5.2.4.5 Perda de absorvente em função da natureza química do absorvente.....	116
5.2.4.6 Temperatura de regeneração em função da natureza química do absorvente.	117
5.2.4.7 Perda de absorvente na regeneração em função da natureza química do absorvente	118
5.2.5 Fator vazão de gás efluente do processo	119
Conclusões	122
6. Conclusões	123
REFERÊNCIAS	125

Capítulo 1

Introdução Geral

A utilização do gás natural vem crescendo ano após ano em todo o mundo e também no Brasil. Verifica-se que nos últimos cinco anos o perfil de consumo de gás natural veicular ganhou um grande alcance e vários investimentos foram realizados nesta área. Na indústria do petróleo a utilização do gás natural para combustível no acionamento de motores já vem de longa data, e o mesmo é utilizado também para movimentar equipamentos, ou ainda, para gerar energia elétrica.

Tais motores baseiam-se no ciclo motor de combustão Otto, que requer um gás natural com especificação bem definida, conferindo características anti-detonantes necessárias ao desempenho de equipamentos com projetos baseados neste ciclo. Em função da dificuldade de se obter o gás com composição adequada, processos de separação são requeridos para que o gás seja então condicionado e fique ajustado aos requisitos mínimos desejados.

No caso de grandes fluxos de gás é concebido um sistema com malha coletora de dutos que direcionam o mesmo para um determinado ponto onde todo o gás será processado. Em casos isolados ou em pontos onde o consumo localizado seja muito baixo o custo de uma unidade de processamento de gás natural praticamente inviabiliza o projeto.

A necessidade de se consumir este gás em campos isolados, ou ainda de incluí-lo na malha energética do Brasil, pressupõe processos que resultem em equipamentos compactos e ajustados, de tal forma que o gás possa ser especificado de acordo com as condições mínimas necessárias ao desempenho satisfatório de motores de acionamento direto ou ainda de motores utilizados na geração de energia elétrica.

Este trabalho tem por objetivo a análise de rotas de processos baseados em absorventes e adsorventes. Pode ser uma alternativa tecnológica interessante, visto que colocaria na matriz de consumo, o gás produzido em áreas remotas. Desta forma, seria possível obter uma matriz de conservação energética bem mais eficiente.

É apresentada uma divisão em seis capítulos, sendo o primeiro esta introdução. O capítulo 2 são apresentadas fundamentações teóricas relativas aos principais aspectos relacionados a este trabalho, ou sejam: o gás natural, motores a combustão, os índices de octano e de metano, rotas de processo, escoamento de líquidos e gases, transmissão de calor, equilíbrio de fases, absorção, adsorção e hidratos. O capítulo 3 apresenta o estado da arte em relação a processos absorptivos e processos adsorptivos. No capítulo 4 são apresentados os principais processos de separação estabelecendo-se uma priorização dos mesmos após uma

análise com base nos quesitos: complexidade, custos no processo direto e custos no processo de regeneração. Ainda neste capítulo é feita a seleção do simulador comercial a ser utilizado. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e realizada uma discussão sobre os mesmos, enfocando as principais diferenças entre os modelos utilizados, bem como as restrições que direcionaram a seleção das condições operacionais em termos de pressão, temperatura, vazão e composição das diversas correntes nas várias etapas do processo de separação – resfriamento, remoção de pesados e regeneração. O capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas após o desenvolvimento dessa dissertação.

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2 Aspectos Teóricos

Este Capítulo foi elaborado com o intuito de discutir os aspectos teóricos envolvidos neste trabalho, complementados pela revisão bibliográfica realizada, de forma a obter clareza na organização de idéias, e permitir uma fácil compreensão dos conceitos relacionados no desenvolvimento do projeto.

2.1 A produção de gás natural

O gás natural consiste numa mistura de hidrocarbonetos leves e gases inorgânicos saturados com água. Em alguns casos pode conter traços de mercúrio em equilíbrio. Está localizado em jazidas oriundas de bacias sedimentares e pode ser produzido de forma associada ao óleo ou de forma isolada, onde se denomina de não associado.

A extração de gás natural está diretamente relacionada com uma infra-estrutura adequada de produção e facilidades, de forma que o mesmo possa ser direcionado para pólos de processamento ou de consumo conforme suas características específicas.

O gás associado é geralmente produzido a baixas pressões, visto que isto maximiza a produção de hidrocarbonetos de determinado reservatório – óleo e gás. Assim sendo, por estar associado ao óleo, o gás associado possui quantidades significativas de hidrocarbonetos pesados, que conferem um maior peso molecular e conseqüentemente uma maior massa específica.

O gás não associado por sua vez possui uma seqüência de hidrocarbonetos constituintes mais leve, entretanto pode ser produzido a pressões mais altas, o que pode ser uma vantagem nas etapas de transporte e processamento.

O manuseio e aproveitamento do gás natural está diretamente ligado a sua natureza em termos de constituintes, entretanto o nível de pressão no qual é produzido representa um aspecto fundamental, visto que, baixas pressões demandam um maior investimento em equipamentos, bem como custos operacionais mais elevados tanto em energia como em recursos de operação e manutenção (**O&M**).

2.1.1 Composições típicas do gás natural

Na tabela 2.1, podemos verificar composições típicas do gás natural produzido, colunas 1 (associado) e 2 (não associado) e, do gás após ter sido submetido a processamento para retirada de compostos pesados.

Tabela 2.1 - Composições típicas do Gás Natural

Constituintes	Gás Associado	Gás Não Associado	Gás Processado
	%molar	% molar	% molar
Metano	68,46	81,78	86,18
Etano	10,53	08,38	9,51
Propano	07,37	03,14	1,01
Butanos	04,21	00,84	0,00
Pentanos	02,11	00,63	0,00
Hexanos	01,05	00,42	0,00
Heptanos	00,84	00,21	0,00
Octanos	00,53	00,10	0,00
Superiores	00,47	00,10	0,00
Gás carbônico	01,32	01,31	1,25
Nitrogênio	02,37	02,36	1,35
Água	00,74	00,73	0,70
Pressão (kgf/cm ²)	1,1 a 6,0	5,0 a 400,0	f (processo)
Temperatura (°C)	25 a 45	20 a 95	f (processo)

Fonte: Dados fornecidos pelo acompanhamento de processos da Petrobrás/E&P-RNCE, 2004.

As condições de temperatura e pressão variam de reservatório a reservatório, entretanto podemos considerar a faixa apresentada como aceitável, considerando-se a natureza dos reservatórios existentes no Rio Grande do Norte. No caso do gás processado, as condições de temperatura e pressão serão determinadas pelo tipo de processamento realizado, como uma função mais direta sobre a forma de recuperação de energia térmica na unidade de

processamento de gás natural (UPGN) e em função da solicitação de pressão requerida pelo consumidor final, normalmente situam-se em torno de 100 kgf/cm²_m e 30 °C.

2.2 Motores a combustão

Uma das utilizações típicas do Gás Natural é como combustível para motores a combustão interna que utilizam o **Ciclo Otto**. Trata-se de equipamentos que promovem a combustão dentro de um recipiente fechado – cilindros - gerando uma explosão controlada. Os gases oriundos da explosão se expandem e acionam um êmbolo que, por sua vez, através de um sistema de conexões mecânicas (bielas e manivela), transfere energia para sistemas mecânicos. Esta energia, agora sob a forma mecânica, virá a ser utilizada em processos de geração de movimento por acionamento direto – moto-compressores, por exemplo, ou ainda sob a forma de energia elétrica, no caso mais específico de moto-geradores.

Para que seja utilizado de modo adequado, o combustível deve possuir características anti-detonantes, ou seja, resistir à detonação até um ponto em que a mesma seja conveniente e proveitosa, possibilitando a explosão anteriormente mencionada.

O ciclo Otto admite quaisquer combustíveis, desde que uma propriedade específica que traduz a capacidade anti-detonante esteja de acordo com o projeto de fabricação do equipamento. Assim sendo, tendo-se um **Índice de Octano** (no caso de líquidos) ou um **Índice de Metano** (no caso de gases) adequado, o motor baseado nesse ciclo irá operar de forma adequada, obtendo-se energia mecânica para ser utilizada em quaisquer acionamentos de outros equipamentos.

Dentre os equipamentos que podem ser acionados por motores a explosão baseados no **Ciclo Otto**, podemos citar:

- Bombas hidráulicas
- Compressores
- Veículos automotores
- Geradores de energia elétrica

2.2.1 O ciclo motor padrão Otto

O Ciclo Otto é um ciclo motor de ignição por centelha, onde o combustível, após ter sido admitido no cilindro, é submetido a uma compressão seguida de um centelhamento onde o mesmo sofre uma detonação, e desta forma movimentando o êmbolo e o conjunto biela-manivela, fazendo a transmissão da então energia mecânica para seu emprego (Figura 2.1).

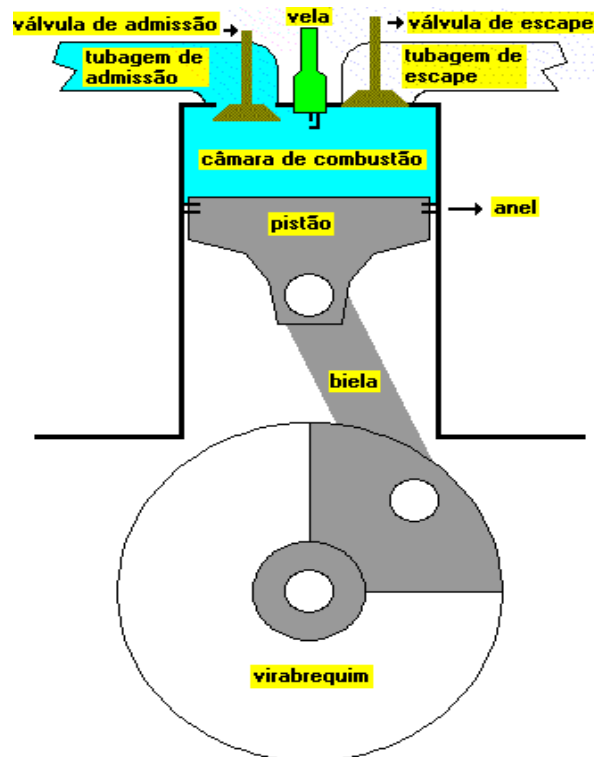


Figura 2.1 – Conjunto pistão-biela-virabrequim
Fonte: Autonews – Route66

Para melhor entender o ciclo Otto, pode ser utilizada uma aproximação denominada de ciclo padrão a ar Otto, que é um ciclo ideal que se aproxima do motor ignição por centelha. Nos diagramas P-V (Figura 2.2) e T-S deste ciclo observam-se os seguintes processos: 1-2 é uma compressão isoentrópica do ar quando o pistão se move do ponto morto do lado da

manivela (inferior) para o ponto morto do lado do cabeçote (superior) .

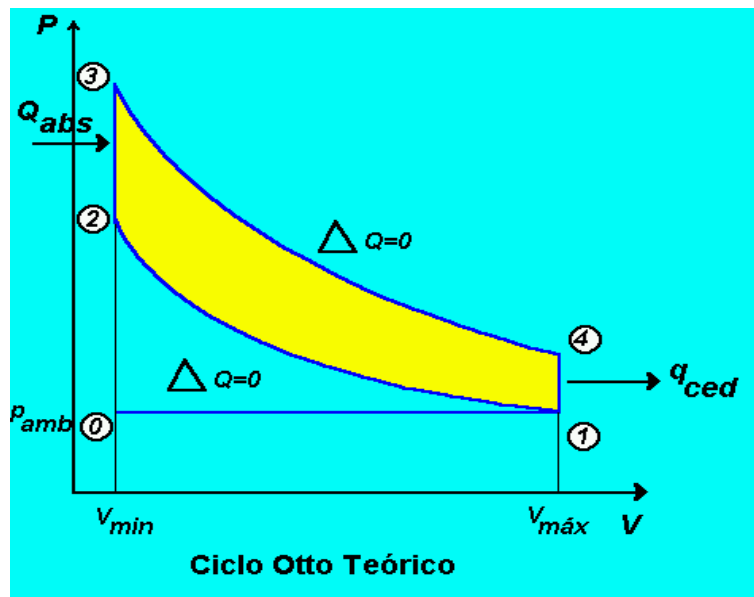


Figura 2.2 - Ciclo Teórico a Ar Otto; 1-2 compressão isentrópica; 2-3 calor absorvido; 3-4 Expansão isentrópica; 4-1 rejeição do calor
 Fonte : VAN WYLEN, G.; SONNTAG, R.;BORGNAKKE,C. 1995.

Na etapa 2-3, o calor é então transferido para o ar, a volume constante, enquanto o pistão está momentaneamente em repouso no ponto morto superior (num processo real esta etapa corresponde à ignição da mistura ar-combustível pela centelha e a queima subsequente). O processo 3-4 é uma expansão isentrópica e o processo 4-1 corresponde à liberação de calor pelo ar, enquanto o pistão está no ponto morto inferior.

O principal problema relativo ao Ciclo Otto é a detonação fora de tempo. Ela caracteriza-se por um descompasso entre o ponto físico (curso do pistão) ideal para a combustão e o início da combustão após o centelhamento. Isto se deve principalmente às características do combustível no que tange às características anti-detonantes (Índices de Octano e de Metano).

2.2.2 Propriedades – Índices de octano e metano

Motores baseados no Ciclo Otto possuem características específicas necessárias aos combustíveis que serão utilizados. Isto se refere principalmente à razão de compressão mínima que deve suportar o combustível sem auto-detonação para um dado tipo de motor.

No caso de combustíveis líquidos temos o Iso-Octano como referência, já no caso do gás natural, o elemento chave é o Metano. Desta forma vale dizer que quanto maior o teor de Metano tanto melhor, pois o desempenho em termos de potência transmitida será mais efetivo. Entretanto existem componentes que contribuem de forma negativa e neste caso é necessário proceder o cálculo global, conforme item 2.3, para avaliação do combustível. Cada fabricante possui uma sistemática própria para o cálculo de índices que em última análise refletem a “preferência” por maiores teores de Metano e conseqüente minimização de componentes pesados.

A composição do gás está associada diretamente à qualidade da detonação e sua principal característica se refere ao Índice de Metano, sendo o cálculo deste índice regulamentado pela ISO 15403:2000(E). O cálculo do Índice de Metano é realizado a partir de uma seqüência onde é primeiramente calculado o Índice de Octano equivalente ao Metano (MON), e em seguida o Índice de Metano propriamente dito, conforme apresentado na Equação (3). Há duas equações correlacionais para o cálculo do MON.

$$MON = 100[FC_1XC_1 + FC_2XC_2 + FC_3XC_3 + FC_4XC_4 + FCO_2XCO_2 + FN_2XN_2] \quad (1)$$

A Equação (1) está baseada numa correlação linear obtida através de pontos experimentais (ISO 15403:2000) onde XC1, XC2, XC3, XC4, XCO2 E XN2 são as frações molares do metano, etano, propano, butano, gás carbônico e nitrogênio, respectivamente. Na TABELA 2.2 são apresentados os fatores de ajuste FC₁ a FC₆. O tipo de sinal demonstra o tipo de contribuição de cada composto ao Índice de Metano. Enquanto o Metano, o Etano, o Gás carbônico e o Nitrogênio contribuem com seu incremento, Propano, Butanos e superiores reduzem o Índice de Metano, e desta forma devem ser removidos do gás.

$$MON = -A_{MON} + [B_{MON}F(H/C)] - [C_{MON}F(H/C)^2] + [D_{MON}F(H/C)^3] \quad (2)$$

$$A_{\text{MON}} = 406,14$$

$$B_{\text{MON}} = 508,04$$

$$C_{\text{MON}} = 173,55$$

$$D_{\text{MON}} = 20,17$$

A Equação (2) está baseada na razão hidrogênio/carbono, e os índices A_{MON} , B_{MON} , C_{MON} e D_{MON} foram obtidos através de ajustes a partir de pontos experimentais. A Equação (2) apresenta uma considerável vantagem em relação a Equação (1), visto que o espectro de componentes do gás natural estudado transcende os butanos, perfazendo composições que incluem até os decanos. Desta forma, através da relação atômica, obtém-se um cálculo bem mais representativo em relação ao índice de octano - MON.

$$MN = 1,445MON - 103,42 \quad (3)$$

A Equação (3), obtida também através de dados experimentais correlacionados, é utilizada para o cálculo do Índice de Metano, MN.

Tabela 2.2 - Fatores para o cálculo do MON e do MN

FC	Componentes		GRI INDEX factor
FC ₁	Metano	C ₁ H ₄	137,780
FC ₂	Etano	C ₂ H ₆	29,948
FC ₃	Propano	C ₃ H ₈	-18,193
FC ₄	Butanos e superiores		-167,062
FC ₅	Gás Carbônico	CO ₂	181,233
FC ₆	Nitrogênio	N ₂	26,994

Fonte: Norma ISO 15403:2000(E).

Segundo o DOE/NETL-2007, motores comerciais baseados no ciclo Otto, operam satisfatoriamente sem perda de potência com um Índice de Metano mínimo requerido de até 70. Este valor será fixado como base nas análises e discussões deste trabalho.

2.3 As rotas de processo para remoção de pesados

A remoção de hidrocarbonetos pesados do gás natural, necessária ao ajuste do índice de metano, pode ser obtida segundo várias rotas de processo baseadas em resfriamento, absorção ou ainda adsorção. A seguir são apresentadas as diversas rotas relacionando equipamentos e detalhes de cada processo.

2.3.1 Sistemas baseados na redução de temperatura

São os sistemas mais simples, baseiam-se na retirada de componentes mais pesados por condensação. Estes sistemas não apresentam eficiência muito grande e seu principal problema é o gasto de energia envolvido no processo.

O sistema de Tratamento do Gás para consumo em motores Ciclo Otto baseado em resfriamento, é composto basicamente por quatro equipamentos :

- compressor de gás
- válvula expansora (ou sistema expensor)
- vasos separadores
- trocadores de calor

Podem ser concebidos em um ou mais estágios e a arquitetura básica pressupõe um número ideal de 2 estágios. O sistema pode ainda ser de circulação total ou circulação parcial. Na circulação total, o gás é admitido uma única vez no primeiro estágio e permeia todo o sistema obtendo-se ao fim um gás tratado isento dos condensáveis que ficaram no caminho. O gás, via de regra, sai a temperaturas muito baixas, o que pode ser um problema para o motor que será acionado.

Quando a vazão a ser consumida é insuficiente para gerar quedas de temperatura que possibilitem a eliminação dos pesados, passa-se para uma circulação parcial. Neste caso, um dos estágios é resfriado mediante gás adicional que possui ciclo próprio e que retorna para o sistema de compressão após a troca térmica, ou é utilizado para outros fins onde não haja criticidade na especificação.

Um dos elementos que podem ser eliminados é o compressor, entretanto, para isto é necessário que haja uma fonte de gás com pressão suficiente para promover o resfriamento

necessário à retirada dos componentes indesejados. No caso mais específico podemos ter sistemas produtores de alta pressão que suprirão o sistema com uma circulação total ou parcial, ou gás a partir de sistemas de suprimento comercial, embora nestes casos o gás normalmente seja tratado e não necessite da remoção daqueles componentes.

Devido às baixas temperaturas verificadas neste sistema, não é raro o sistema atingir o ponto de hidrato, sendo necessário um sistema de injeção de metanol capaz de inibir este problema. Isto ocorre sempre que o gás não passa por uma prévia remoção de água. Em pólos produtores onde existe um tratamento prévio, o uso do metanol poderá ser dispensável em função da baixa concentração de água no gás.

2.3.2 Sistemas baseados em transferência de massa

Estes sistemas são mais complexos, entretanto oferecem uma maior garantia do gás tratado. Baseiam-se numa absorção, refrigerada ou não, onde numa torre absorvedora circulam em contra-corrente um absorvente líquido (hidrocarboneto) e gás natural. A depuração do gás se dará na razão do número de estágios teóricos necessários à especificação final desejada. O principal problema deste sistema é a necessidade de um maior investimento, além de um maior número de equipamentos móveis, por outro lado pode dispensar o uso de compressores e até do sistema de inibição de hidratos.

Os principais equipamentos deste sistema são:

- compressor (no caso de pressões de coleta muito baixas)
- torre de absorção
- bomba para recirculação de óleo
- vasos separadores
- trocadores de calor

O gás a ser tratado é inicialmente resfriado e em seguida é conduzido para uma torre de pratos ou recheada, onde após vários estágios de equilíbrio sofre uma separação entre os componentes leves e pesados, utilizando-se para isto um fluido absorvedor em contra corrente. No topo da torre sai a corrente de gás tratado que será consumido nos equipamentos, enquanto que no fundo temos uma corrente líquida, porém rica em hidrocarbonetos leves e pesados. A corrente líquida passa por trocador de calor (refervedor) de modo que, após

aquecimento, o gás pesado é liberado e reconduzido para compressão complementar, e o líquido por sua vez retorna em circuito fechado para nova absorção.

2.3.3 Sistemas baseados em fenômenos de superfície

O gás a ser tratado é colocado em contato com uma superfície sólida, e através da interface sólido-gás ocorre o fenômeno chamado de adsorção. O sólido (adsorvente) e o gás ou vapor (adsorvato) sofrem interações entre suas moléculas sem que ocorra uma penetração como se observa na absorção, descrita no tópico 2.3.2. Dependendo dos componentes existentes no gás, podem ser necessárias várias etapas de adsorção com diversos adsorventes, visto que, por ser um fenômeno de superfície, há uma seqüência preferencial em relação a evolução deste processo. O gás sulfídrico, por exemplo, possui uma adsorbância preferencial em relação a água em processos com peneiras moleculares, o que impõe uma limitação adicional a este tipo de processo.(Maddox, 1982).

Ao final do processo há uma necessidade de regenerar o leito adsorvente, através de um processo de dessorção (procedimento inverso a adsorção), que em geral é facilitado pelo acréscimo de temperatura e decréscimo da pressão.

O sistema de tratamento do gás para consumo em motores Ciclo Otto baseado em adsorção, é composto basicamente pelos seguintes equipamentos:

- compressor de gás – utilizado na adsorção/permeação ou na dessorção (pode ser dispensado)
- leitos adsorventes (em geral 3 que alternam processos de adsorção/dessorção)
- vasos separadores – usados nos processos de regeneração e depuração do gás
- trocadores de calor – usado no processo de regeneração

O adsorvente pode ser selecionado dentre várias substâncias, sendo as mais utilizadas o carvão ativado, peneiras moleculares ou ainda membranas compostas – poliméricas ou porosas.

2.4 Princípios teóricos do escoamento

Uma das etapas necessárias ao projeto do equipamento proposto é o estabelecimento de condições e parâmetros necessários ao escoamento do gás e dos líquidos envolvidos nos processos ou rotas determinados.

Em função disto, temos o seguinte equacionamento para o escoamento de líquidos:

$$\frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + Lz_1 = \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + Lz_2 + w + \Delta Pc \quad (4)$$

$$\Delta Pc = \Delta Pc_L + \Delta Pc_A \quad (5)$$

$$\Delta Pc_L = \sum_{i=1}^n \left[\frac{f_f (L_x + L_y + L_z)_{K-L}}{d_{K-L}} \right] \left(\frac{v_i^2}{2g} \right) \quad (6)$$

$$\Delta Pc_A = \sum_{i=1}^n K \left(\frac{v_i^2}{2g} \right) \quad (7)$$

$$\text{Re} = \frac{\mu.d}{\rho} \quad (8)$$

$$e = \frac{E}{d} \quad (9)$$

$$Q_v^L = v.At \quad (10)$$

$$At = \frac{\pi.d^2}{4} \quad (11)$$

Para o escoamento do gás é incluída a equação abaixo:

$$P \left(\frac{1}{\rho} \right) = zRT \quad (12)$$

Substituindo-se então as Equações (5), (6), (7), (8), (9), (10) e (11) na Equação (12) tem-se que:

$$Q_v^G = k(P_1^2 - P_2^2)^{1/2} \left[\frac{(L_x + L_y + L_z) \Gamma_f}{z_m d g} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Com base no equacionamento apresentado serão estabelecidos diâmetros, comprimentos e acidentes existentes nas tubulações que compõem o equipamento a ser projetado.

2.5 Princípios teóricos da transmissão de calor

A transmissão de calor é um fenômeno de transporte caracterizado pela troca de energia térmica entre duas ou mais correntes a partir de equipamentos destinados a esta finalidade (Figura 2.3), com o objetivo de promover mudanças na entalpia das substâncias envolvidas num determinado processo.

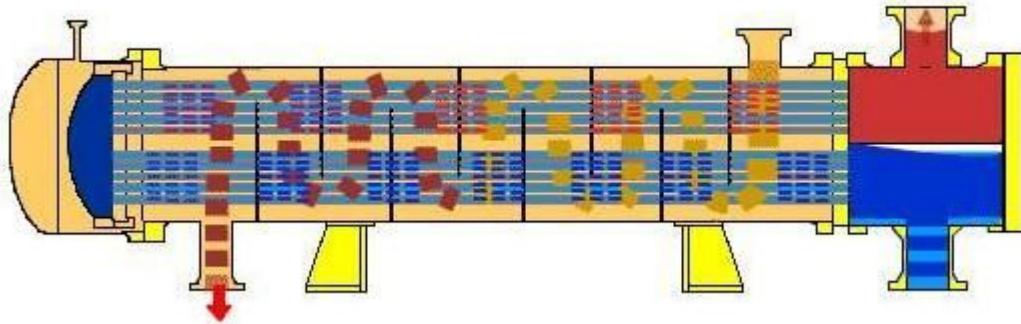


Figura 2.3– Ilustração de um trocador tipo Casco-Tubos.
Fonte: KERN, 1980.

A seguir verificamos as principais equações que dão base aos cálculos deste processo:

$$Q_c = m \cdot \Delta h \quad (14)$$

$$Q_c = [m \cdot c_p \cdot \Delta T]^s + m(h_s - h_f) + [m \cdot c_p \cdot \Delta T]^l + m(h_v - h_l) + [m \cdot c_p \cdot \Delta T]^v \quad (15)$$

$$Q_c = U \cdot A_s \cdot \Delta T_{ML} \quad (16)$$

$$U = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_i} + \frac{1}{k_o} + R_d \quad (17)$$

$$\Delta TML = \left[\frac{(T_{1ff} - T_{2fq}) - (T_{1fq} - T_{2ff})}{\ln \left(\frac{(T_{1ff} - T_{2fq})}{(T_{1fq} - T_{2ff})} \right)} \right] \quad (18)$$

2.6 Princípios teóricos do equilíbrio de fases

O equilíbrio de fases consiste na parte fundamental do conjunto de processos que compõe o suporte de cálculo do equipamento a ser proposto. Ela está baseada nas fases de absorção e esgotamento, que irão determinar a maior ou menor facilidade em separar os componentes-chave necessários à especificação do gás.

2.6.1 O processo de absorção

A absorção de gás envolve a transferência de um componente solúvel de uma fase gasosa para um absorvente líquido.

Neste processo as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido, e o movimento na direção inversa pode ser considerado desprezível.

Os processos de absorção podem se dividir em monocomponentes, onde apenas uma substância sofre o processo de absorção, e processos multicomponentes, onde mais de uma substância sofre este processo. Uma vez atingido o equilíbrio, não há mais transferência efetiva significativa de massa. O tempo de contato serve de limitante neste caso, visto que a continuidade do mesmo estabeleceria um nível de equilíbrio dinâmico. Outra subdivisão consiste na existência ou não de reações químicas durante o processo, o que denotaria uma maior interação molecular. O projeto do equipamento deve considerar o fato de que a promoção do contato entre as fases deve ser realizada do modo mais íntimo possível, o que trará uma maior eficiência final.

2.6.2 Equilíbrio líquido-gás

Segundo Tester e Modell(1997), num sistema fechado o equilíbrio entre duas fases é atingido a partir do ajuste da composição, temperatura e pressão. A fase líquida em contato com a fase vapor sofre uma migração de leves até que a fase vapor esteja saturada com estes componentes-chave, ao mesmo tempo em que há uma migração de componentes-chave pesados da fase vapor ao seio do líquido onde finalmente chega-se a um equilíbrio, dizendo-se, então, que o equilíbrio final foi atingido. A Figura 2.4 ilustra o equilíbrio de fases de um sistema multicomponente bifásico.

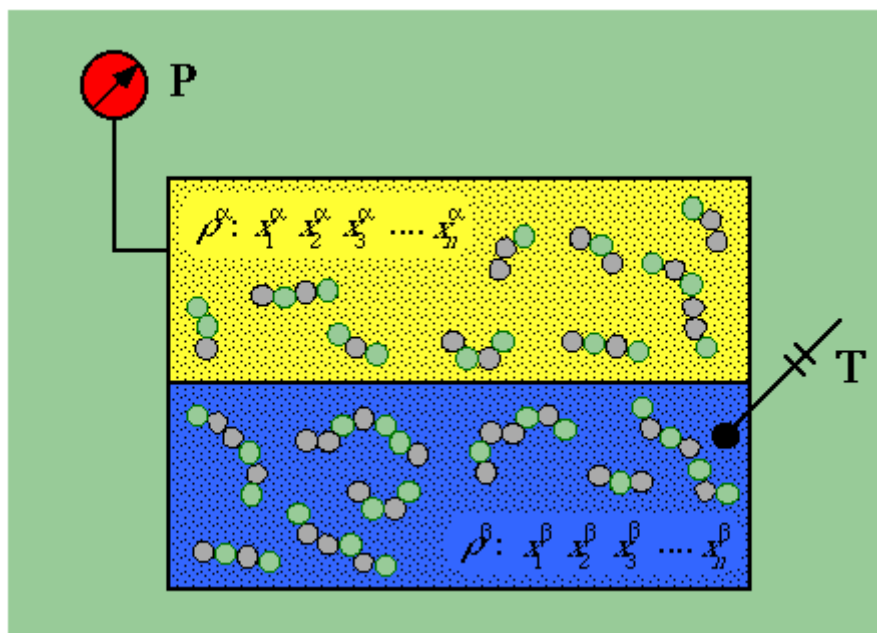


Figura 2.4 – Ilustração do equilíbrio de um sistema multicomponente bifásico
Fonte: **CHIAVONE F^o, 2001.**

Deve-se perceber que se trata de um equilíbrio dinâmico e que haverá migração contínua entre as fases em decorrência de processos mecânicos de agitação ou ainda de variação nas condições de temperatura e pressão. O grau de absorção de cada componente presente na fase vapor é determinado por sua pressão parcial, e numa determinada temperatura e composição, cada componente de uma mistura gasosa exerce uma pressão parcial definida. O mecanismo que rege este equilíbrio está expresso pela Lei de Henry.

$$P_A = H \cdot x s_A \quad (19)$$

2.6.3 O mecanismo de absorção

A teoria dos dois filmes de Whitman (Whitman, 1923) é o conceito mais adequado para o entendimento do processo de absorção. Conforme esta teoria, a velocidade de absorção é proporcional a um fator de transferência multiplicados por coeficientes que são dependentes do dimensionamento e condições de operação do equipamento. A matéria é transferida no interior das fases por correntes convectivas, e gradientes de concentração são considerados desprezíveis, exceto na vizinhança da interface entre as duas fases. Em cada lado desta interface supõe-se que as correntes se extingam e que haja um fino filme de fluido através do qual a transferência é efetivada somente pela difusão molecular. Este equilíbrio é regido pela Lei de Fick.

$$N_A = -D_v \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad (20)$$

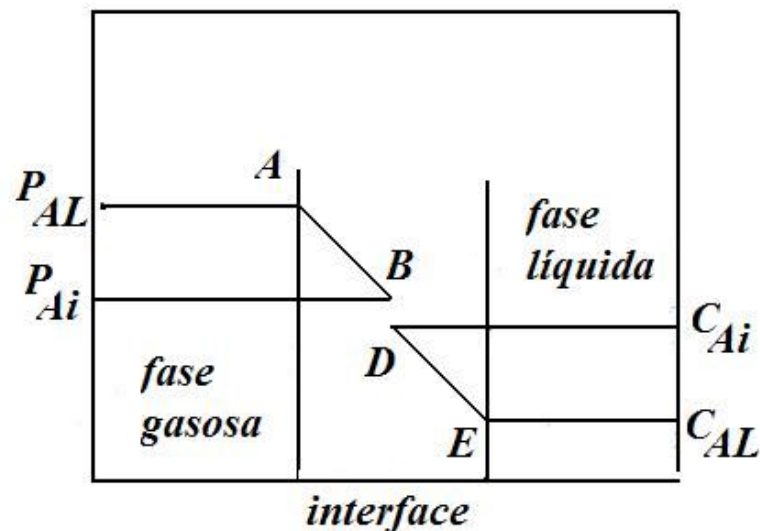


Figura 2.5– Ilustração da interface de transferência de massa.
Fonte: Coulson et alli,1991

Cabe ressaltar que a direção da transferência de matéria através da interface não

depende somente da diferença de concentração, mas também das relações de equilíbrio, que são fundamentais nesse tipo de processo. A velocidade de difusão é o fator preponderante na transferência de massa – Figura 2.5.

Em sistemas multicomponentes é aplicada a lei de Stefan em função da necessidade de descrever todos os fluxos difusivos (Coulson e Richardson, 1991) conforme expresso na Equação (22).

A seguir as principais equações que regem a transferência de massa em termos de processos difusivos.

Equações para a fase vapor:

$$C_T = C_A + C_B \quad (21)$$

$$N_A = -D_V \left(\frac{C_T}{C_B} \right) \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad (22)$$

Integrando-se através da dimensão z_G da película e representando as concentrações de cada lado da interface por C_{B1} e C_{B2} temos :

$$N_A = -D_V \left(\frac{C_T}{z_G} \right) \ln \left(\frac{C_{B2}}{C_{B1}} \right) \quad (23)$$

$$N_A = -D_V \left(\frac{C_T}{C_B} \right) \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad (24)$$

Assumindo comportamento de gás ideal temos que :

$$C = \left(\frac{P}{RT} \right) \quad (25)$$

E deste modo substituindo a Equação (25) na Equação (24) obtemos :

$$(26)$$

$$N_A = \left(\frac{D_v \cdot C_T}{RT_{z,G}} \right) \ln \left(\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)$$

Introduzindo-se o conceito de média logarítmica de pressões conforme a seguir,

$$P_{Bm} = \left(\frac{P_{B2} - P_{B1}}{\ln \left(\frac{P_{B2}}{P_{B1}} \right)} \right) \quad (27)$$

e substituindo a Equação (27) na Equação (26) obtemos :

$$N_A = \left(\frac{D_v \cdot P}{RT_{z,G}} \right) \ln \left(\frac{P_{B2} - P_{B1}}{P_{Bm}} \right) \quad (28)$$

Agrupando conforme a seguir

$$k_{i,G} = \frac{D_v}{RT_{z,G}} \quad (29)$$

temos que :

$$N_A = k_{i,G} P \left(\frac{P_{A2} - P_{A1}}{P_{Bm}} \right) \quad (30)$$

E finalmente agrupando o termo relativo a pressão média parcial de B temos:

$$k_G = \frac{D_v P}{RT_{z,GP} P_{Bm}} = \frac{k_{i,G} P}{P_{Bm}} \quad (31)$$

A taxa de absorção de A por unidade de tempo é dada por :

$$N_A = k_G P (P_{A2} - P_{A1}) \quad (32)$$

A taxa de difusão na fase líquida é muito menor que na fase gasosa em função do menor espaçamento entre suas moléculas. Temos então um equacionamento desenvolvido a partir da Equação (22), substituindo-se inicialmente o D_V pelo D_L e por analogia Z_G por Z_L , e k_G por k_L conforme a seguir :

Equações para a fase líquida :

$$N_A = -D_L \left(\frac{dC_A}{dz} \right) \quad (33)$$

$$N_A = -D_L \left(\frac{C_{A1} - C_{A2}}{z_L} \right) \quad (34)$$

$$k_L = \frac{D_L}{z_L} \quad (35)$$

$$N_A = k_L P (C_{A2} - C_{A1}) \quad (36)$$

Considerando-se o equilíbrio no estado estacionário temos a taxa de transferência de massa conforme Equação (36) para a transferência na interface. Em função da dificuldade de medirmos o processo na interface são admitidos coeficientes globais K_G e K_L que expressam de forma ampla o processo de equilíbrio do sistema.

Equações para a transferência de massa – taxa de absorção :

$$N_A = k_G P (P_{AG} - P_{Ai}) = k_L (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (37)$$

$$\frac{k_G}{k_L} = \frac{C_{Ai} - C_{AL}}{P_{AG} - P_{Ai}} \quad (38)$$

$$N_A = K_G (P_{AG} - P_{Ae}) = K_L (C_{Ae} - C_{AL}) \quad (39)$$

2.7 Cálculo de propriedades termodinâmicas

O cálculo das propriedades termodinâmicas para hidrocarbonetos leves a altas pressões e, soluções que envolvem equilíbrio com estas substâncias, pode ser desenvolvido com base em equações de estado (EDE) ou, ainda, podem ser utilizados modelos de contribuição de grupo, nos casos em que o equilíbrio multicomponente ocorre com componentes polares, e em pressões mais baixas. (Sandler, 1994)

2.7.1 Modelos baseados em EDE

Os principais modelos baseados em EDE (Polling, Prausnitz e O'Connell, 2000) são:

:

- Van der Waals (1893)
- Soave-Redlich-Kwong (1972)
- Peng-Robinson (1976)
- S.A.F.T

Em função de uma melhor representação corroborada pelos testes de aderência apresentados no Capítulo 5, a modelagem via simuladores de processo está suportada pela equação de Peng-Robinson para misturas apolares, em especial hidrocarbonetos; e Peng-Robinson-Twu ou Peng-Robinson-Strijek-Vera, para misturas envolvendo substâncias apolares e polares, caso de álcoois e ácidos carboxílicos de longa cadeia com hidrocarbonetos. O modelo SAFT, embora com ajustes melhores não foi verificado neste trabalho em função de sua indisponibilidade no simulador utilizado.

São apresentadas na seqüência, as equações básicas para a modelagem termodinâmica a partir dos estudos de Peng-Robinson.

$$P = \frac{RT}{V-b} = \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (40)$$

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (41)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (42)$$

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + \kappa \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \quad (43)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (44)$$

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + C_1 \left(1 - Tr^{1/2}\right) + C_2 \left(1 - Tr^{1/2}\right)^2 + C_3 \left(1 - Tr^{1/2}\right)^3 \quad (45)$$

Strijek e Vera (1986) propuseram uma extensão do termo de Soave que tinha por objetivo representar comportamentos que fugissem da idealidade (**Polling, Prausnitz e O'Connel, 2000**).

$$[\alpha(T)]^{1/2} = 1 + (A_{SV} + B_{SV} \cdot w - C_{SV} w^2 + D_{SV} w^3) \left(1 - T_r^{1/2}\right)^2 + \kappa_1 (1 - T_r) (0,7 - T_r) \quad (46)$$

$$A_{SV} = 0,378893 \quad B_{SV} = 1,4897153 \quad C_{SV} = 0,17131848 \quad D_{SV} = 0,0196554$$

Twu, Coen e Cunningham(1991) desenvolveram uma função para $\alpha(T)$ que apresentou muito maior acuracidade para a pressão de vapor em todas as faixas de peso molecular em comparação aos modelos de Peng-Robinson e às modificações introduzidas por Strijek e Vera. As constantes críticas e as pressões de vapor desde o ponto triplo até o ponto crítico são estabelecidas a partir do DIPPR (**Polling, Prausnitz e O'Connel, 2000**).

$$\alpha = Tr^{N(M-1)} e^{L(1-Tr)^{NM}} \quad (47)$$

Os parâmetros da equação de Peng-Robinson são definidos para componentes puros, entretanto o sistema em estudo apresenta uma mistura de componentes, e para o cálculo das propriedades termodinâmicas de substâncias multicomponentes faz-se mister que uma regra de mistura seja aplicada.

A seguir é apresentado o equacionamento para regras de mistura utilizadas no cálculo de propriedades termodinâmicas de sistemas multicomponentes.

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j a_{ij} \quad (48)$$

$$b = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (49)$$

$$a_{ij} = (a_{ij} a_{ji})^{1/2} (1 - k_{ij}) = a_{ji} \quad (50)$$

O fator de compressibilidade Z é definido através de uma equação básica válida para sistemas simples. Introduzindo-se o equacionamento de Peng-Robinson temos uma melhor representação de sistemas reais para os compostos-chave, objetos de estudo deste trabalho.

$$Z \equiv \frac{PV}{RT} \quad (51)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (52)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (53)$$

$$Z^3 + (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z + (-AB+B^2+B^3) = 0 \quad (54)$$

O tratamento termodinâmico de equilíbrio de fases de sistemas multicomposicionais tem por base o conceito de potencial químico – μ – desenvolvido por Gibbs, em 1875. A seguir pode-se verificar o equacionamento em termos de fugacidade introduzido por Lewis e Randall, em 1961.

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial(n_i)} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (55)$$

$$(\mu_i - \mu_i^o) = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad (56)$$

$$\hat{\Phi}_i \equiv \frac{f_i}{P} \quad (57)$$

$$\hat{\Phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (58)$$

$$\ln \hat{\Phi}_i \equiv \left(\frac{1}{RT} \right) \int_{V=\infty}^{V=\frac{Z}{RT}} \left(\frac{RT}{V} - P \right) dV - \ln Z + (Z-1) \quad (59)$$

$$\ln \hat{\Phi}_i^G \equiv \left(\frac{B_i}{B} \right) (Z^G - 1) - \ln(Z^G - B) - \left(\frac{A}{2} \right)^{1/2} \left[\frac{(2 \sum y_i A_{ij}) B_i}{AB} \right] \ln \Phi_1 \quad (60)$$

$$\ln \Phi_1 \equiv \left[\frac{Z^G + (2^{1/2} + 1)B}{Z^G - (2^{1/2} - 1)B} \right] \quad (61)$$

$$\ln \hat{\Phi}_i^L \equiv \left(\frac{B_i}{B} \right) (Z^L - 1) - \ln(Z^L - B) - \left(\frac{A}{2} \right)^{1/2} \left[\frac{(2 \sum y_i A_{ij}) B_i}{AB} \right] \ln \Phi_2 \quad (62)$$

$$\ln \Phi_2 \equiv \left[\frac{Z^L + (2^{1/2} + 1)B}{Z^L - (2^{1/2} - 1)B} \right] \quad (63)$$

Finalmente, são necessários os cálculos para constante de equilíbrio e fluxos de calor para as mudanças de estado do processo, conforme equacionamento a seguir.

$$\ln P^{sat} = A_x + \frac{B_x}{T} + C_x \ln T + D_x T^{Ex} \quad (64)$$

$$K_i = \frac{\hat{\Phi}_i^L}{\hat{\Phi}_i^G} \quad (65)$$

$$\Delta H = H(T_2, P_2) - H(T_1, P_1) = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} dH \quad (66)$$

$$\Delta H = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_1} C_p dT + \int_{T_2, P_1}^{T_2, P_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P \right] dP \quad (67)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT - \int_{T_2}^{T_1} T \left\{ \int_0^{P_1} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) dP \right\} dT + \int_{P_1, T_2}^{P_2, T_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_P \right] dP \quad (68)$$

$$H^{IG}(T_2, P_2) - H^{IG}(T_1, P_1) = \int_{T_1, P_1=0}^{T_2, P_2=0} C_p^* dT \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = -1 \quad (70)$$

$$H(T, P) - H^{IG}(T, P) = RT(Z - 1) \int_{V=\infty}^{V=V(T, P)} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (71)$$

$$H(T, P) - H^{IG}(T, P) = RT(Z - 1) + \frac{T \left(\frac{da}{dT}\right) - a}{2\sqrt{2}b} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (72)$$

Um estado de referência é adotado para H^{IG} na temperatura T^I e pressão de referência P^I , isto é um valor pré-fixado.

Segundo Poling (2000) os sistemas multicomponentes podem ser aproximados para vários sistemas binários em função das interações ocorrerem de forma bem mais intensa com as moléculas vizinhas.

2.7.2 Modelos baseados em contribuição de grupos

Apenas o modelo UNIFAC será abordado, visto ser o que melhor ajustou parâmetros para o equilíbrio de fases entre alcanos e compostos polares.

O modelo UNIFAC original é representado pelas seguintes equações:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (73)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (74)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (75)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (76)$$

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k \quad (77)$$

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k \quad (78)$$

$$R_k = V_{wk}/15.17 \quad (79)$$

$$Q_k = A_{wk}/(2.5 \cdot 10^9) \quad (80)$$

$$z = 10 \quad (81)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}] \quad (82)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \sum_l \Theta_l \Psi_{lk} - \sum_l \frac{\Theta_l \Psi_{kl}}{\sum_m \Theta_m \Psi_{ml}} \right] \quad (83)$$

$$\ln \Gamma_{ki} = Q_k \left[1 - \ln \sum_l \Theta_{li} \Psi_{lk} - \sum_l \frac{\Theta_{li} \Psi_{kl}}{\sum_m \Theta_{mi} \Psi_{ml}} \right] \quad (84)$$

$$\Theta_l = \frac{\sum_i x_i v_{li} Q_l}{\sum_k \sum_j x_j v_{kj} Q_k} \quad (85)$$

$$\Theta_{li} = \frac{v_{li} Q_l}{\sum_k v_{ki} Q_k} \quad (86)$$

$$\Psi_{kl} = \exp\left(-\frac{U_{kl} - U_{ll}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{kl}}{T}\right) \quad (87)$$

Conforme apresentado na Equação (73), o modelo UNIFAC original, apresenta duas partes contribuintes para o cálculo do coeficiente de atividade: a parte combinatorial e a parte residual. O cálculo da parte combinatorial está expresso pela Equação (74), e os parâmetros r_i e q_i são calculados a partir do somatório dos parâmetros de volume de grupo e área, R_k e Q_k , conforme apresentado nas Equações (77) e (78), onde v_{ki} é o número de grupos do tipo k no

composto i . Os parâmetros de grupo R_k e Q_k são obtidos das áreas de superfície e volume de grupo de van der Waals, A_{wk} e V_{wk} , Equações (79) e (80), onde 15,17 e $2,5 \times 10^9$ são os fatores de normalização.

A parte residual do coeficiente de atividade, Equação (82), foi baseada no conceito de grupos de solução. Onde Γ_k é o coeficiente de atividade residual de grupo, e Γ_{ki} é o coeficiente de atividade do grupo k na solução de referência contendo somente composto do tipo i . Γ_k e Γ_{ki} são calculados pelas Equações (83) e (84). As frações de área do grupo l na mistura, Θ_l , e no composto puro i , Θ_{li} , são calculadas pelas Equações (85) e (86). O parâmetro de interação de grupos, Ψ_{kl} , é expresso pela Equação (87), onde U_{kl} é uma medida da energia de interação entre os grupos k e l . Os parâmetros de interação de grupos, a_{kl} , são parâmetros que precisam ser avaliados de dados experimentais de equilíbrio de fases. Deve-se notar que $a_{kl} \neq a_{lk}$, ou seja, existem dois parâmetros por mistura binária de grupos.

2.8 Princípios básicos da adsorção

A adsorção envolve princípios de interação entre moléculas representadas por forças de Van Der Waals no caso de adsorções físicas, ou ainda forças comparadas a reações químicas no caso de adsorções químicas. A tabela 2.3 mostra as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

A abordagem de **Böer**, demonstra bem o caráter dinâmico do fenômeno de adsorção em função do tempo de adsorção expresso pela Equação (87) - **Frenkel**. (Adamson, 1990).

$$t = t_0 e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (88)$$

A concentração interfacial é dada pela Equação (72) conforme se pode verificar.

$$\Gamma = Z.t = Z.t_0 e^{\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (89)$$

Várias teorias somam-se a essa abordagem donde podemos destacar a classificação de Brunauer para agrupar os vários fenômenos de adsorção em isotermas de adsorção que representam os vários processos, como se pode ver na Figura 2.6.

Tabela 2.3 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de van der Waals	Forças similares a de ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 10 Kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20 kcal/mol
Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A dependência da adsorção é equivalente para adsorvato e adsorvente.
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção ocorre principalmente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	A adsorção ocorre em quaisquer temperaturas.
Energia de ativação baixa	Energia de ativação variável, pode ser alta
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção apenas em monocamadas
Não envolve transferência de elétrons	Envolve transferência de elétrons
Dessorção relativamente fácil	A dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: Ruthven, 1984.

A isoterma tipo I é caracterizada pelo aumento rápido da quantidade adsorvida à medida que a pressão do gás é aumentada. A partir de determinada pressão observa-se a tendência a um valor limite de forma assintótica. Este limite corresponde a monocamada completa. Estas isotermas recebem a denominação especial de isotermas de Langmuir. É neste tipo que estão enquadrados os alcanos e casos de adsorção química.(Song, 2007).

Na isoterma tipo II há um crescimento até o ponto de inflexão da curva - ponto “B” – que corresponde a formação da monocamada no caso de sólido não poroso, ou ainda, formação da monocamada e condensação capilar no caso de sólidos porosos. Um caso típico é a adsorção de Nitrogênio em Sílica Gel.

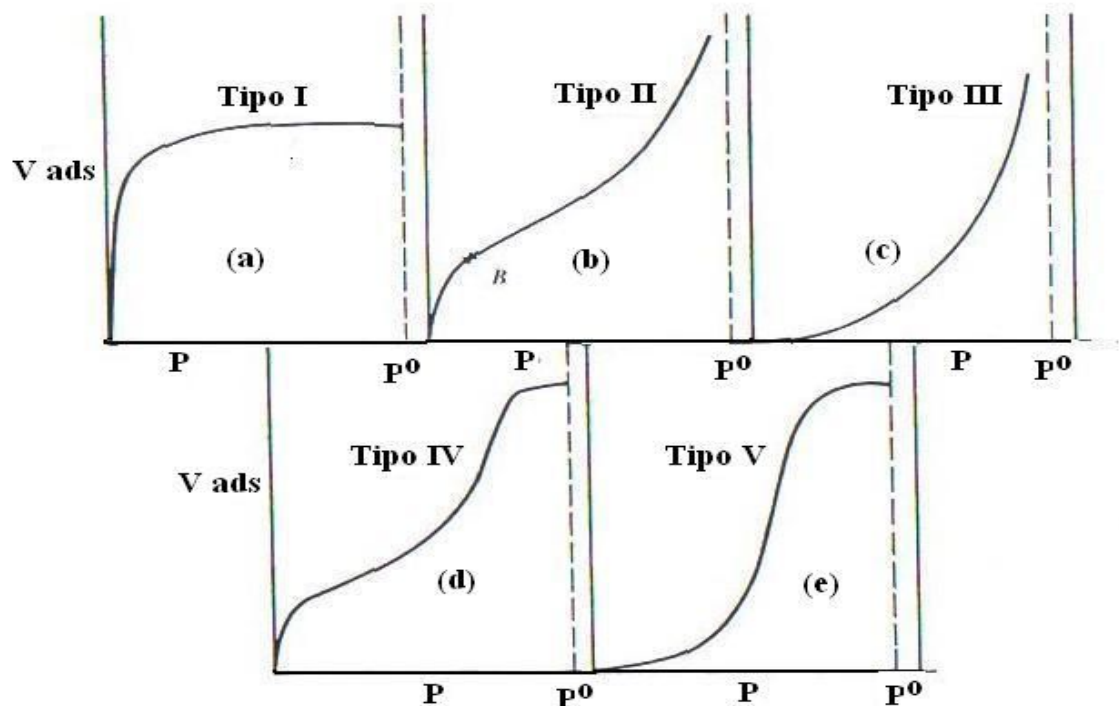


Figura 2.6 – Classificação de Brunauer – Isotermas de adsorção; (a) Langmuir, (b) Tipo II; (c) Tipo III; (d) Tipo IV e (e) Tipo V.
Fonte: ADAMSON, 1990, p.609.

As isotermas do tipo III são raras, visto que se comportam de modo onde as forças de adsorção são muito pouco intensas. A adsorção aumenta com o aumento da pressão, e isto se deve à formação de multicamadas, como no caso do nitrogênio sobre o gelo. Neste caso o calor de adsorção é igual ou menor que o calor de liquefação do adsorvato.

A condensação capilar é a responsável principal pela configuração das isotermas tipo IV, verifica-se que a formação de multicamadas não é ilimitada, fato que conduz a saturação. Exemplo deste caso é o benzeno adsorvido sobre gel de óxido férrico à temperatura ambiente.

Também na isoterma tipo V ocorre condensação capilar, e também se refere a sólidos porosos, de forma que a curva é bastante similar ao tipo IV.

Adamson e Tadros, ainda determinaram dois tipos adicionais de curvas de adsorção conforme apresentado na Figura 2.7 – ambas são aplicadas a adsorção em camadas muito finas onde o “bulk” do adsorvato forma um pequeno ângulo de contato com o adsorvente.

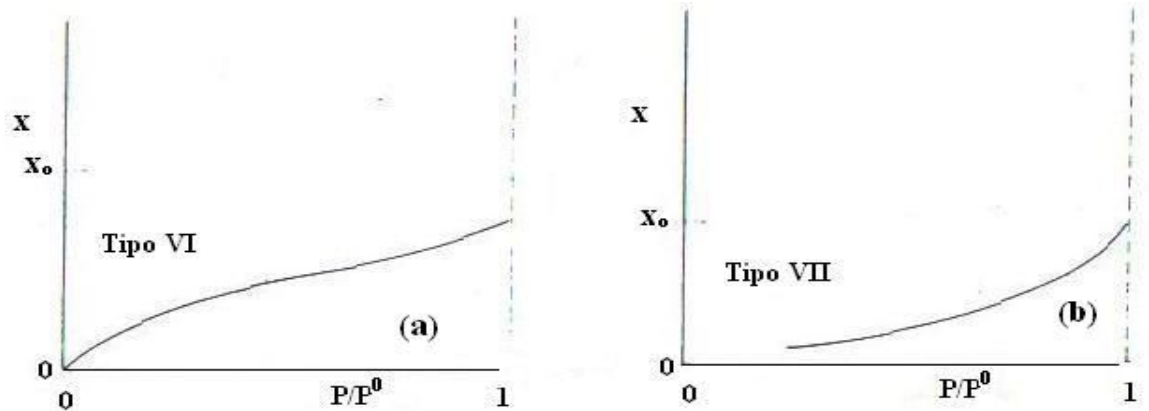


Figura 2.7– Classificação complementar de Adamson/Tadros – Isothermas de adsorção;(a) Tipo VI (b) Tipo VII
 Fonte: ADAMSON, 1990, p.610.

A seguir podemos verificar o equacionamento da termodinâmica de adsorção para o caso específico das isothermas de Langmuir, as que serão foco deste objeto de trabalho por representarem de modo mais aderente a adsorção dos alcanos de baixo peso molecular em peneiras moleculares e membranas.

Langmuir admitiu que a superfície do sólido consiste em certo número S de sítios ativos sobre os quais pode ocorrer a adsorção. Em um certo instante temos um equilíbrio onde S_1 representa os sítios que estão ocupados e S_0 representa os sítios ainda livres. Temos então que:

$$S_0 = S - S_1 \quad (90)$$

$$k_1 S_1 = k_2 P S_0 = k_2 P (S - S_1) \quad (91)$$

$$\frac{S_1}{S} = \theta \quad (92)$$

$$\theta = \frac{b^* P}{1 + b^* P} \quad (93)$$

$$b^* = \frac{k_2}{k_1} \quad (94)$$

$$\frac{n}{n_m} = \theta \quad (95)$$

$$n = \frac{n_m b^* P}{1 + b^* P} \quad (96)$$

$$n = n_m b^* P \quad (97)$$

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m b^*} + \frac{P}{n_m} \quad (98)$$

$$n_m b^* P = \frac{\sum b^*_j P_j}{N_0 \sigma^0} \quad (99)$$

$$n_i = \frac{n_m b^*_i P_i}{1 + \sum_j b^*_j P_j} \quad (100)$$

$$k_1 = \left(\frac{1}{t_0} \right) e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (101)$$

$$k_2 = \frac{(N_0 \sigma^0)}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (102)$$

$$b^* = \frac{N_0 \sigma^0 t_0 e^{\frac{Q}{RT}}}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (103)$$

$$b^* = b_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad (104)$$

$$b^* = \frac{N_0 \sigma^0 t_0}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (105)$$

Na tabela 2.4 podem ser verificados parâmetros relativos à isothermas de Langmuir para alguns hidrocarbonetos (KAPTEIJN, 1995).

Kaptein et al (1995) verificou que para o Metano termodinâmica da adsorção poderia ser representada pela Lei de Henry - Equação (19). Para os alcanos seguintes, objetos deste estudo, foram mantidas as representações através da teoria de Langmuir, para moléculas como o benzeno há uma influência da temperatura no incremento do fluxo de adsorção. Para moléculas maiores (2,2-dimethylbutane e xilenos) não ocorre a permeação, considerando-se assim este como o tamanho de exclusão.

Tabela 2.4 - Valores típicos de parâmetros para as isotermas de Langmuir – membrana silicate-1

Componente	$C^{sat} \cdot K (\text{mmol.g}^{-1} \text{kpa}^{-1})$	$C^{sat} (\text{mmol.g}^{-1})$	$K (\text{kpa}^{-1})$
CH ₄	0,0086±0.0002	3	0,00286
C ₂ H ₆	1,15	2,27±0,02	0,508±0,026
C ₃ H ₈	2,98	2,18±0,05	1,37±0,20

Fonte: KAPTEIJN, F. et al, 1995.

2.9 Conceitos relativos à formação de hidratos

Hidrato de gás é um composto cristalino no qual as moléculas de água, associadas umas às outras com ligações de hidrogênio, encapsulam moléculas de gás como o metano e dióxido de carbono (Sloan, 1998). O tipo de ligação intermolecular é parecido com a estrutura do gelo comum, mas o arranjo geométrico produz cavidades que cercam os gases originalmente em solução na água. Apesar da ausência de ligações químicas entre a água e o composto trapeado (alcano leve, CO₂, H₂S), a estrutura estável do hidrato impede sua dissociação até temperaturas bem acima de 0 °C desde que a pressão de dissociação esteja num patamar elevado.

A formação de hidratos pode ser expressa por um sistema composto por 3 fases – fase α , fase H e fase G.

A fase α corresponde a parte onde está contida a água “livre” do sistema e pode encontrar-se em qualquer estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso). A fase H representa o retículo cristalino formado pelas moléculas de água. A fase gasosa (G) possui as substâncias com possibilidades de serem ocluídas no retículo cristalino.

Para se obter as condições de estado para a formação de hidratos segundo Van der Waals e Platteew (1959), parte-se inicialmente da igualdade de potenciais químicos entre a fase α e a fase H conforme Equação(106).

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (106)$$

Onde o potencial químico da água na fase α pode ser escrito como :

$$\mu_w^\alpha - \mu_w^0 = RT \ln(a_w) \quad (107)$$

E o potencial químico da fase hidrato é expresso como :

$$\mu_w^H - \mu_w^\beta = RT \sum_i v_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \quad (108)$$

Substituindo-se as Equações (107) e (108) na Equação (106) e aplicando-se Gibbs-Duhem chegamos a expressão :

$$\frac{\Delta\mu_{0w}}{RT} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_0}{RT} dP = \ln(a_w) - \sum_i v_i \ln\left(1 - \sum_k Y_{ki}\right) \quad (109)$$

A possibilidade do elemento gasoso ficar ocluso no retículo cristalino depende de dois parâmetros : as fugacidades e as constantes adsorptivas de Langmuir. Para o cálculo das fugacidades são aplicadas as equações no item 2.7.1 enquanto para o cálculo das constantes de Langmuir é utilizado o equacionamento do item 2.8.

2.10 Caracterização de misturas de hidrocarbonetos

Um passo essencial para um trabalho em equilíbrio de fases consiste na caracterização das misturas e dos compostos existentes no processo. Em função disso tornam-se necessários métodos para identificação dos componentes de cada mistura, e quando isto não for possível, ao menos a caracterização como “pseudo-componentes”. A partir disto podem ser calculadas todas as propriedades descritas no capítulo anterior.

Extremamente direta, a caracterização composicional baseia-se no fato de que os constituintes de uma dada mistura podem ser separados facilmente e se apresentam em número limitado. Para isto são utilizados equipamentos específicos, dentre os quais os cromatógrafos são os mais utilizados. Eles podem ser baseados em detectores por condutividade térmica (DCT) ou ainda por ionização de chama (DIC), e podem usar varias colunas como suporte. O gás de arraste é geralmente o nitrogênio (DIC) ou o hidrogênio ou hélio (DCT).

2.11 Simuladores de processo e faixas de pesquisa

Montar sistemas em escala industrial requer investimentos de grande ordem, e por vezes com tais investimentos não são obtidos os resultados esperados em termos de rentabilidade ou até na área de conhecimento e tecnologia. Em função disso, são utilizados comumente programas que “imitam” as condições reais, para que conclusões, ainda que parciais, possam ser obtidas de forma que as rotas de processo possam ser direcionadas para um objetivo factível. Tais programas são denominados de Simuladores de Processo, que têm sido utilizados no projeto e no suporte a operação de sistemas.

O maior objetivo na utilização de simuladores de processo é a obtenção das faixas de operabilidade de equipamentos, sistemas ou até unidades industriais. A partir de dados iniciais, estimados com base na utilização de parâmetros históricos, ou de operabilidade clássicos da indústria, são determinadas direções de pesquisa que, em conjunto com técnicas de pesquisa operacional, irão fornecer limites operacionais para as diversas variáveis significativas.

Os simuladores possuem parâmetros relativos a equipamentos originados em funções básicas, funções estas montadas a partir de modelos termodinâmicos. Apesar de vários modelos não corresponderem exatamente ao equipamento real, eles podem ser adaptados de modo versátil para que em conjunto com várias funções possam representar uma operação, um conjunto de operações ou ainda, sistemas complexos envolvendo balanços de massa e energia, além de reações químicas e equilíbrios de fases.

Um simulador de processo é composto basicamente por uma base de dados com parâmetros e propriedades de substâncias de interesse do pesquisador ou do profissional da área técnica, um conjunto de modelos de equipamentos, uma base de modelos termodinâmicos, e regras de convergência de funções e cálculo de sistemas de equações lineares e não lineares que perfazem a modelagem das unidades operacionais como um todo.

2.12 Modelagem e análise do processo

A modelagem de equipamentos, passo final deste trabalho, consistirá na tradução das conclusões verificadas a partir da intersecção dos resultados obtidos na simulação dos processos e na parte experimental.

O processo se verificará em várias etapas. Destacamos as principais:

- Equilíbrio de fases
- Balanço de massa
- Balanço de energia
- Otimização energética

Com base na evolução destas quatro etapas, serão comparados os vários arranjos de equipamentos-base, que irão constituir a unidade protótipo idealizada.

2.12.1 Etapa I – Equilíbrio de fases

Trata-se da parte inicial do processo de seleção, onde serão verificadas pressões, temperaturas e relações de vazão entre o gás circulado e o absorvente/adsorvente, procurando estabelecer pontos ótimos de operação em função de uma melhor relação de equilíbrio.

2.12.2 Etapa II – Balanço de massa

Nesta segunda etapa são verificadas as recuperações das frações-chave nos processos de absorção ou adsorção, de forma que a consistência global do levantamento de dados venha a ser consolidada.

2.12.3 Etapa III – Balanço de energia

Nesta etapa procura-se levantar todos os fluxos energéticos, tanto na forma de calor, como de trabalho, que serão necessários para que cada processo ocorra no seu ponto ótimo, conforme resultados obtidos na etapa I.

2.12.4 Etapa IV – Otimização energética

Nesta fase final é avaliada a interdependência dos equipamentos tanto no sentido direto do processo como no sentido inverso ou ainda, da(s) etapa(s) de regeneração, de forma

que seja feita um balanço energético, conseguindo-se a maximização do resultado final, já considerada a etapa crucial inicial de equilíbrio de fases.

Capítulo 3

Estado da Arte

3 Estado da Arte

Os processos de separação de hidrocarbonetos baseiam-se, principalmente, em fenômenos de superfície (processos adsorptivos) e transferência de massa (processos absorptivos). Estes processos irão conferir uma qualidade ao gás em termos de Índice de Metano que irá melhorar o rendimento de motores baseados no Ciclo Otto, assim sendo enfocamos dois aspectos no desenvolvimento de pesquisas : equilíbrio de fases - base para processos absorptivos/adsorptivos e meios para processos adsorptivos.

3.1 Equilíbrio de fases

Na década de 40, Reamer et. al. (1942) estudaram a respeito do equilíbrio de hidrocarbonetos, realizado já no intuito de evidenciar a previsibilidade dos processos de separação de parafinas, baseados em transferência de massa. Os dados do estudo – Equilíbrio em sistemas Metano-Decano – eram obtidos através de trabalho exaustivo no laboratório.

Já em 1964, Kohn e Bradish determinavam curvas de equilíbrio para o sistema Metano-n-Octano, incluindo temperaturas criogênicas, isto é, da ordem de até -150°C , determinando constantes críticas, propriedades termodinâmicas, além de constatar a veracidade da Lei de Henry para este sistema nas baixas pressões.

Dois anos mais tarde, em 1966, Poston e McKetta ampliavam os estudos na área de equilíbrio, incluindo o sistema Metano-n-Hexano no rol de pesquisas num range ainda criogênico com temperaturas da ordem de -110°C . Numa outra frente de pesquisa, Chueh e Prausnitz (1967) estabeleciam, na mesma época, curvas de líquido vapor a partir da equação de Redlich-Kwong, parâmetros de equilíbrio para diversos sistemas binários com hidrocarbonetos do Metano até o n-Octano, estabelecendo regras de mistura compatíveis com o comportamento real destes sistemas.

Na década de 70, **Elliot, Chen, Chappellear e Kobayashi** (1974) realizaram novo trabalho, utilizando o aparato mostrado na Figura 3.1 e estabeleceram, com isso, parâmetros de equilíbrio para o sistema Metano-n-Butano. Em 1979, Lin et. al. obtiveram constantes de equilíbrio para sistemas binários entre o metano e o n-decano para altas temperaturas.

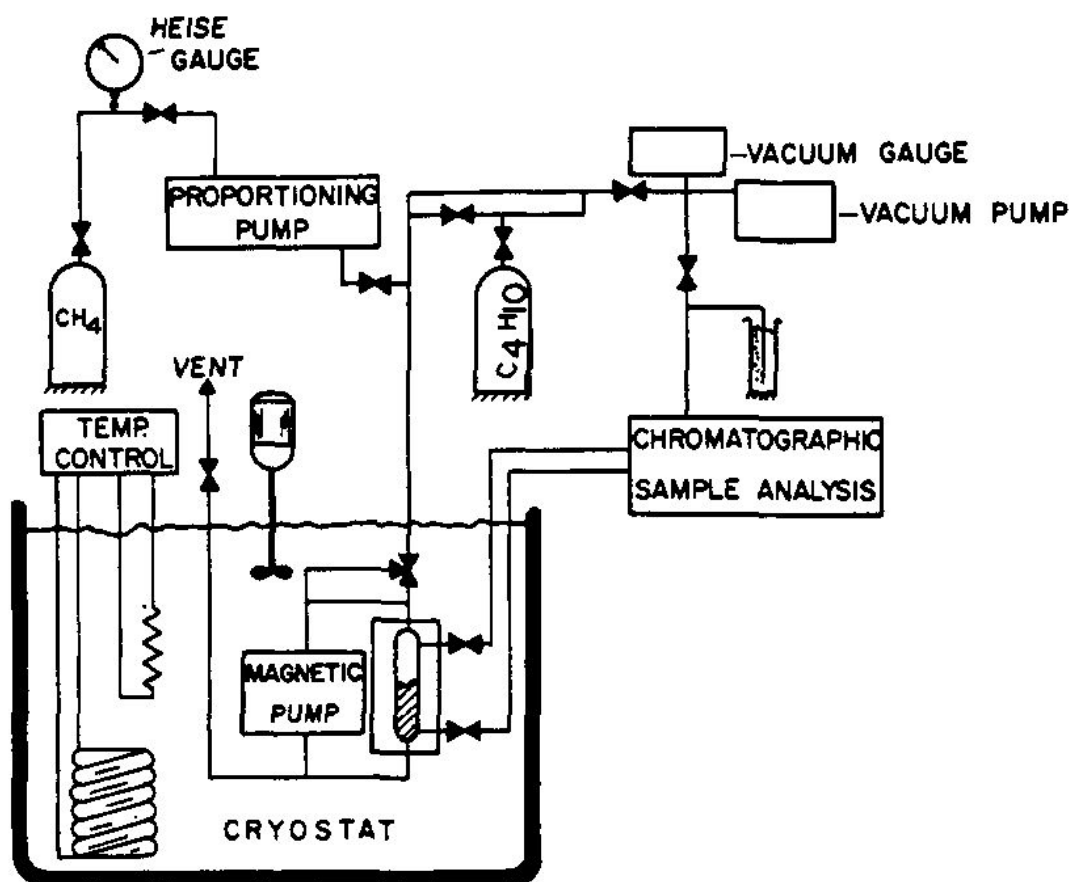


Figura 3.1– Aparato estático para determinação de dados de equilíbrio
Fonte: POSTON e MEKETTA,1972.

Em 1995, Kordas et. al. estabeleceram novas correlações para coeficientes de interação entre alcanos, enquanto Flöter, Loos e Arons (1997) expandiam as curvas de equilíbrio para sistemas binários com diferença de número de carbonos superior a 20.

Nos anos seguintes, intensificaram-se as pesquisas, o que acabou por ampliar os processos de separação e as curvas de equilíbrio dos alcanos em sistemas binários com álcoois (MATHYS, HEINZELMANN & WITHOLT, 1997) e multiparafinas (DARIDON, XANS & MONTEL, 1996), bem como alcanos pesados (MEULBROEK, CATHLES III & WHELAN, 1998).

Estudos de equilíbrio adicionais eram desenvolvidos por Fenghour, Trusler e Wakeham (1999), e também foram obtidos parâmetros para sistemas ternários alcanos-álcoois (GÓRAL, ORACZ & WARYCHA, 2000).

Estudos desenvolvidos a partir de diagramas de fase ternários e quaternários determinaram dados de equilíbrio para alcanos até o n-hexadecano por Fenghour, Trusler e Wakeham (2001). Ao longo do ano seguinte, Browarzik (2004) introduziu termodinâmica, ainda para obtenção de coeficientes de atividade em misturas n-alcanos/n-alcanóis; Touriño et. al. (2002) estudaram comportamento de fases do ternário acetona/metanol/n-alcanos(C9-C12). Hohm e Zarkova (2004), ampliavam pesquisas, com o intuito de determinar parâmetros para a equação de Lennard-Jones para alcanos do C1 ao C5 e suas misturas binárias, incluindo ainda o cloro.

No último biênio, 2004-2005, Kozłowska, Letcher e Domanska (2004) realizaram trabalhos tecnológicos na área de equilíbrio entre alcanos acima do C5; Voutsas et. al. (2006) realizaram estudos de comparação, enfoque simplicidade versus complexidade, usando equações de estado para modelagem em sistemas com alcanos; Cismondi, Brignole & Mollerup (2005) efetuaram uma revisão paramétrica das equações SR e PR usando um terceiro parâmetro, finalmente ressaltamos estudos utilizando hidratos para efeito de separação de alcanos que foram levados a cabo por Zhang et. al. (2005).

3.2 Processos adsortivos

Os processos adsortivos começaram a ser estudados a partir da década de 90, onde estudos com peneiras e membranas começaram a ter um enfoque tecnológico na separação de parafinas.

Em 1994, Huang, Liapis, Xu, Crosser e Johnson realizaram estudos de separação propano-propileno com peneiras moleculares 13X.

Em 1996, Giona e Giustiniani desenvolveram estudos de processos adsortivos em estruturas fractais, tornando disponível uma modelagem que incluía este tipo de estrutura na gama dos processos de separação industriais existentes. Dessa forma, enquanto Kapteijn, Bakker, Zheng, Poppe e Moulijn (1995) desenvolviam estudos incluindo processos de separação por membranas a base de silicato e utilizavam equações generalizadas de Maxwell-Stephan (GMS), Vroon et. al. (1996) estudavam otimizações nos processos de fabricação para membranas MFI a partir de parâmetros de transporte. Um processo combinado membrana-absorção foi estudado por Pettersen et.al. (1996) com o objetivo de desenvolver critérios para projetos de sistemas híbridos.

Estudos de adsorção, evidenciando processos termodinâmicos diferenciados em membranas MFI como função do peso molecular do alcano (BURGGRAAF et. al., 1998). Estudos na área de membranas foram desenvolvidos por Vos, Maier e Verweij (1999).

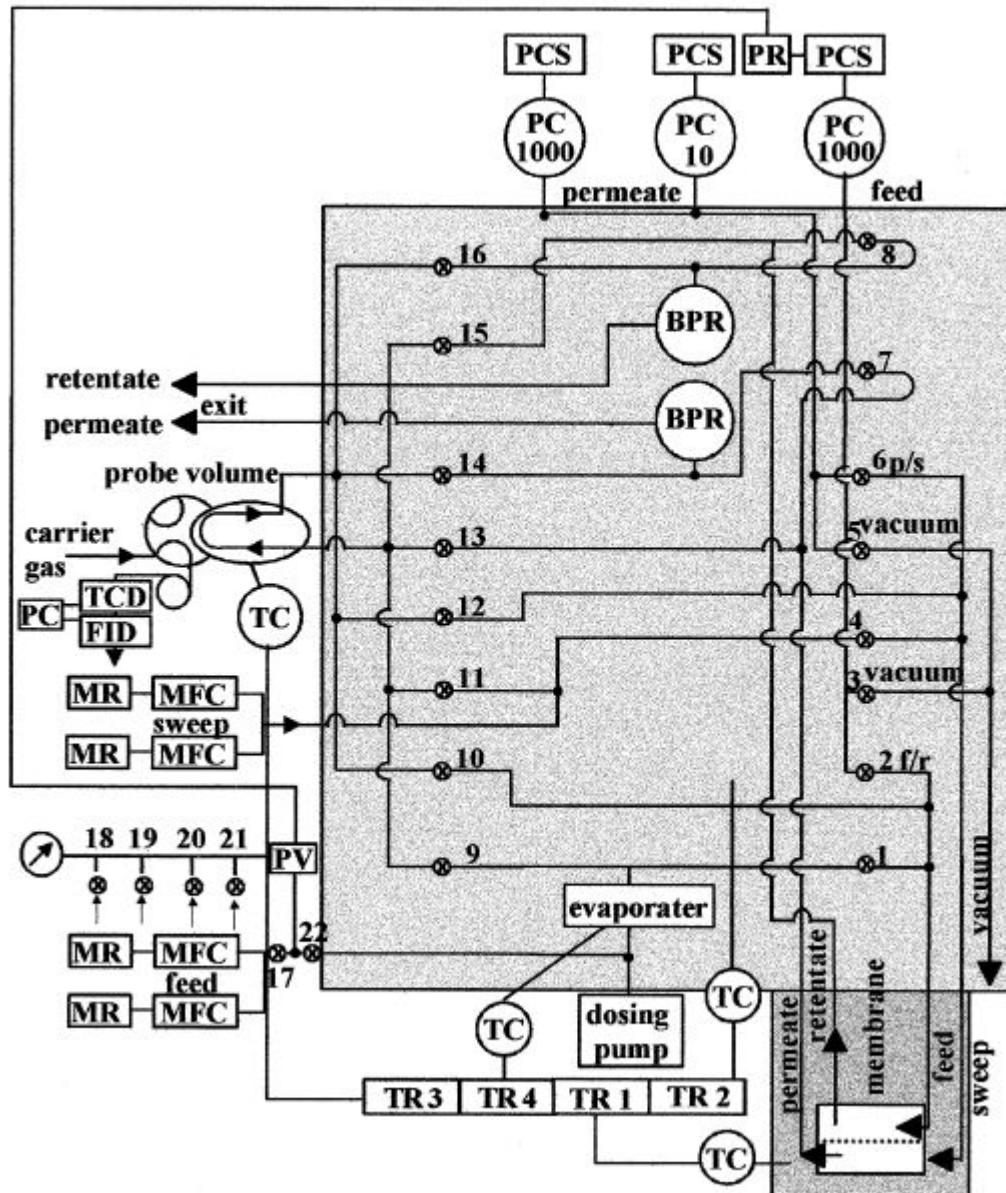


Figura 3.2 – Processo de separação utilizando membranas.
Fonte: SOUFYANI et alli, 2001.

Já no século XXI, estudos de separação de alcanos com membranas PEBA – polyether block amides – (CEN, STAUDT-BICKEL & LICHTENTHALER, 2002); com membranas sílica-silicone (SOUFYANI et. al., 2001) e membranas MFI, melhor visualizados na Figura 3.2 (NOACK et. al., 2002). Zhu, Kapteijn e Moulijn (2003) realizaram estudos de permeação em membranas MFI, desenvolvendo modelo para representar a permeação do n-hexano a

partir das equações GMS (generalized Maxwell-Stephan) e da teoria IAS (ideal absorbed solution).

No ano de 2003, estudos de separação através de membranas foram desenvolvidos, por Krishna e Baur (2004) – solução analítica equações MS; Smit e Krishna (2003) estabeleceram uma sistemática para projeto de processos com base em equações MS e Kim et. al. (2004) estudaram a separação de alcanos e alcenos através de membranas de acetato de celulose.

Kozłowska, Letcher e Domanska (2004) realizaram trabalho com separação alcanos-álcoois na área de adsorção; Economou et.al. (2004) determinaram correlações para a termodinâmica e transporte na separação de alcanos por membranas poliméricas, finalmente estudos na seletividade de separação para o C5 e C6 por membranas foram estimados por Arruebo, Falconer e Noble (2006).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentadas as diversas rotas possíveis para o processo em estudo, ao final é realizada uma análise qualitativa baseada na árvore de decisões com o objetivo de selecionar qual ou quais os processos serão estudados de forma mais detalhada.

4.1 Descritivo operacional do processo base modelado

Primeiramente, os vasos por onde o gás fluirá são carregados com a substância adsorvente. O gás é, então, injetado no circuito obedecendo-se a uma pressão, temperatura e vazão pré-determinadas. Após transferir massa para a substância adsorvente ou ter frações retidas na superfície adsorvente, o gás efluente é então direcionado para o sistema consumidor.

Haverá uma análise baseada em incrementos de pressão, temperatura, quantidade de adsorvente, e tipo de adsorvente/adsorvente que irão determinar o processo mais indicado em função das peculiaridades de cada mistura, a partir de condições iniciais.

Foram estabelecidos 4 processos base, PRP-01, PRP-02, PRP-03 e PRP-04, conforme mostrado a seguir.

4.2 Processo PRP-01 - Resfriamento

4.2.1 Descrição geral

O processo de resfriamento é composto por uma etapa preliminar onde é realizada a caracterização do gás, em seguida procede-se a expansão através de uma válvula redutora de pressão, donde ocorre uma queda de pressão associada a uma queda de temperatura. Através de vasos separadores e de uma combinação de trocas de calor é finalmente obtido o gás efluente. (Figura 4.1)

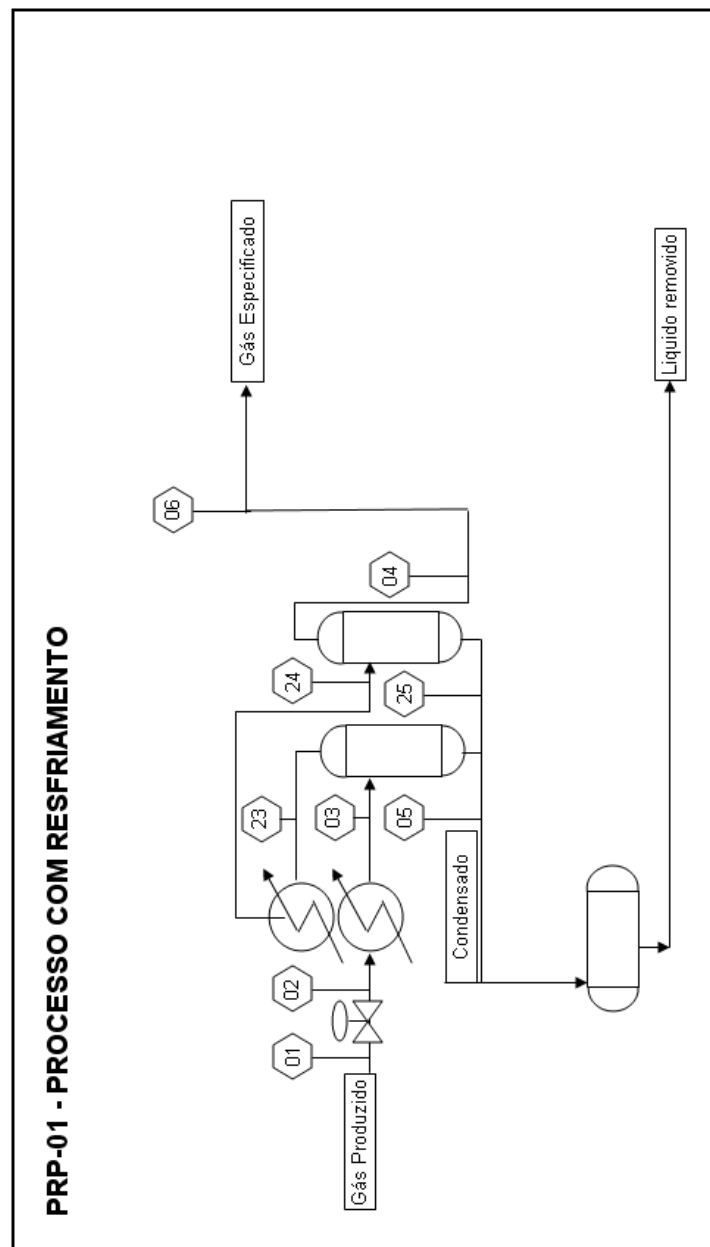


Figura 4.1 – Processo de separação de pesados utilizando resfriamento simples.

4.2.2 Caracterização do gás

Trata-se da conversão dos dados analíticos em dados de processo, onde o gás em base seca é reconstituído no teor de água com saturação de 100%, de forma que assuma a condição

“in natura” em sua produção (Figura 4.2). Durante a análise cromatográfica são colocados filtros com o objetivo de remover H_2S e H_2O que seriam danosos às colunas de partição, em especial as capilares.

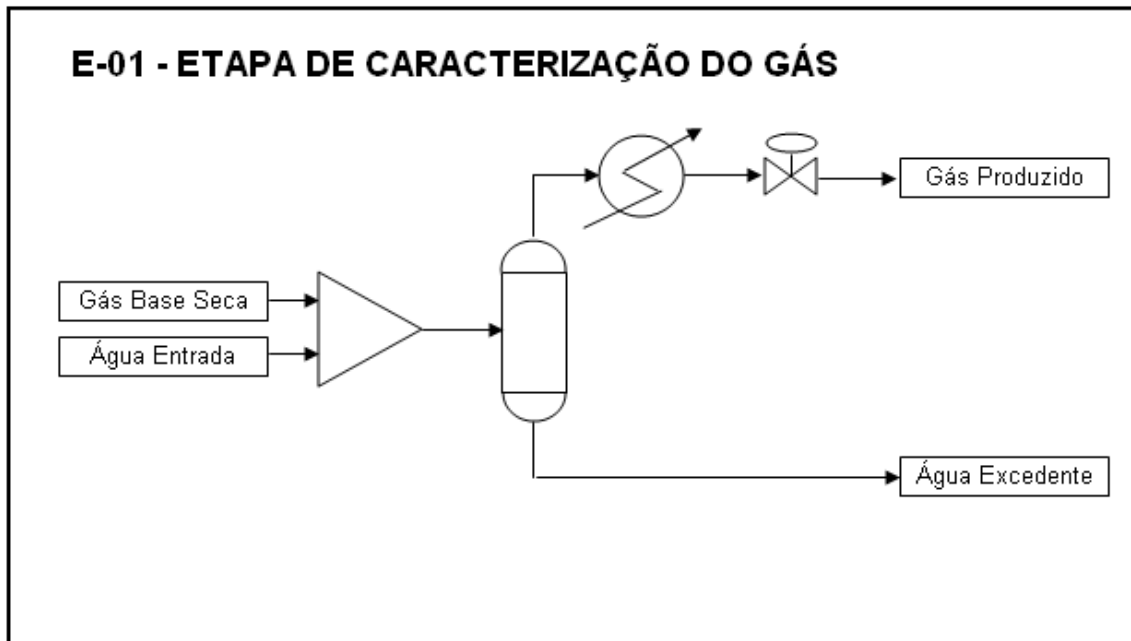


Figura 4.2– Caracterização do Gás Natural – Saída do poço produtor – PRP-02

4.2.3 Etapa de expansão e separação – Joule-Thompson

Nesta parte do processo (Figura 4.3) ocorre uma expansão numa válvula, e o denominado efeito Joule-Thompson promove uma redução de temperatura, embora mantendo a entalpia constante, ou seja, a redução de nível energético não ocorre, pois há uma compensação na temperatura (redução) de modo a compensar a redução de pressão. Isto é desejável, pois que o processo de separação de pesados passa por retenção destes componentes na fase líquida, o que é facilitado pela redução de temperatura.

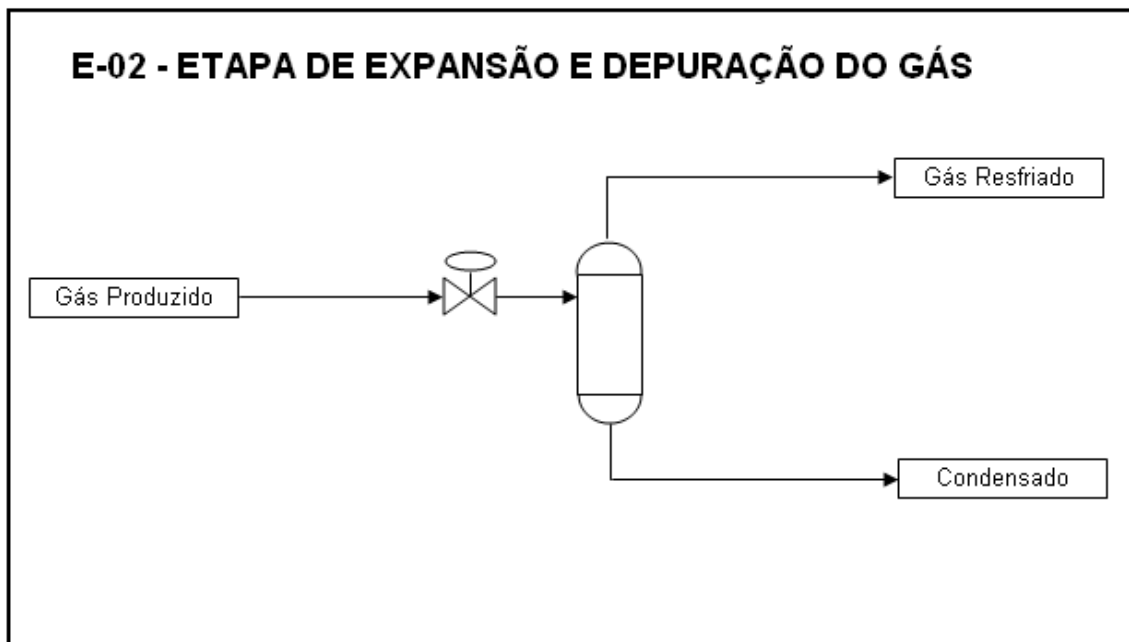


Figura 4.3– Etapa de expansão e depuração do gás – Joule-Thompson – PRP-02

4.3 Processo PRP-02 – Absorção

4.3.1 Descrição geral

Neste processo (Figura 4.4), a exemplo do que é verificado no processo PRP-01, ocorre uma etapa preliminar (ver 4.2.2) onde é realizada a caracterização do gás, em seguida procede-se a expansão (ver 4.2.3) através de uma válvula redutora de pressão, donde ocorre uma queda de pressão associada a uma queda de temperatura, etapas já descritas no processo anterior. Uma nova etapa é introduzida – trata-se da instalação de um vaso com absorvente, onde o gás irá trocar massa deixando retidos os pesados.

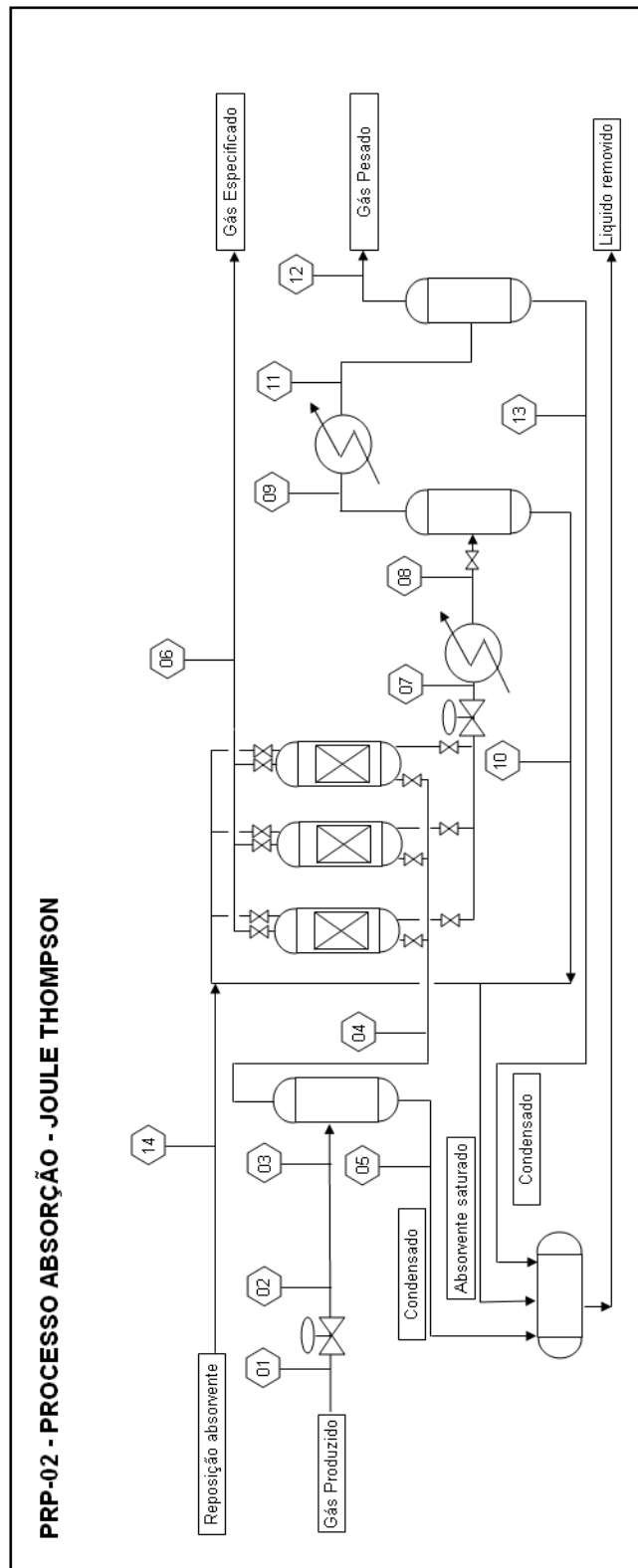


Figura 4.4 – PRP-02 - Processo de separação de pesados utilizando absorção combinado com resfriamento simples.

4.3.2 Etapa de Absorção

É introduzido no processo um elemento de separação (Figura 4.5) - o absorvente - o qual promoverá de modo mais efetivo a retenção dos pesados, em fase diversa da do gás, o qual se deseja especificar.

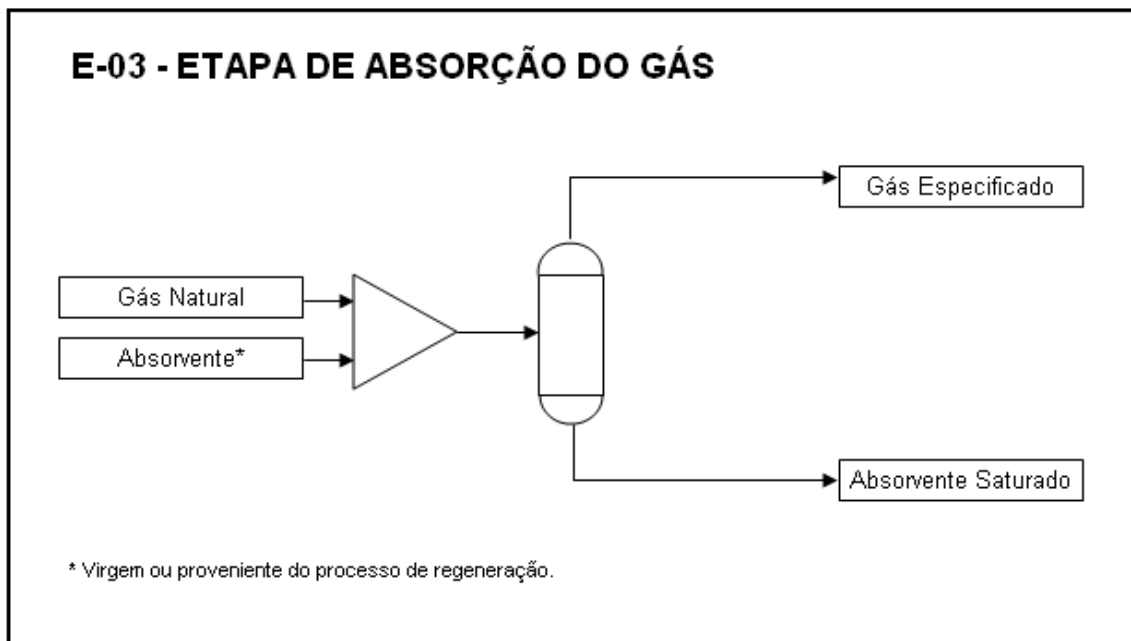


Figura 4.5– Processo de absorção – remoção de pesados do gás natural– PRP-02

4.3.3 Etapa de regeneração

O produto usado como absorvente é encaminhado para um processo de separação (Figura 4.6), donde os pesados são liberados deixando-o em condições de realizar novo processo de absorção. O esgotamento é realizado através de uma combinação de redução de pressão e aumento de temperatura por trocas térmicas.

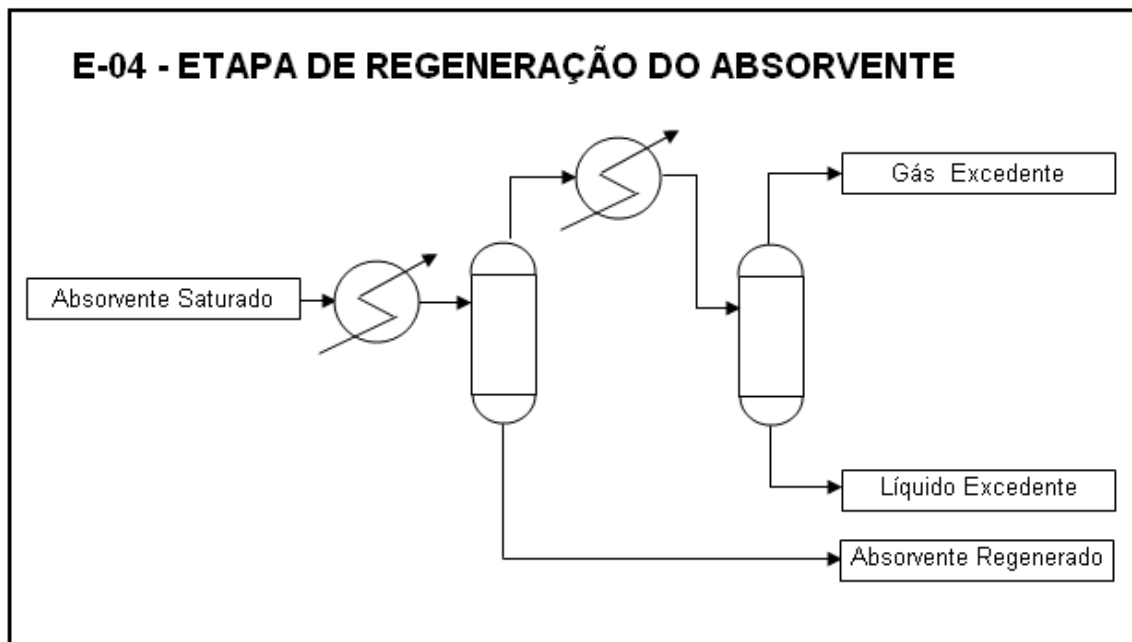


Figura 4.6– Processo de regeneração – remoção de leves do absorvente – PRP-02

4.4 Processo PRP-03 – Absorção após troca térmica refrigerada

Podemos verificar na Figura 4.8 a variação do processo PRP-03 (Figura 4.7) em relação ao PRP-02, onde é, agora realizada, uma otimização energética com o objetivo de provocar uma redução maior de temperatura nos pontos de processo 02 – a montante da válvula e, 03 a jusante da válvula.

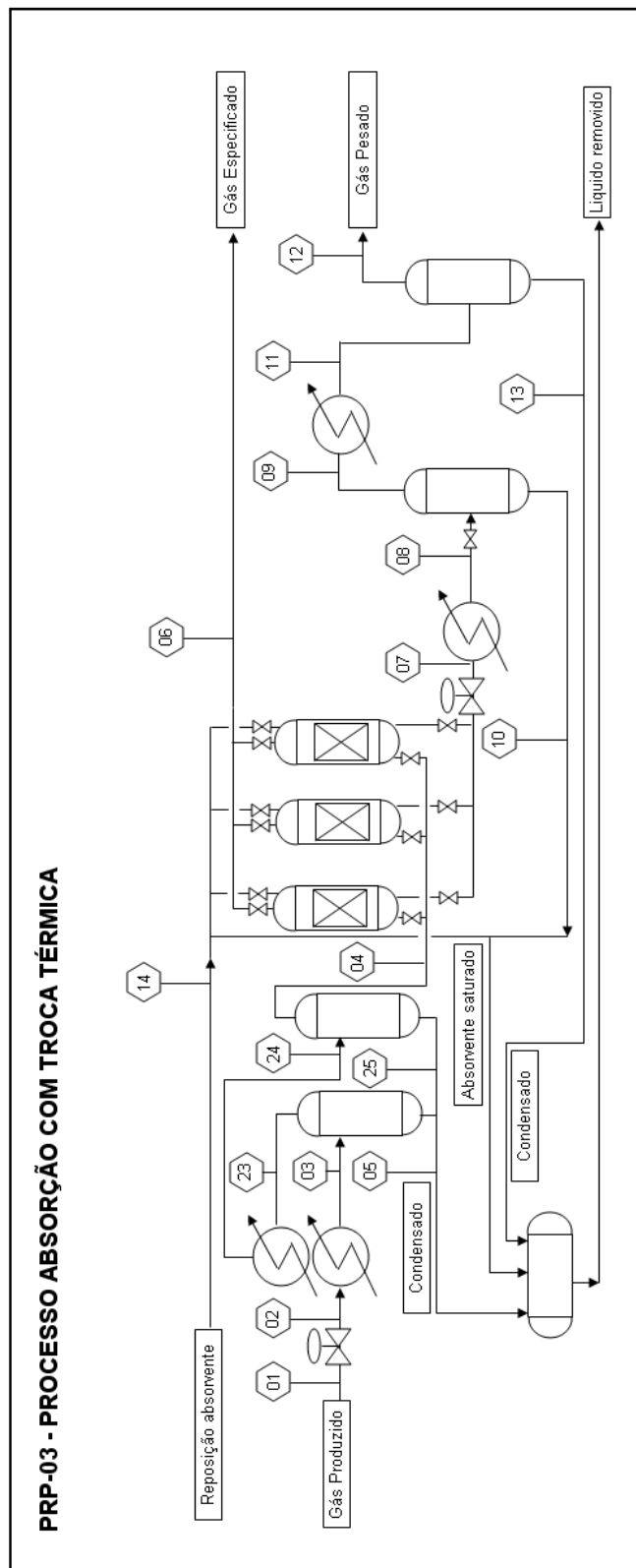


Figura 4.7 – PRP-03 - Processo de separação de pesados utilizando absorção combinado com troca térmica.

Trata-se de uma conjugação dos processos PRP-01 e PRP-02, e possui o seguinte seqüencial de etapas :

- caracterização do gás (4.2.2)
- expansão e separação (JT) (4.2.3)
- resfriamento adicional (4.4.1)
- absorção (4.3.2)
- regeneração (4.3.3)

4.4.1 Etapa de Resfriamento Adicional

Há um trocador de calor, onde há um resfriamento adicional com reaproveitamento de energia que é utilizada para reduzir a temperatura do gás de entrada.

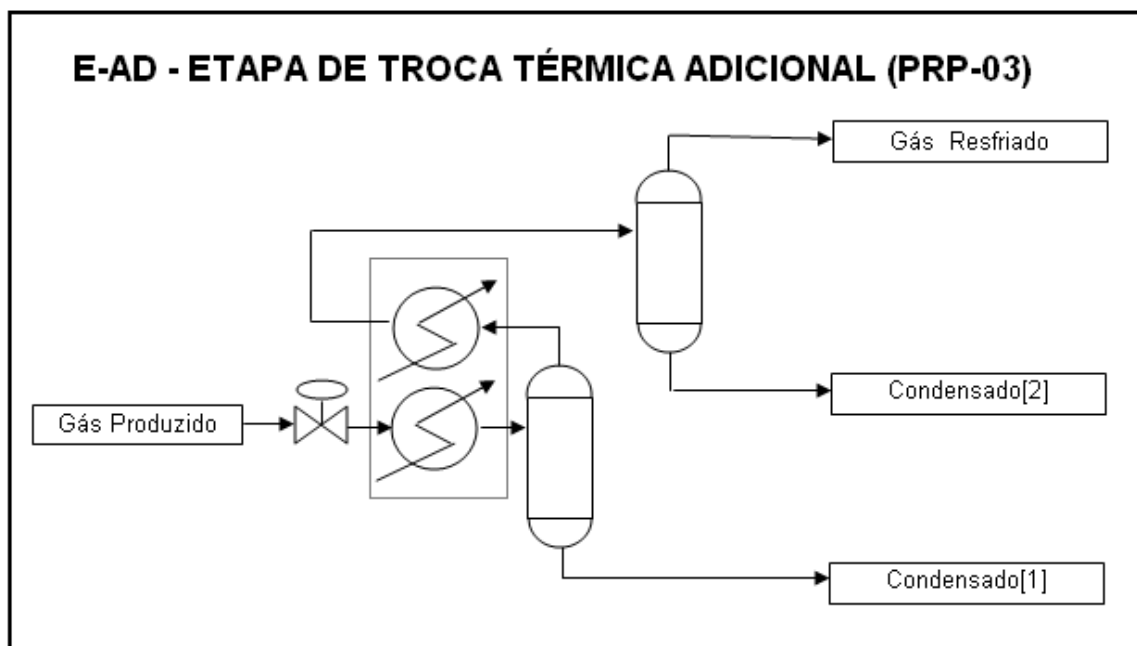


Figura 4.8 – Resfriamento Joule Thompson conjugado com troca térmica – PRP-03

4.5 Processo PRP-04 – Processo Adsorativo.

Trata-se do último processo proposto (Figura 4.9). Como no processo PRP-01, ocorre uma etapa preliminar (ver 4.2.2) onde é realizada a caracterização do gás, em seguida procede-se a expansão (ver 4.2.3) através de uma válvula redutora de pressão, donde ocorre uma queda de pressão associada a uma queda de temperatura, em seguida o gás troca calor com o efluente de regeneração com a finalidade de reter os pesados oriundos desta etapa. O fluxo é direcionado para o leito adsorvente e o gás é então especificado. Parte do gás especificado é aquecido e passa pelo leito que estará na fase de regeneração. O gás, agora enriquecido pelos pesados desorvidos do leito, é resfriado pelo gás de entrada e é conduzido a um vaso separador final. O líquido é retido e será direcionado para o vaso acumulador de líquidos (remoção) enquanto que o gás residual especificado será consumido na geração de força motriz e no sistema de aquecimento para o gás de regeneração.

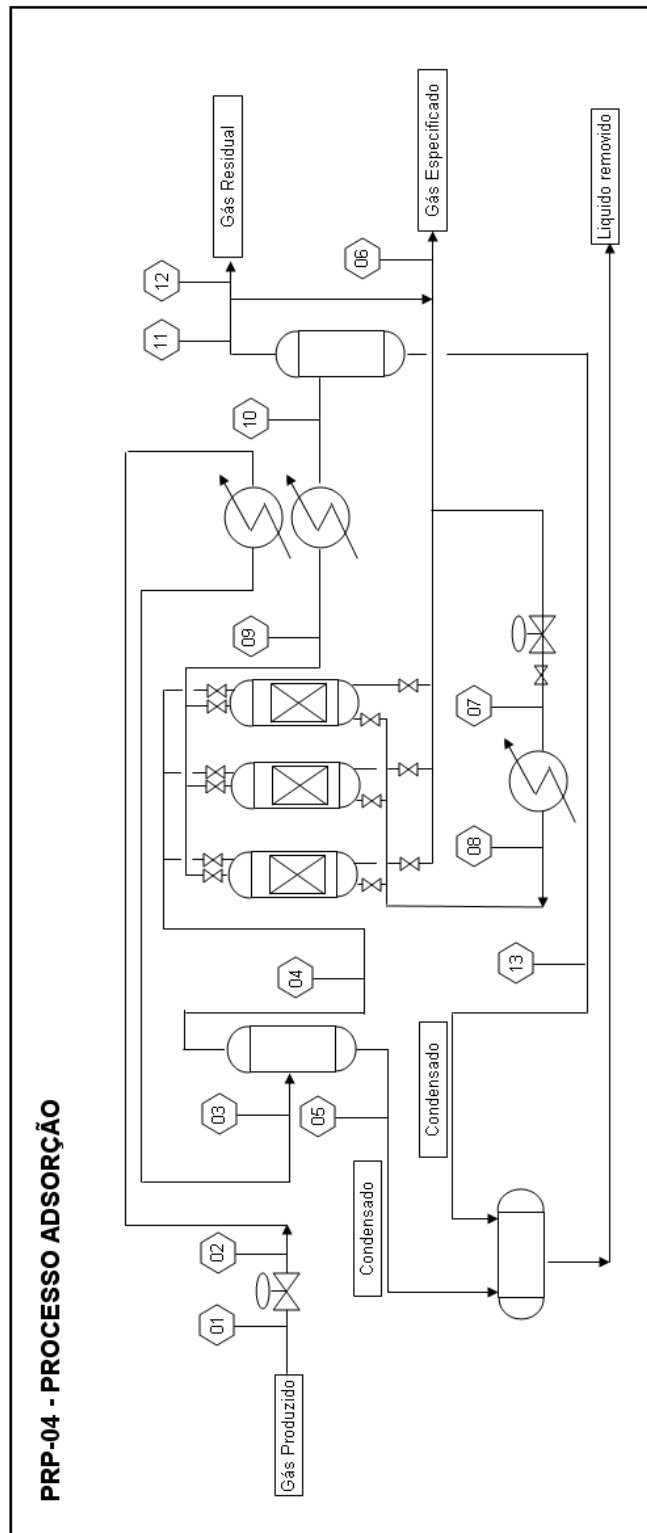


Figura 4.9 – PRP-04 - Processo de separação de pesados utilizando adsorção

4.6 A seleção do processo

Por tratar-se de um projeto de processos usaremos a técnica da árvore de estados para selecionar a progressão das atividades neste trabalho.

O principal foco desta análise é priorizar o estudo de processos que possibilitem uma maior chance de obter os resultados requeridos tanto no processo direto – especificação do gás – como no processo inverso, regeneração ou descarte, procurando-se evitar este último.

Em função da complexidade mostrada nos itens 4.1 a 4.5, verifica-se que os processos adsorptivos possuem uma quantidade menor de equipamentos em relação aos processos adsorptivos, redundando num custo mais baixo de investimento. Um segundo aspecto diz respeito ao veículo da separação – peneira, membrana, carvão ativado – que são tecnologias proprietárias, e por isto mesmo com um custo significativo de reposição. No caso dos processos adsorptivos, sub-produtos do processo principal poderão ser utilizados como veículo de separação. Um último aspecto trata do processo inverso – regeneração. A regeneração de processos adsorptivos passam por processos inversos que apresentam algumas desvantagens em relação a sistemática inversa para processos adsorptivos. A regeneração por Troca Térmica (Thermal Swing) envolve uma grande quantidade de calor trocada e equipamentos complexos com investimento adicional, os processos de Redução de Pressão (Pressure Swing) implicam na necessidade de vácuo, e o esgotamento por vapor d'água também infere a existência de infra-estrutura para a produção de vapor com sólido zero e na pressão e temperaturas adequadas. Em resumo, Ruthven (1984) ressalta que apenas processos específicos, onde a destilação não oferece condições para uma pureza desejada, ou em processos que envolvam uma larga escala onde o valor comercial do refinado (recuperado) compense os custos envolvidos, serão aplicáveis de modo competitivo os processos adsorptivos.

Após terem sido atribuídos pontos de 1 (pior) até 5 (melhor) para seis quesitos a serem considerados no projeto de processo de um equipamento compacto para a remoção de hidrocarbonetos pesados com a finalidade de ajustar o Índice de Metano, foram selecionados os processos adsorptivos – Figura 4.10.

		IEQ	IIN	CPR	COP	CFR	Total	
PRF	1 JOULE-THOMPSON	1	5	1	4	5	16	(*)
	2 EXPANSOR	1	5	1	1	5	13	
PAB	3 ABSORÇÃO COM ALCANOS	3	5	4	3	3	18	(*)
	4 ABSORÇÃO COM OUTRA FUNÇÃO	3	5	4	3	3	18	(*)
PAD	5 PENEIRAS MOLECULARES	1	2	1	2	2	8	
	6 MEMBRANAS	3	2	3	5	2	15	
	7 CARVÃO ATIVADO	3	2	3	3	2	13	
	8 PENEIRA MOLECULAR DE CARBONO	1	2	1	2	2	8	

PRF : Processos de Resfriamento PAB : Processos Absortivos PAD : Processos Adsorptivos

IEQ: Investimento em equipamentos, IIN: Investimento em Insumos, CPR: Custo do Processo Direto, CFR: Custo da fase de regeneração, COP: Complexidade Operacional do Processo.

1 - Maior custo, maior complexidade. 5- Menor custo, menor complexidade.

(*) MAIOR ESCORE INDICOU OS SELECIONADOS PARA A FASE DE SIMULAÇÕES/COMPARAÇÃO

Figura 4.10 – Quadro para seleção do processo de separação de pesados

O processo adsorptivo por meio de membranas possui uma boa competitividade em relação aos selecionados, entretanto a incerteza quanto a geração de um equipamento compacto com vistas ao objetivo deste trabalho, bem como a dificuldade em destinar o gás não especificado efluente do processo foram determinantes em sua rejeição para o atual estudo.

4.7 Simulações realizadas

Após terem sido realizadas simulações preliminares com os simuladores HYSYM, PETROX, HYSYS e UNISIM, este último foi selecionado em função de ter sido disponibilizada a versão mais atual.

O UNISIM é um simulador de processos desenvolvido pela empresa Honeywell e conta com uma série de funções implementadas para a simulação de equipamentos, caracterização de compostos, cálculos de equilíbrio e balanço energético, de forma que todos os equipamentos necessários às etapas de modelagem e análise de processos foram realizadas com base nas rotinas implementadas nesse simulador.

Apesar de compatível com as necessidades de modelagem para processos industriais e numa versão atual, o UNISIM apresenta ainda um número reduzido de modelos. Modelos baseados em pesquisas mais atuais, como o SAFT, e com ajustes mais representativos com os dados experimentais não foram utilizados no presente trabalho.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas simulações realizadas com os simuladores UNISIM e HYD-II, desde uma etapa inicial de ajuste de aderência com base em dados reais, até às simulações do sistema estudado.

5.1 Atividades preliminares

5.1.1 Seleção dos modelos para o cálculo de equilíbrio

Foi realizada uma seleção prévia de ajuste de modelos termodinâmicos aos dados experimentais. Foram verificadas as aderências de alcanos com outros alcanos e compostos apolares – ésteres, álcoois e ácidos carboxílicos com o objetivo de selecionar o modelo termodinâmico mais adequado aos processos, objeto desta dissertação. O processo modelado possui uma etapa inicial contemplada apenas por alcanos com faixa de pressão entre 4 kgf/cm²_a (395,5 kPa) e 41 kgf/cm²_a (4,02 MPa) e de temperaturas entre -5 °C (268,15 K) e 40 °C (313,15 K). A segunda parte do processo, onde ocorrem os processos de absorção, as pressões situam-se na faixa de 1,2 kgf/cm²_a (120,9 kPa) a 4 kgf/cm²_a. (395,5 kPa) e temperaturas entre 10 °C (283,15 K) e 100 °C (373,15 K).

Em um primeiro instante foram verificadas correlações baseadas em Equações de Estado. Em um segundo momento, apesar das dificuldades inerentes às simulações para componentes em condições supercríticas, foram analisados modelos com base em composição local, em função do sistema operar com baixas pressões e coexistirem componentes apolares e polares.

5.1.1.1 – Aderência alcanos-alcanos

Foram realizados testes de aderência com os seguintes modelos disponíveis no UNISIM :

A- Peng- Robinson (PR)

B- Peng-Robinson-Two (PRT)

C- Peng-Robinson Striejek-Vera (PRSV)

D-SRK

E- UNIFAC

Na Tabela 5.1 são apresentados os dados experimentais tomados como base para o teste de aderência para as modelos citados.

Tabela 5.1 – Dados experimentais de ELV para o sistema [(x₁)Metano + (x₂)N-butano + (x₃)N-Heptano + (1-x₁- x₂ - x₃) Hexadecano]

Pontos	x₁	x₂	x₃	T(K)	P(MPa)
1	0,1210	0,1632	0,5791	372,48	3,606
2	0,1717	0,1537	0,5457	356,72	4,871
3	0,2186	0,1450	0,5148	340,89	6,100

Fonte: Fenghour et alii, 2001.

Os dados foram correlacionados de forma a se obter a comparação do ELV na pressão de bolha a partir das composições e dados de equilíbrio experimentais disponíveis, e são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha o sistema [(x₁)Metano + (x₂)N-butano + (x₃)N-Heptano + (1-x₁- x₂ - x₃) Hexadecano]

Pontos	PR	PRT	PRSV	SRK	UNIFAC
1	-1,19	6,79	-2,88	-2,16	-4,38
2	-1,13	6,75	-2,42	-1,81	-4,35
3	-3,02	4,39	-3,66	-3,36	-6,10
Média	-1,78	5,98	-2,99	-2,44	-4,94

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Com base nos testes de aderência expressos na Tabela 5.2, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo Peng-Robinson, e que os ajustes de desvios para sistemas não ideais (PR-TWU, PRSV) apresentam valores inferiores à correlação base. Tanto SRK como o modelo baseado em contribuição de grupos – UNIFAC - não se mostraram tão aderentes quanto os anteriores. Entretanto, para a expectativa de erros inferiores a 10% admissíveis num projeto de processo, podemos dizer que não há uma diferença significativa de representatividade.

5.1.1.2 – Aderência alcanos-ésteres

Os testes de aderência para a função éster também levaram em consideração os modelos disponíveis no UNISIM :

A- Peng-Robinson-Two (PRT)

B- SRK-Two (SRKT)

C- Peng-Robinson Strijek-Vera (PRSV)

D- UNIFAC

Na Tabela 5.3 são apresentados os dados experimentais tomados como base para o teste de aderência para as modelos citados em sistemas alcanos-éster.

Tabela 5.3 – Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) n-butano + (1-x) Etanoato de Etila]

Pontos	T(K)	P(MPa)	x
1	318,4	402,95	0,897
2	318,4	323,26	0,597
3	318,4	246,76	0,351
4	318,4	116,47	0,102

Fonte: Haimi et alii, 2004

Os dados foram correlacionados de forma a se obter a comparação do ELV na pressão de bolha para a temperatura disponível com as várias composições disponíveis a partir dos dados experimentais.

Tabela 5.4 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) n-butano + (1-x) Etanoato de Etila]

Pontos	PRT	SRKT	PRSV	UNIFAC
1	-2,47	-2,35	-2,32	-0,29
2	-15,46	-15,21	-15,55	-0,82
3	-28,43	-28,07	-28,72	-1,40
4	-36,02	-35,74	-36,19	-4,44
Média	-20,60	-20,34	-20,70	-1,74

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Com base nos testes de aderência expressos na tabela 5.4, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo UNIFAC, e que os demais modelos apresentam desvios similares. Entretanto para a expectativa de erros inferiores a 10% admissíveis num projeto de processo, podemos dizer que não há uma diferença significativa de representatividade.

5.1.1.3 – Aderência Alcanos-Álcoois

Os testes de aderência para o equilíbrio de fases entre as funções Álcool e Hidrocarbonetos-Alcanos foram realizados com os três sistemas: 1-Butanol-Butano, 1-Octanol-n-Heptano e Octanol-n-Decano.

Para o sistema 1-Butanol/Butano foi analisado o intervalo de pressões entre 491MPa e 598 MPa para temperaturas de equilíbrio em torno de 333 K.

Tabela 5.5 – Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) n-butano + (1-x)1-Butanol]

Pontos	T(K)	P(MPa)	x
1	333,22	491	0,4174
2	333,48	559	0,6072
3	333,25	598	0,8114

Fonte: Déak et al, 1995

Os modelos UNIQUAC e NRTL não possuem coeficientes implementados no simulador UNISIM, e desta forma não foram verificados. Com base nos testes de aderência expressos na tabela 5.5, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo UNIFAC, e que os demais modelos apresentam desvios similares. Foram verificados os seguintes modelos existentes no UNISIM:

- A- Peng-Robinson-Two (PRT)
- B- SRK-Two (SRKT)
- C- Peng-Robinson Strijek-Vera (PRSV)
- D- UNIFAC

Tabela 5.6 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) n-butano + (1-x)1-Butanol]

Pontos	PRT	SRKT	PRSV	UNIFAC
1	-33,67	-32,08	-32,71	-1,71
2	-23,69	-22,70	-23,04	2,67
3	-12,06	-11,64	-11,69	-0,95
Média	-23,14	-22,14	-22,48	0,00

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Para o sistema heptano/octanol foi analisado o intervalo de pressões entre 2,06 kPa e 101,32 kPa para temperaturas de equilíbrio entre 293 K e 409 K.

Tabela 5.7 - Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) heptano + (1-x)1-1-Octanol]

Pontos	T(K)	P(kPa)	x1-m
1	293,15	4,34	0,7116
2	293,15	4,63	0,9968
3	333,48	11,72	0,8360
4	333,25	12,19	0,9650
5	408,21	101,32	0,2000

Fonte: Góral et al, 2002

Os modelos UNIQUAC e NRTL não possuem coeficientes implementados no simulador UNISIM, e desta forma não foram verificados. Com base nos testes de aderência expressos na Tabela 5.7, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo UNIFAC, e que os demais modelos apresentam desvios similares. Foram verificados os seguintes modelos existentes no UNISIM:

A- Peng-Robinson-Two (PRT)

B- Peng-Robinson Strijek-Vera (PRSV)

C- UNIFAC

Tabela 5.8 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) heptano + (1-x)1-1-Octanol]

Pontos	PRT	PRSV	UNIFAC
1	-18,92	-21,20	-1,50
2	1,21	-2,12	1,32
3	-11,26	-13,05	-3,58
4	-2,87	-5,00	-2,13
5	-32,72	-30,82	4,82
Média	-12,91	-14,44	-0,21

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Para o sistema Decano/octanol foi analisado o intervalo de pressões entre 2,06 kPa e 101,32 kPa para temperaturas de equilíbrio entre 293 K e 409 K.

Tabela 5.9 - Dados experimentais de ELV para do sistema [(x) 1-Octanol + (1-x)Decano]

Pontos	T(K)	P(kPa)	x1-m
1	393,15	13,23	0,181
2	393,15	20,46	0,919
3	413,15	33,56	0,354
4	413,15	39,85	0,883
5	446,05	101,32	0,800

Fonte: Góral et al, 2002

Tabela 5.10 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) 1-Octanol + (1-x)Decano]

Pontos	PRT	PRSV	UNIFAC
1	-24,45	-22,90	2,87
2	-6,89	-6,35	1,03
3	-23,99	-21,99	3,64
4	-8,91	-7,83	1,86
5	-11,51	-9,58	4,03
Média	-15,15	-13,73	2,69

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Os modelos UNIQAC e NRTL não possuem coeficientes implementados no simulador UNISIM, e desta forma não foram verificados. Com base nos testes de aderência expressos na Tabela 5.9, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo UNIFAC, e

que os demais modelos apresentam desvios similares. Foram verificados os seguintes modelos existentes no UNISIM:

- A- Peng-Robinson-Two (PRT)
- B- Peng-Robinson Strijek-Vera (PRSV)
- C- UNIFAC

5.1.1.4 – Aderência Alcanos-Ácidos Carboxílicos

Os testes de aderência para o equilíbrio de fases entre as funções Ácido Carboxílico e Hidrocarbonetos- Alcanos foram realizados com os sistemas Ácido iso-butírico/Octano e Etano/Ácido Oleico.

Para o sistema ácido isobutírico/octano foi analisado o intervalo de pressões entre 2,06 kPa e 101,32 kPa para temperaturas de equilíbrio entre 293 K e 409 K.

Tabela 5.11 - Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) ácido i-butírico + (1-x)n-butano]

Pontos	T(K)	P(kPa)	x
1	398,15	101,32	0,275
2	401,15	101,32	0,595
3	408,65	101,32	0,810
4	417,40	101,32	0,905

Fonte: Pang et al, 2006

Os modelos UNIQUAC e NRTL não possuem coeficientes implementados no simulador UNISIM, e desta forma não foram verificados. Com base nos testes de aderência expressos na Tabela 5.12, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo UNIFAC, e que os demais modelos apresentam desvios similares. Foram verificados os seguintes modelos existentes no UNISIM:

- A- Peng-Robinson-Two (PRT)
- B- SRK-Two (SRKT)
- C- Peng-Robinson Strijek-Vera (PRSV)
- D- UNIFAC

Tabela 5.12 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) ácido i-butírico + (1-x)n-butano]

Pontos	PRT	SRKT	PRSV	Unifac
1	-14,93	-15,09	-13,82	-0,53
2	-24,63	-24,80	22,25	-1,03
3	-23,72	-23,88	-20,05	2,03
4	-13,32	-13,53	-8,51	7,82
Média	-19,15	-19,33	-16,16	2,07

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Para o sistema ácido etano/ácido oleico foi analisado o intervalo de pressões entre 15 atm e 39 atm para temperaturas de equilíbrio de 313,15 K.

Tabela 5.13 - Dados experimentais de ELV para o sistema [(x) etano + (1-x)ácido oleico]

Pontos	T(K)	P(MPa)	x
1	313,15	1,56	0,275
2	313,15	2,34	0,400
3	313,65	3,90	0,605

Fonte: Ferreira et al, 2003

Os modelos UNIQUAC e NRTL não possuem coeficientes implementados no simulador UNISIM, e desta forma não foram verificados. Com base nos testes de aderência expressos na Tabela 5.14, podemos concluir que o melhor ajuste ocorre no modelo UNIFAC, e que os demais modelos apresentam desvios similares. Foram verificados os seguintes modelos existentes no UNISIM:

- A- Peng-Robinson-Two (PRT)
- B- SRK-Two (SRKT)
- C- Peng-Robinson Strijek-Vera (PRSV)
- D- UNIFAC

Tabela 5.14 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha no sistema [(x) etano + (1-x)ácido oleico]

Pontos	PRT	SRKT	PRSV	Unifac
1	-16,95	-16,30	-18,38	-17,66
2	-14,59	-14,07	-16,15	-15,19
3	-12,91	-12,73	-14,75	-13,38
Média	-14,82	-14,36	-16,43	15,41

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

5.1.2 Seleção de modelos para o cálculo de hidratos

Os testes de aderência para o equilíbrio de fases com o objetivo de determinar a pressão de dissociação de hidratos foi realizado com componentes puros – Metano, Etano e i-butano na faixa de temperatura entre 240 K e 273 K.

A verificação foi realizada com os modelos disponíveis no programa HYD-II :

A- Parrish-Prausnitz (PP)

B- Peng-Robinson (PR)

C- Munck et all (MC)

D- Mussumeci (MS)

E- John-Holder (JH)

Tabela 5.15 - Dados experimentais de pressão de dissociação para alcanos.

Pontos	Componente	T(K)	P(kPa)
1	CH4	244	950
2	CH4	270	2100
3	CH4	275	2900
4	C2H6	240	100
5	C2H6	265	330
6	C2H6	273	480
7	i-C3H8	240	19
8	i-C3H8	265	60
9	i-C3H8	273	100

Fonte: Yamamoto et all, 2004

Tabela 5.16 - Erros percentuais* para o cálculo do ponto de bolha do sistema [(x) ácido i-butírico + (1-x)n-butano]

Pontos	PP	PR	MC	MS	JH
1	2,21	2,21	-0,63	2,21	22,42
2	12,86	12,86	16,38	13,00	17,67
3	7,48	7,48	15,31	11,41	12,97
4	17,00	17,00	2,00	17,00	-2,00
5	9,70	9,70	4,85	10,00	0,61
6	4,38	4,38	2,50	4,58	-2,50
7	26,32	26,32	57,89	26,32	-57,89
8	33,33	33,33	30,00	33,33	3,33
9	13,00	13,00	2,00	13,00	8,00
Média	14,03	14,03	14,48	14,54	0,29

* Erro = (calculado – experimental)*100/experimental

Verifica-se que a correlação de John-Holder (JH) apresenta o melhor ajuste médio para os dados testados, propiciando ajustes melhores para o etano e o i-butano. A correlação de Munck et al propicia uma melhor média para os dados do Metano e do Etano. Para os pontos próximos a faixa deste trabalho, mais uma vez as correlações (JH) (6,68%) e (MC)(11,84) apresentam os melhores resultados.

5.1.3 Simulações iniciais

Com o objetivo de analisar, previamente, o equilíbrio e o processo de absorção de hidrocarbonetos pesados, foram realizadas simulações onde se tomou como base cadeias parafínicas, álcoois e ácidos carboxílicos entre 8 e 10 átomos de carbono.

Foi adotado o processo PRP-02 e foram variadas as condições de processo (temperatura e pressão), bem como adição e retirada de calor conforme Tabela 5.17. Todas as simulações tomaram como base uma composição média do gás produzido em áreas isoladas.

São apresentados os resultados com base no processo PRP-02 com uma pressão de 70 kgf/cm²_g sem absorvente (Figura 5.1) e com as funções: hidrocarboneto parafina(Figura 5.2), álcool(Figura 5.3), ácido carboxílico(Figura 5.4) e éster(Figura 5.5). Todos os compostos com 8 átomos de carbono com o intuito de promover uma comparação e seleção inicial .

Tabela 5.17 - Condições de contorno para variáveis no PRP02

C	Pressão kgf/cm ²	Temperatura °C		Observações
01	10 a 150	30		Saturação do gás base seca com água
02	10 a 150	30 a 100	P=P01	Gás saturado sem excesso de água
03	10 a 150	f (processo)	P<P02 T<T02	Após expansão – redução de temperatura
04	10 a 150	f (processo)	T>T03	Ajuste da temperatura
05	10 a 150	f (processo)		Mistura com absorvente
06	1 a 20	40 a 60		Absorvente saturado após aquecimento
07	1 a 20	20 a 30		Condensação de pesados
L				Correntes líquidas
V				Correntes de vapor
Q1			f (proc.)	Ajuste na simulação. Se $\Delta T = 0$ Q1 = 0
Q2				Ajuste na simulação. Se $\Delta T = 0$ Q2 = 0
Q3			f (proc.)	Inclusão de calor para vaporizar pesados
Q4			f (proc.)	Retirada de calor para condensar pesados
$\Delta p1$			= 0	Função de aquecimento
$\Delta p2$	Se P = 0		= 0	Função de aquecimento

Tabela 5.18 - Composição média do Gás Natural – base seca

Constituintes	Gás Típico (%molar)
Metano	75,8714
Etano	10,7830
Propano	6,4218
i-Butano	1,2504
n-Butano	1,1803
i-Pentano	0,5201
n-Pentano	0,4801
Hexanos	0,3001
Heptanos	0,1300
Octanos	0,0426
Nonanos	0,0100
Decanos	0,0025
Undecanos	0,0006
Dodecanos	0,0001
Gás carbônico	1,4766
Nitrogênio	1,5304

Fonte: Dados fornecidos pelo acompanhamento de processos da Petrobrás/E&P-RNCE, 2004.

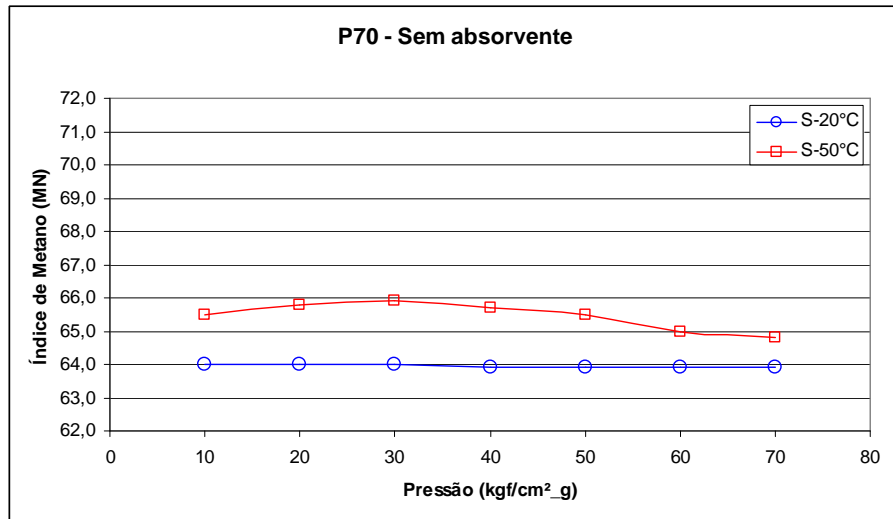


Figura 5.1 – Tratamento baseado em resfriamento - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1

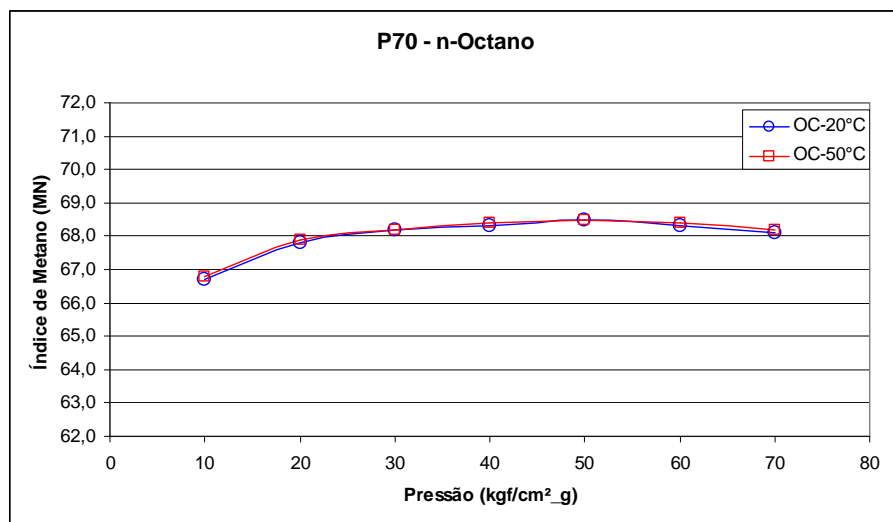


Figura 5.2 – Tratamento baseado em absorção – absorvente é o n-octano - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1

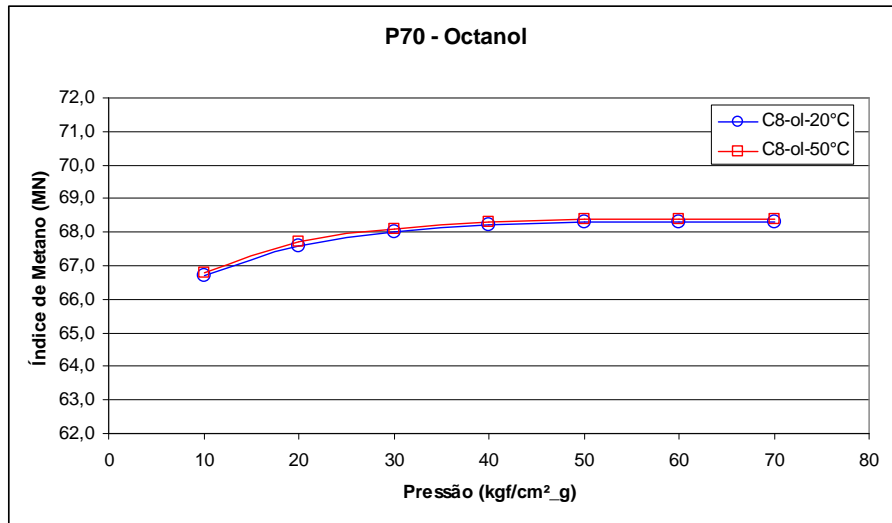


Figura 5.3 – Tratamento baseado em absorção – absorvente é o octanol – usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1

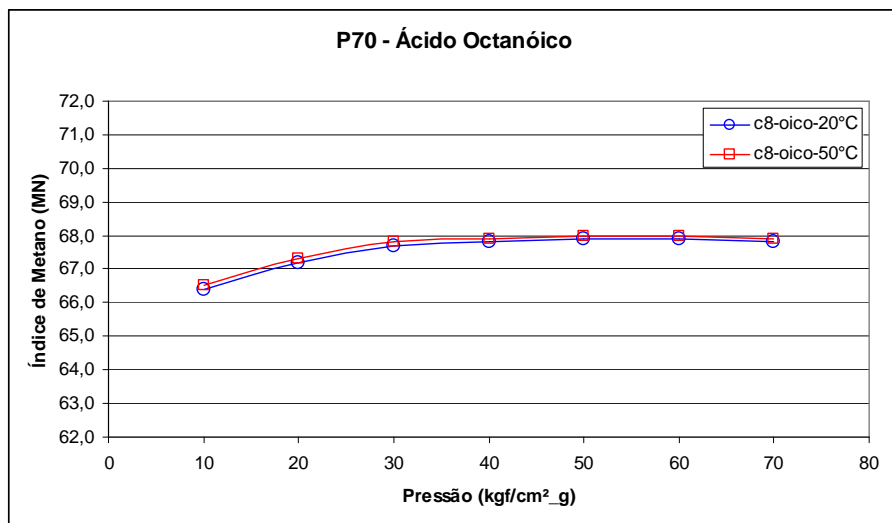


Figura 5.4 – Tratamento baseado em absorção – absorvente é o ácido octanóico - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1

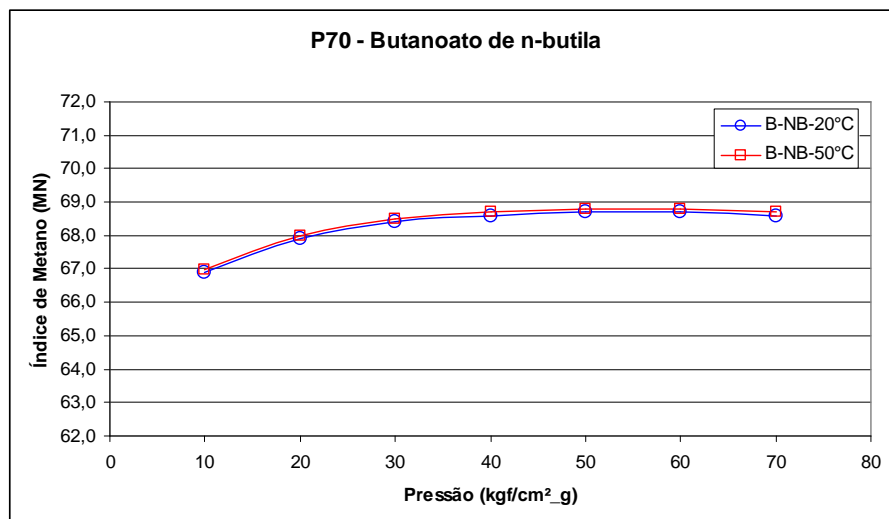


Figura 5.5 – Tratamento baseado em absorção – absorvente é o butanoato de n-butila - usando a equação PR original disponível no simulador Hysys v.1.1

As simulações iniciais, ainda que usando a equação PR original (sem considerar desvios devido a grupos funcionais) ofereceram resultados que confirmam o pressuposto de que a utilização de meios adsorventes ou absorventes melhoram a qualidade do gás no que se refere ao Índice de Metano, como pode ser verificado nos gráficos apresentados. A seletividade dos absorventes em relação aos compostos pesados, está expressa na elevação do Índice de Metano, nas condições equânimes de processo utilizadas.

Pode-se verificar que todos os absorventes conferiram resultados melhores que o processo de resfriamento (atualmente utilizado), isto se verifica de forma mais acentuada quando o nível de temperatura é de 50 °C para todas as faixas de pressão.

Verifica-se ainda que para 30°C, mesmo com um ganho menor, há uma efetiva melhora no Índice de metano, donde o mesmo passa de um máximo de 66 no processo de resfriamento, para até valores próximos a 69. Observa-se também que nos processos com absorção a influência da temperatura é mínima, o que proporciona uma maior flexibilidade na operação do sistema em estudo.

As próximas atividades irão estar focadas na variação do peso molecular do absorvente e na análise de adsorventes para que a eficiência do processo seja aumentada para níveis mais satisfatórios, com um índice de metano de no mínimo 70.

5.2. Discussão e análise dos resultados

A análise a seguir visa selecionar prováveis absorventes dentre os existentes para proceder o ajuste de metano num gás produzido, objetivo final deste trabalho. Para tal é verificada a influência das seguintes variáveis:

- Condições de processo (P,T)
- Arquitetura do processo
- Peso molecular do absorvente
- Função química do absorvente
- Vazão de gás efluente do processo
- Balanço energético e custos

5.2.1 Influência das condições de processo (T,P)

As condições de processo influenciam sobremaneira no desenvolvimento da absorção, isto decorre das condições de equilíbrio das fases líquido-vapor que se comportam de modo diverso quando confrontamos vazão, composição, pressão e temperatura da corrente. Nesta etapa são analisados os seguintes fatores:

- variação de temperatura
- variação de pressão
- formação de hidratos

5.2.1.1 Influência da Temperatura (T)

Foram selecionadas duas temperaturas iniciais de análise com base nas condições mínima média e máxima média encontradas nos campos produtores do RN. Tais temperaturas são analisadas em conjunto com a pressão inicial do processo que foi fixada levando-se em conta as classes de pressão comerciais de equipamentos **150#** (21,033kgf/cm²) (1,965MPa), **300#**(51,033kgf/cm²) (5,004MPa) e **600#** (101,033kgf/cm²) (9,908MPa). As demais temperaturas verificadas decorrem dos processos de expansão isoentálpica, resfriamento por troca térmica em trocador de calor – P-01 – ou resfriador – P-03, aquecimento com a finalidade de promover a regeneração do absorvente – P-02, ou

ainda, promovida pelas condições de equilíbrio decorrente de misturas ao longo de todo o processo.

5.2.1.2 Influência da pressão (P)

Além das pressões iniciais mencionadas no item anterior, a análise requer que outras pressões também sejam fixadas para análise do processo. Foram a princípio desconsideradas perdas de carga isoladas em equipamentos e optou-se por fixar pressões necessárias à demanda estimada como admissível em processos compactos. No processo de expansão isoentálpica representado pela válvula PV-01, foi fixada uma pressão de 4,033 kgf/cm²(395,5kPa), suficiente para o gás percorrer o processo e vencer o nível do leito de absorção. Condições de processo influenciam sobremaneira no desenvolvimento da absorção, suprindo o consumidor final com 2,033 kgf/cm²(199,4kPa). No processo de regeneração do absorvente, a jusante do P-02 foi finalmente fixada uma pressão de 1,233 kgf/cm²(120,9kPa), suficiente para a circulação do absorvente para o leito estacionário.

5.2.1.3 O par T-P inicial e a formação de hidratos

Por tratar-se de um processo que visa subsidiar o desenvolvimento de um protótipo compacto, há uma preocupação com a possibilidade de formação de hidratos. Isto decorre da necessidade, caso haja a formação da quarta fase, de uma injeção de um inibidor de hidratos (normalmente um álcool ou sal) o que tornaria mais complexo o equipamento produzido. Em função disto foi fixada como condição de contorno o descarte de alternativas de pares P-T iniciais – ver Tabela 5.19 – que levem a possibilidade de formação de hidratos.

Tabela 5.19 - Condições de temperatura e pressão iniciais para os processos analisados

Condição (T-P)	Temperatura °C	Pressão	
		Kgf/cm ² _a	kPa
20-20	20	21,033	2062,6
20-50	20	51,033	5004,6
20-100	20	101,033	9908,0
40-20	40	21,033	2062,6
40-39	40	40,033	3925,9
40-50	40	51,033	5004,6
40-100	40	101,033	9908,0

Em relação às condições de pressão inicial originais, foi introduzida a condição 40,033 kgf/cm² que está no limite da formação de hidratos para processos com temperatura inicial igual a 40°C. Para uma temperatura inicial de 20°C a pressão máxima admissível é de 22,233 kgf/cm² e como não há um ganho significativo no processo, a mesma foi descartada.

Através de simulação no programa HYD-II (Copyright Petrobrás) obtiveram-se temperaturas de equilíbrio para o gás de entrada saturado em água e o hidrato. Na Tabela 5.20 são mostrados os resultados obtidos. Em função da discrepância verificada entre as cinco correlações-métodos utilizados, foi utilizado como parâmetro final indicativo da não formação de hidratos a média entre os dois resultados mais conservativos.

Tabela 5.20 - Temperaturas de formação de hidrato(TFH) para o gás de entrada saturado em água para P=4,033 kgf/cm² - várias correlações

Correlação/ método de cálculo	TFH (°C)
Parrish-Prausnitz	-8,74
Peng-Robinson	-7,32
Munck et all	-4,42
Mussumeci	-7,33
John-Holder	-3,82
Média 2 melhores correlações	-4,12

Tabela 5.21 - Comparativo entre T3 e a TFH para as condições analisadas

Condição	P3(kPa)	T3 °C	TFH °C	Forma Hidrato
20-20	2062,6	-1,20		Não
20-50	5004,6	-41,38		Sim
20-100	9908,0	-67,60		Sim
40-20	2062,6	22,50	-4,12	Não
40-39	3925,9	-3,99		Não
40-50	5004,6	-16,76		Sim
40-100	9908,0	-51,53		Sim

O processo de resfriamento no trocador de calor P-01 após a expansão em V-01 para 4,033 kgf/cm²(395,5kPa), leva a uma temperatura final conforme mostrado na coluna T3 da Tabela 5.21. Considerando-se que para uma determinada pressão há uma temperatura de formação de hidrato abaixo da qual é efetivamente formada a quarta fase(hidrato) e analisando os resultados, verificamos que apenas as condições de processo (20-20), (20-50) e (40-20) propiciam processos que estão isentos da formação de hidratos. Deste modo, as demais condições não serão analisadas neste trabalho, e o mesmo ficará restrito às condições T-P acima mencionadas.

5.2.2 Influência da arquitetura do processo

Os trabalhos foram desenvolvidos inicialmente com base no processo PRP-02, que consistia num simples resfriamento do gás para condições-limite ambientes e a passagem por um leito absorvente onde os pesados ficariam retidos. Como a temperatura média das áreas-alvo do protótipo encontram-se em torno de 30°C, foi analisado um processo alternativo, onde se buscava uma maior eficiência para a redução de pesados e conseqüente aumento do Índice de Metano no gás processado. Desta forma, o processo PRP-03 foi analisado e mostrou-se mais eficiente, em função das menores temperaturas obtidas na permuta de calor contra-corrente após a ocorrência de uma expansão isoentálpica. O processo PRP-04, baseado em leitos de adsorção não foi analisado a fundo, visto que esbarra inicialmente nas grandes quantidades de gás e energia necessários para uma regeneração, mostrando-se a partir deste aspecto desvantajoso em relação ao processo absorvivo. Assim sendo, os demais fatores serão baseados exclusivamente no processo PRP-03.

5.2.3 Influência do peso molecular do absorvente

Foi determinado como base para esta comparação a função química hidrocarbonetos parafínicos, em decorrência desta possuir a mesma natureza do gás a ser processado que é composto em sua maior parte por estes compostos. Todos os dados estão relacionados com um gás de entrada representado por uma mistura de 100.000 Pm³ (Tabela 5.18) em base seca, saturados com água nas condições T-P de 20°C-21,033kgf/cm², 40°C-21,033kgf/cm² e 40°C-40,033kgf/cm².

5.2.3.1 Índice de Metano em função do peso molecular do absorvente

Após uma análise de compostos que vão do n-Hexano (C₆H₁₄) ao n-Triacontano (C₃₀H₆₂), foi verificado uma performance mais efetiva para o n-Dodecano(C₁₂H₂₆), conforme podemos observar na Figura 5.6, que para efeito de simplificação mostra apenas 3 componentes na faixa pesquisada. Esta parametrização servirá para comparar os demais quesitos observados.

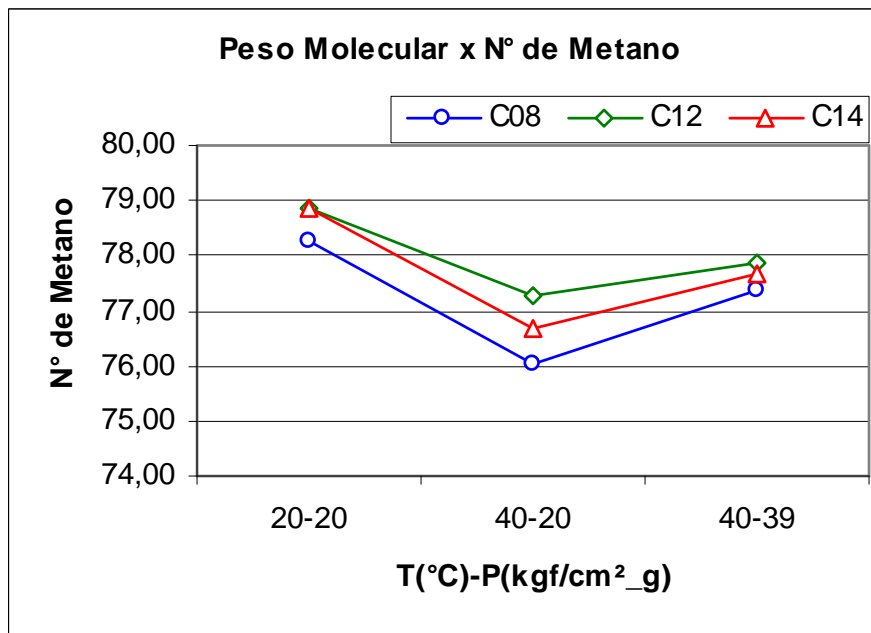


Figura 5.6 – Número de Metano em função do peso molecular base parafinas para o n-C8, n-C12 e n-C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.3.2 Volume do absorvente para o máximo Índice de Metano

Este índice mostra a quantidade de absorvente necessária para conferir a saturação do leito, e determina por conseguinte a capacidade necessária para o leito em função do gás a ser tratado.

A Figura 5.7 mostra uma relação direta entre o peso molecular da parafina e o volume de equilíbrio de absorvente necessário para se obter o valor máximo do número de metano para o volume de gás base de cálculo de entrada. A Figura 5.8 apresenta a mesma tendência expressa numa relação do volume de absorvente sobre o volume de gás tratado no equilíbrio, condição base para a determinação do número de leitos absorventes.

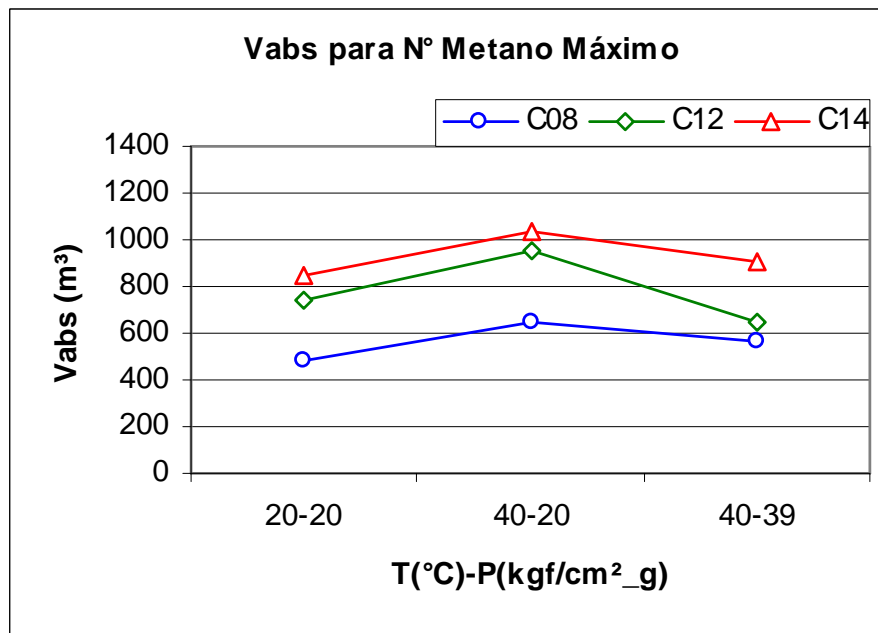


Figura 5.7 – Volume de absorvente para o número máximo de metano em para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

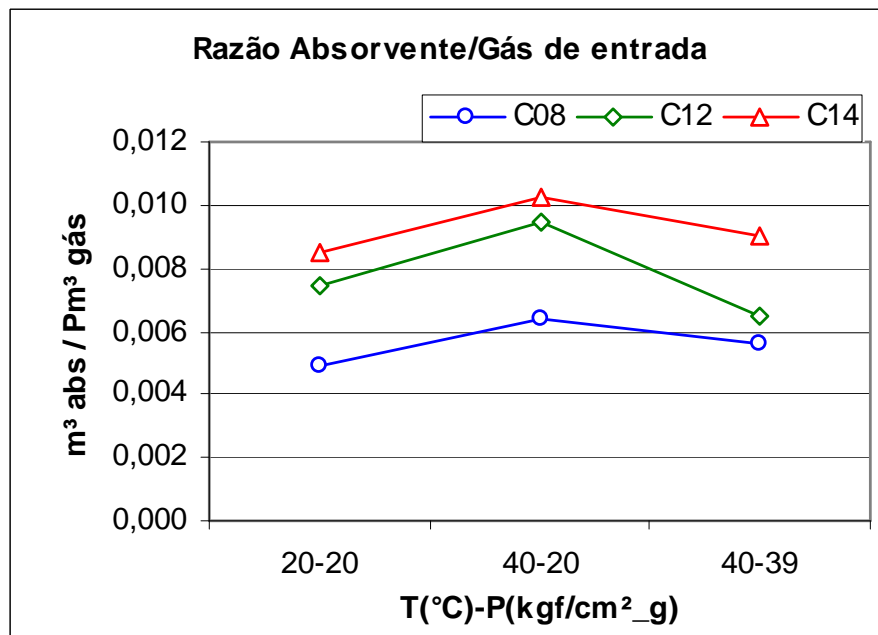


Figura 5.8 – Razão entre o volume de absorvente e o gás de entrada para o máximo rendimento do processo em termos de número de metano para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.3.3 Razão de saída/entrada do gás processado

Este índice verifica o quanto foi separado e absorvido de gás após o processo de passagem no leito absorvente. Trata-se de um balanço de material que indica o quanto de efluente tratado irá ser direcionado para a combustão no ciclo Otto, como o quanto de efluente rejeitado será direcionado para outras finalidades.

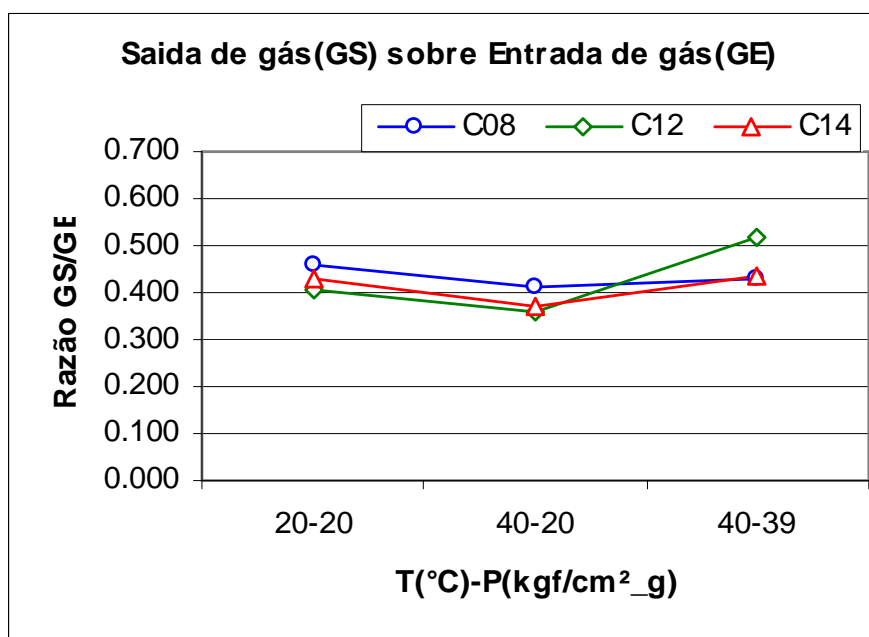


Figura 5.9– Razão entre a saída e a entrada de gás para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

Pode-se observar na Figura 5. 9 que há uma convergência para a razão gás de saída-gás de entrada quando são usados os absorventes C8, C12 e C14. O C12 ainda mostra um resultado levemente superior aos demais no par T-P (40-39,033) A seleção de hidrocarbonetos base como compostos modelo, deveu-se ao fato deste aproximarem-se dos fluidos líquidos existentes no campo e possíveis de serem utilizados como absorventes.

5.2.3.4 Percentual de ganho em relação ao Índice de Metano original

O percentual de ganho do Índice de Metano é o fator mais importante, quando comparado ao Índice de Metano original ou, ainda, em relação aos processos a base de

resfriamento sem absorvente. A Figura 5.10 mostra o percentual de ganho obtido em relação ao Índice de Metano quando comparado com o gás de entrada.

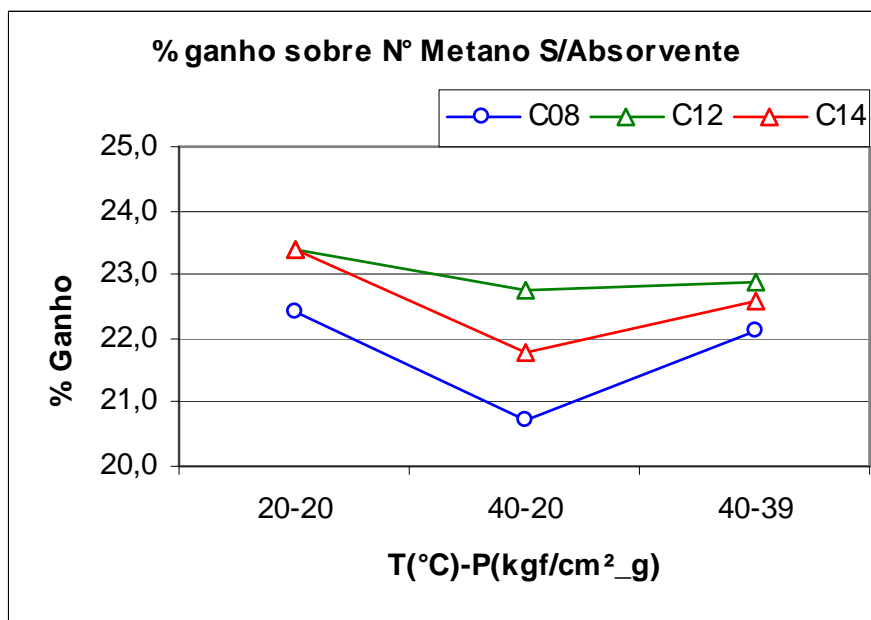


Figura 5.10 – Percentual de elevação do índice de metano em relação ao índice de metano original para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

Verifica-se um melhor desempenho do C12 para todas as faixas, ficando o C14 com o segundo melhor desempenho para temperatura de entrada de 40°C e desempenho equivalente ao C12 para a temperatura de 20°C de entrada.

5.2.3.5 Perda de absorvente durante a absorção.

O nível de perda de absorvente é um fator importante, visto que indica o quanto será econômico a escolha realizada. Uma perda acentuada de absorvente produz dois efeitos indesejáveis: um maior consumo de produto e uma contaminação do efluente provocando uma variação no Índice de Metano. A seguir, na Figura 5.11 são apresentados os percentuais de perda de absorvente decorrentes da diferença de peso molecular dos absorventes utilizados.

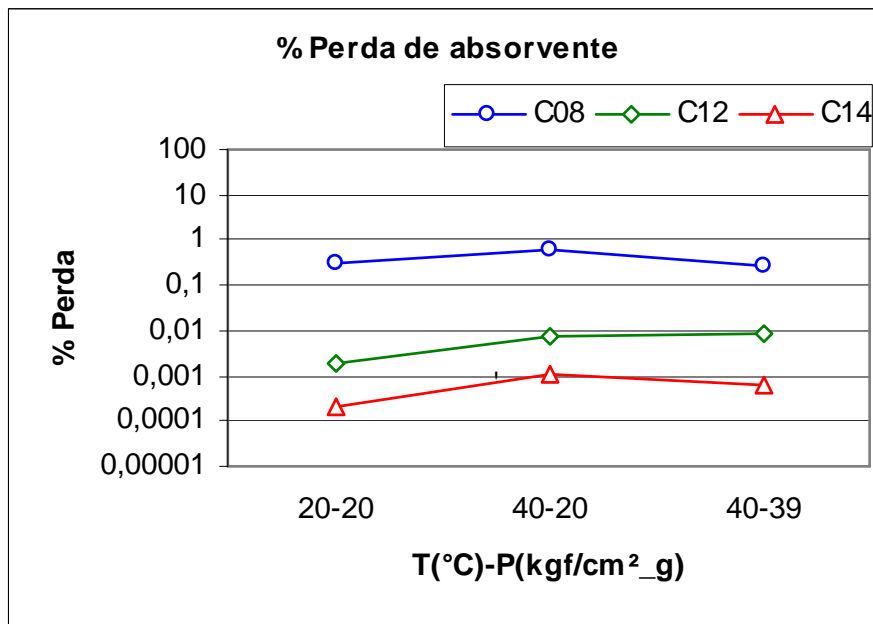


Figura 5.11– Percentual de perda de absorvente no gás efluente para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

Observa-se que a perda de absorvente está inversamente ligada ao peso molecular do absorvente, quando comparamos parafinas, pois quanto maior o peso molecular tanto menor a perda, seja por equilíbrio ou por arraste. Um fator importante é delimitar qual o valor mínimo admissível para esta perda, o que estabelece um ponto de corte para a seleção.

5.2.3.6 Temperatura de regeneração.

A temperatura de regeneração é um dado importante para que se possa obter uma estimativa das cargas térmicas necessárias para purificar o absorvente, ou ainda, delimitar um valor admissível para uma saturação residual. Para efeito de comparação foi estabelecida uma temperatura de regeneração para uma recuperação de no mínimo 99% do absorvente utilizado.

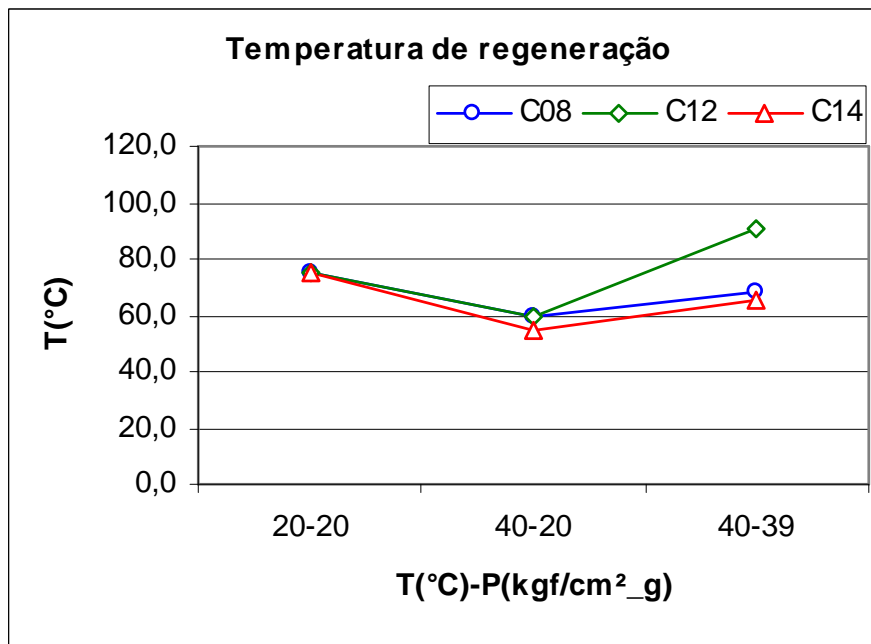


Figura 5.12– Temperatura de regeneração para o leito saturado, com uma recuperação mínima de 99% do adsorvente para o C8, C12 e C14 nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

Conforme a Figura 5.12, observamos que não há uma variação significativa das temperaturas de regeneração em função do peso molecular. Há uma diferença mais acentuada no par (40-39) para o C12 em relação ao C8 e C14.

5.2.3.7 Perda de adsorvente na regeneração.

A perda de adsorvente durante a regeneração é um ponto crucial no ajuste do processo, visto que isto prejudica a estratégia de suprimento e aumenta os custos operacionais devido ao maior consumo de adsorvente.

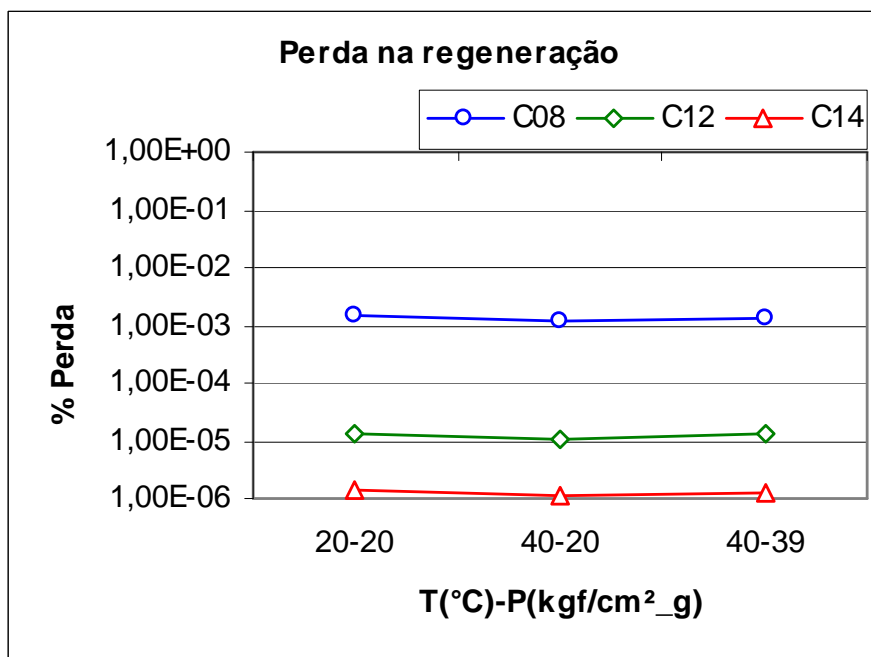


Figura 5.13– Percentual de perda de absorvente na regeneração para o C8, C12 e C14 nos pares T-P(20-20), (40-20), (40-39)

A perda de absorvente na regeneração está inversamente associada ao seu peso molecular. Verifica-se na Figura 5.13 que há uma perda de 100 vezes mais C08 do que C12 e dez vezes mais C12 do que C14.

5.2.4 Influência da natureza química do absorvente

Foi determinado como base para comparação entre interações adsorbato-absorvente em decorrência da natureza (função química) do absorvente compostos com número de carbonos igual a 8. Todos os dados estão relacionados com um gás de entrada representado por uma mistura de 100.000 Pm³ (Tabela 18) em base seca, saturados com água nas condições T-P de 20°C-21,033kgf/cm², 40°C-21,033kgf/cm² e 40°C-40,033kgf/cm².

Foram analisadas funções químicas de fácil obtenção comercial – hidrocarbonetos, álcoois, ácidos carboxílicos e ésteres – em função de sua afinidade com os pesados do gás natural.

É utilizada a mesma seqüência de análise quando da comparação do processo baseada no peso molecular, vista nos itens anteriores.

5.2.4.1 Índice de Metano em função da natureza química do absorvente

A seleção da função mais adequada ao processo passa por uma série de fatores, entretanto o preponderante é o aumento do Índice de Metano propiciado por cada composto, visto ser este o objetivo principal da análise.

Verifica-se que apesar da semelhança química, os melhores resultados decorrentes do processo de absorção colocam as parafinas com a menor elevação do Índice de Metano quando comparada com as demais funções. Temos o ácido octanóico (AC), seguido do octanol (AL) e em seguida o butanoato de n-butila (ES), apresentando os melhores resultados conforme expressos na Figura 5.14.

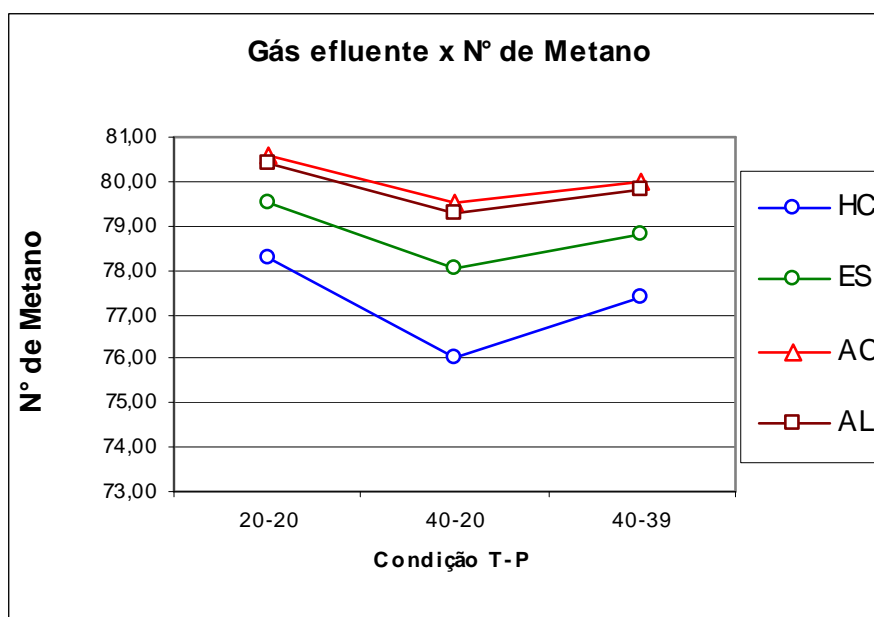


Figura 5.14– Número de Metano em função da natureza química do absorvente – base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.4.2 Volume do absorvente em função de sua natureza química

A determinação do volume de absorvente, visa determinar a capacidade total do leito que deverá ser instalada para promover a retenção das parafinas pesadas. Quanto menor a quantidade necessária, tanto menor o investimento em equipamentos e em inventário de absorvente.

Na Figura 5.15, verifica-se que o ácido carboxílico necessita de um maior volume para a condição de equilíbrio, em seguida temos o álcool e a parafina. Com o menor requisito de volume para absorvente temos o éster, que indica, observando-se este quesito de forma isolada, a melhor escolha.

Observando-se a Figura 5.16, percebe-se a relação absorvente/gás de entrada de forma mais clara, o que permite quantificar o volume necessário de absorvente para o volume de gás a ser tratado.

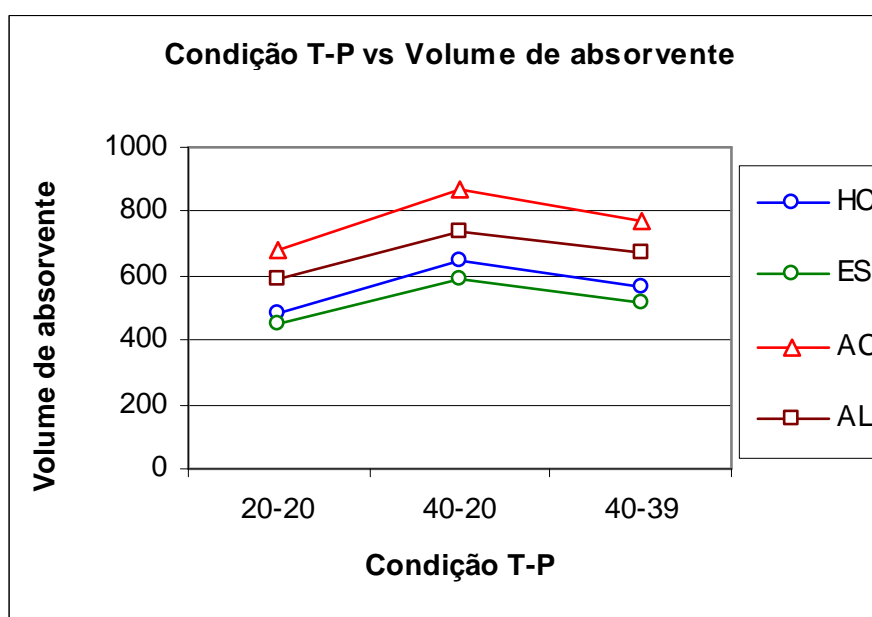


Figura 5.15 – Volume de absorvente em função da sua natureza química – base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

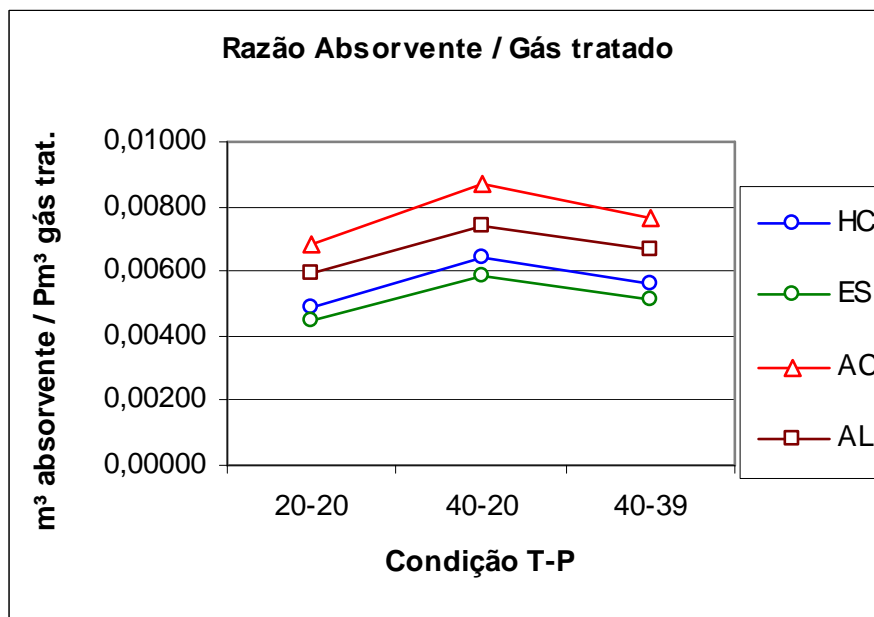


Figura 5.16– Razão entre os volumes de absorvente e do gás tratado em função da natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC (parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.4.3 Razão saída/entrada do gás em função da natureza química do absorvente

Este indicador estabelece a seletividade do absorvente em termos de reter os componentes mais pesados em detrimento dos leves, o que irá estabelecer um fluxo maior de gás efluente com um índice de metano satisfatório em relação ao requerido.

Verifica-se na Figura 5.17, que o ácido carboxílico, seguido do álcool, apresentam a melhor seletividade expressa em razão saída/entrada de gás tratado. O éster apresenta um valor intermediário enquanto que a parafina, por sua maior afinidade com o gás, também parafínico, apresenta a menor seletividade, indicando um grau de absorção maior e um gás efluente em menor quantidade no fluxo principal do processo.

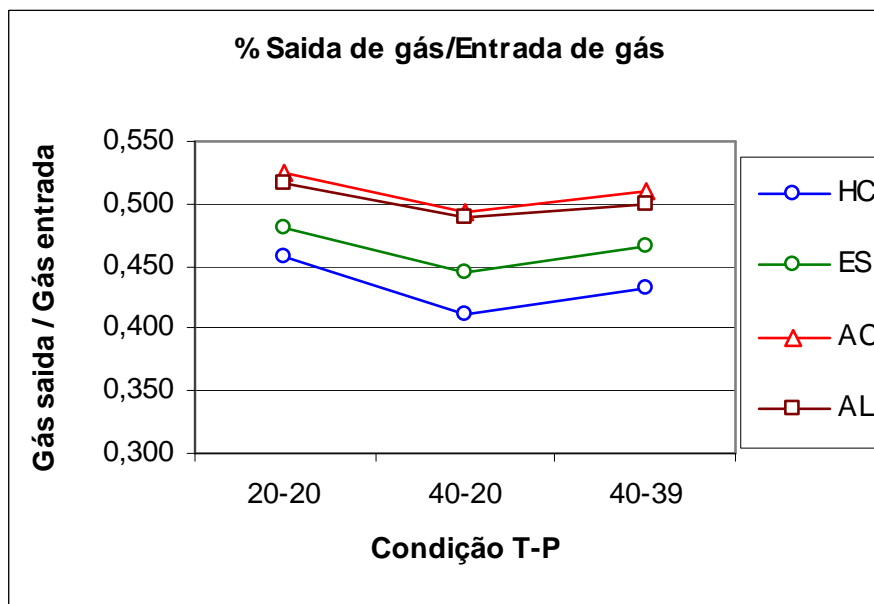


Figura 5.17– Razão entre a saída e a entrada de gás em função da natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES (éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.4.4 Ganho em relação ao Índice de Metano original em função da natureza química do absorvente

Este indicador quantifica o percentual de ganho em relação ao índice de metano original do gás de entrada, em decorrência de se optar por uma determinada função química. Isto mostra o quão mais eficiente é o processo quando se utiliza determinado absorvente.

Conforme a Figura 5.18, observa-se que as funções ácido e álcool apresentam o maior ganho relativo, ficando o éster numa posição intermediária e o hidrocarboneto, mais uma vez explicado pela sua baixa seletividade e conseqüente contaminação do efluente com o menor ganho relativo.

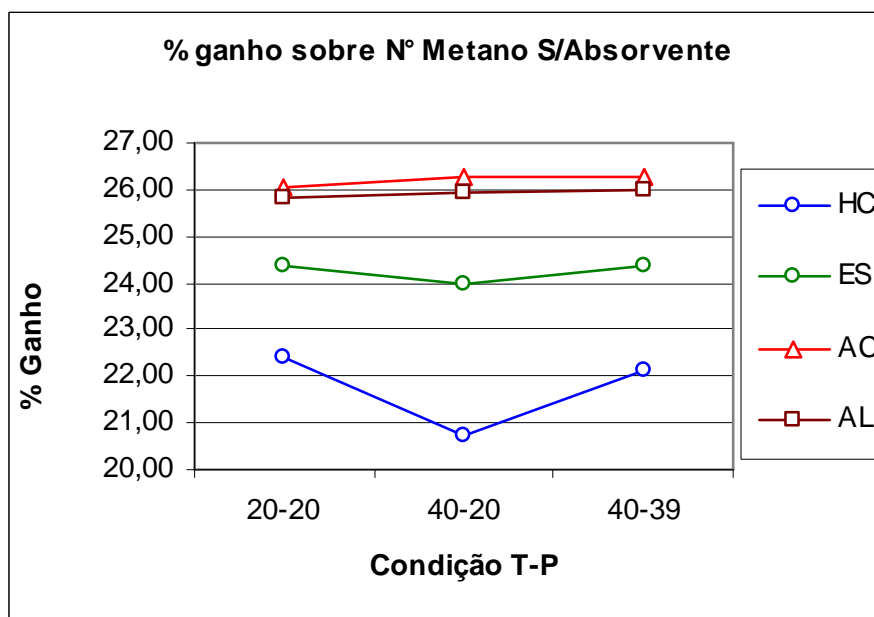


Figura 5.18– Ganho percentual em relação ao Número de Metano original em função da natureza química do absorvente - base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.4.5 Perda de absorvente em função da natureza química do absorvente

Como a corrente principal possui apenas hidrocarbonetos e inertes, a análise de absorventes de função química éster, ácido carboxílico e álcool produzem resultados mais independentes, visto que o equilíbrio acontece somente após a passagem do gás no leito absorvente.

Como já mencionado, o desejável é a menor perda possível, seja por arraste (projeto adequado em relação a velocidade de sedimentação) ou por equilíbrio, ponto em análise neste tópico.

A menor perda ocorre com a função ácido carboxílico, conforme pode ser observado na Figura 5.19. A função álcool apresenta também uma perda relativa bastante baixa. Já as funções ésteres e hidrocarbonetos apresentam a maior perda relativa, aproximando-se de 1%.

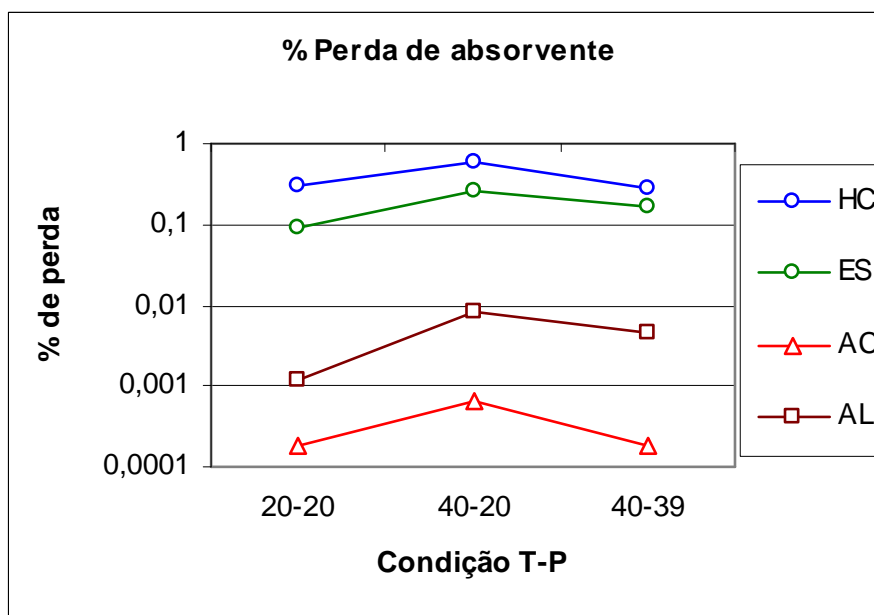


Figura 5.19 – Percentual de perda de absorvente em função de sua natureza química – base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL (álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.4.6 Temperatura de regeneração em função da natureza química do absorvente.

Este quesito irá determinar as cargas térmicas necessárias à reversão do processo. Quanto menor a temperatura necessária para o esgotamento dos componentes absorvidos tanto menor a carga térmica.

Outro ponto importante que deve ser considerado na seleção é a temperatura de degradação, o que funcionaria como contaminação do absorvente e provável perda de características absorptivas.

Verificamos mais uma vez, na Figura 5.20, que as funções ácido e álcool, respectivamente, tendem para o aspecto mais desejável do quesito e apresentam uma menor temperatura de regeneração, temperaturas em torno da ambiente (25 °C) até 50°C, para o ponto máximo de equilíbrio. A função éster encontra-se em posição intermediária apresentando temperaturas entre 60°C e 80°C. Devido a menor seletividade os hidrocarbonetos apresentam a maior temperatura de regeneração, superiores a 80°C.

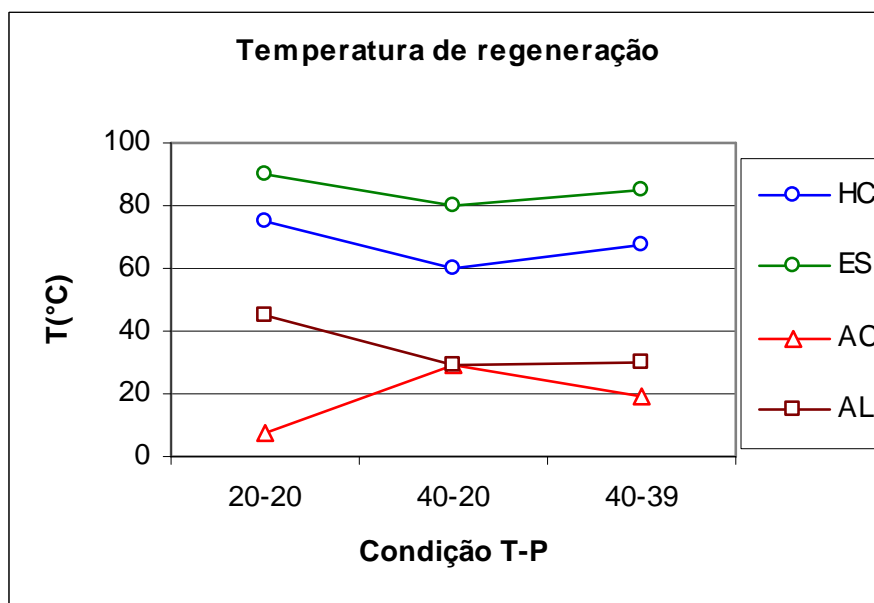


Figura 5.20 – Temperatura de regeneração em função da natureza química do adsorvente - base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.4.7 Perda de adsorvente na regeneração em função da natureza química do adsorvente

A análise da perda de adsorvente durante a regeneração, além de ser um ponto importante, porque dela depende a estratégia de alocação desta parte do processo, adquire aspecto especial no caso de funções químicas diversas da natureza do gás a ser tratado. Isto decorre da contaminação provável do gás efluente da regeneração, o que poderá impedir sua utilização comercial como hidrocarboneto.

Observa-se na Figura 5.21, que todas as funções apresentam uma perda insignificante, ficando mais uma vez o melhor índice para o ácido carboxílico e o pior para os hidrocarbonetos.

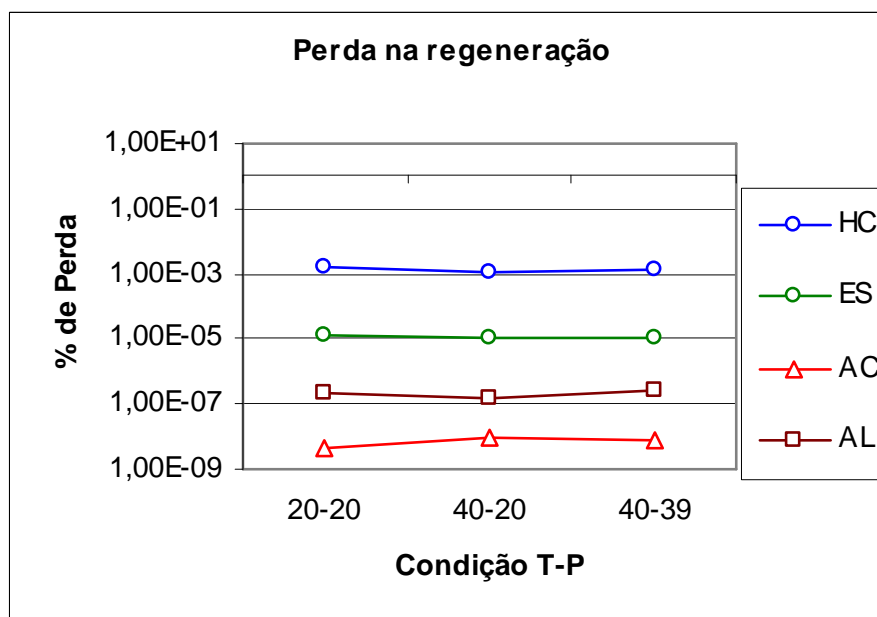


Figura 5.21 – Percentual de perda de absorvente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC(ácido carboxílico) e AL(álcool) nos pares T-P (20-20), (40-20), (40-39)

5.2.5 Fator vazão de gás efluente do processo

Observando-se que quanto maior a vazão de gás efluente tanto melhor para a compactação do sistema, e além de menores investimentos em equipamentos e custos com energia e inventário de produtos, procedeu-se uma análise com base na quantidade de absorvente mínima necessária para que fosse obtido um índice de metano de no mínimo 70, objetivo alvo do processo. Inicialmente são analisados os diversos produtos e sua performance relativa, e em seguida procede-se uma análise visando a otimização do processo com base nos melhores resultados.

Observando-se as Figuras 5.22, 5.23 e 5.24, verifica-se que numa relação onde o equilíbrio ocorre numa relação gás efluente/gás de entrada em torno de 90% obtém-se a relação desejada para o Índice de Metano de 70 independente da função utilizada e do par P-T de operação do sistema, considerando-se o processo proposto.

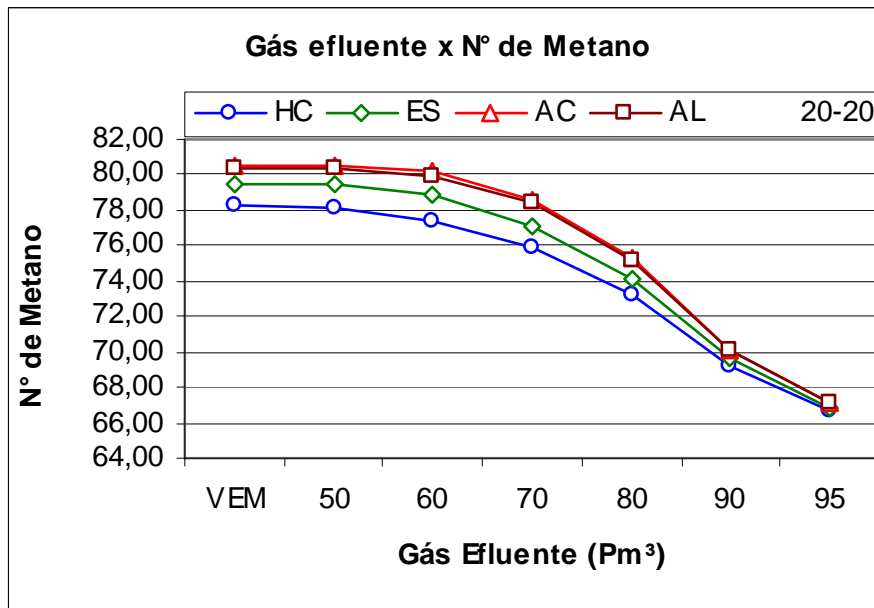


Figura 5.22 – Número de Metano versus volume de gás efluente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) no par T-P (20-20)

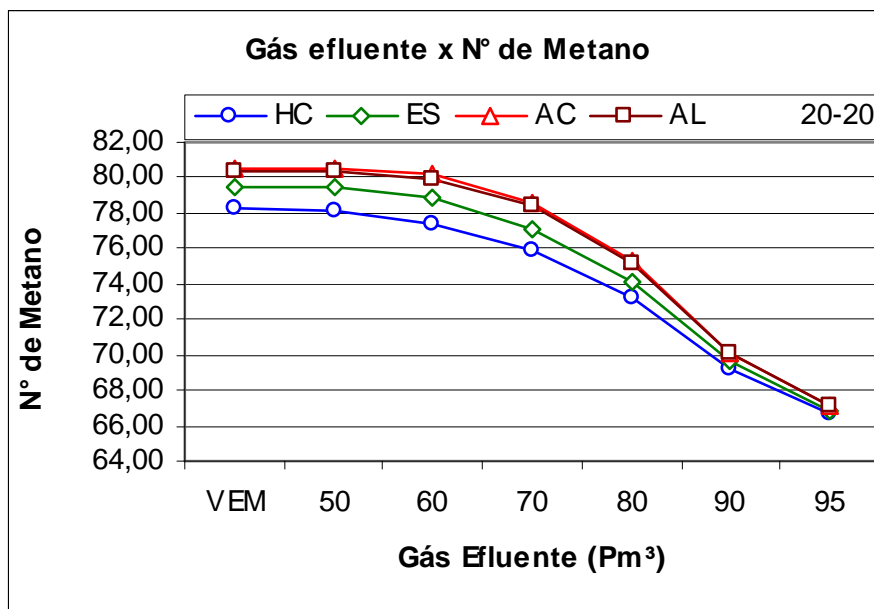


Figura 5.23 – Número de Metano versus volume de gás efluente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) no par T-P (40-20)

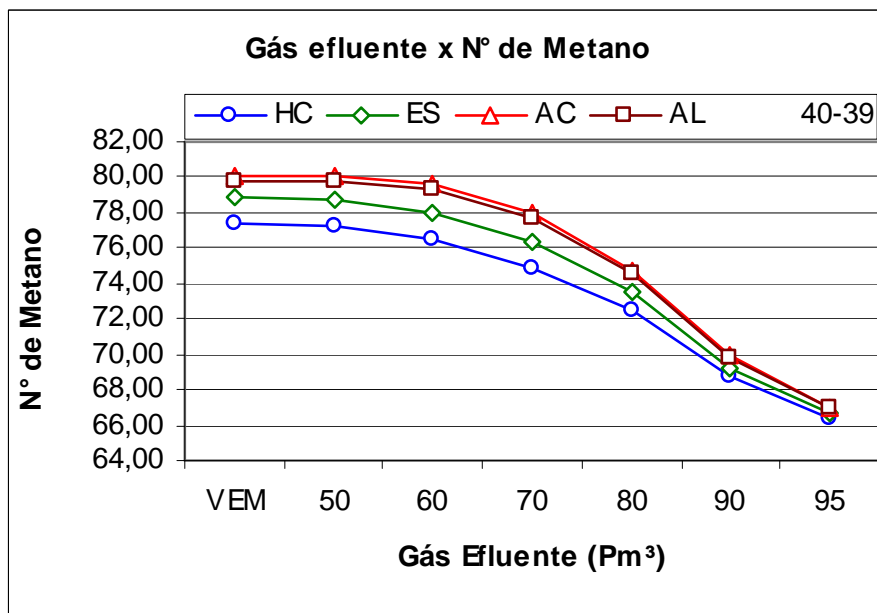


Figura 5.24 – Número de Metano versus volume de gás efluente em função da natureza química do absorvente base de 8 átomos de carbono para HC(parafina), ES(éster), AC (ácido carboxílico) e AL(álcool) no par T-P (40-39)

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

- Os processos de remoção de pesados alternativos ao sistema com simples resfriamento (PRP-01), mostraram-se viáveis em função de sua maior eficiência na remoção de pesados com conseqüente aumento do Índice de Metano para as mesmas condições de temperatura e pressão.
- Verifica-se que o peso molecular do absorvente possui uma influência significativa e o ponto ótimo – máximo de absorção – segue uma função quadrática, ou seja, tanto para baixos pesos moleculares como para altos pesos moleculares há um afastamento do ponto máximo de resultados.
- O uso de funções químicas diversificadas mostrou que, apesar da maior afinidade das parafinas com o gás natural, os melhores resultados ocorrem com compostos diferenciados, isto em decorrência de dois fatores – o processo de arraste na absorção e o processo de regeneração, onde foram verificadas perdas significativas do absorvente.
- Uma decorrência da análise com funções químicas diferenciadas, determinou também que o Índice de Metano pode ser maximizado com ácidos carboxílicos, álcoois e ésteres. Isto aponta para soluções regionais onde podem ser utilizados tanto óleos provenientes de vegetais como produtos de processos de beneficiamento destes mesmos óleos, como o caso do biodiesel e o subproduto glicerina.
- Processos com uma pressão inicial maior favorecem a remoção de hidrocarbonetos pesados em função da relação inversa da temperatura com o mecanismo de absorção, independente do absorvente utilizado.
- a função ácido carboxílico apresentou a menor perda de absorvente, tanto no processo direto de absorção, como no processo inverso de regeneração, apontando esta função como a mais promissora para a implementação de um processo em termos de custos de reposição de absorvente.

- as funções álcool e ácido carboxílico apresentam uma menor temperatura de regeneração o que aponta para um menor consumo energético e conseqüente menor investimento em termos de dimensionamento de equipamentos – tendência à compactação, bem como custos operacionais – suprimento adicional de energia.

- no balanço energético final, mais uma vez as funções ácido carboxílico que utilizam de modo otimizado os recursos de processo disponíveis, visto que em decorrência de um menor consumo energético, produzem uma maior quantidade de efluente especificada por dupla concorrência de fatores : utilização da energia gerada no processo de combustão para geração da força motriz, e redução/eliminação da queima adicional de gás.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W., **Physical Chemistry of Surfaces**, 5.ed, Wiley-Interscience, Estados Unidos, 1990.

ARRUEBO, M.; FALCONER, J. L. & NOBLE, R. D. Separation of binary C5 and C6 hydrocarbon mixtures through MFI zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, Boulder, v. 269, pp. 171-176, 2006.

AUTONEWS – www.autonews.hpg.ig.com.br - Route66 – Acessado em 20 de janeiro de 2007.

BAPTISTA, M.B. & ROSSI, L.F.S. & MORALES, E.M., Análise termodinâmica da formação de hidratos em atividades de perfuração. **Anais do Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás Pedra Azul.**, 2006.

BROWARZIK, D. Phase-equilibrium calculations for n-alkane + alkanol systems using continuous thermodynamics. **Fluid Phase Equilibria**, Merseburg, v. 217, 2004, pp.125–135.

BURGGRAAF, A. J. et.al. Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes. Elsevier Science B.V. **Journal of Membrane Science**, Enschede, v. 144, 1998, pp. 77- 86.

CEN, Y.; STAUDT-BICKEL, C. & LICHTENTHALER, R.N. Sorption properties of organic solvents in PEBA membranes. **Journal of Membrane Science**, Heidelberg, v. 206, 2002, pp. 341–349.

CHEN, J.; ZHAO, Y & HE, J. Optimization criteria for the important parameters of an irreversible Otto heat-engine. **Applied Energy**, Xiamen, v. 83, 2006, pp. 228–238.

CHEN, L. et.al. Heat transfer effects on the net work output and efficiency characteristics for an airstandard otto cycle. **Energy Convers. Mgmt**, Annapolis, v. 39, n. 7, 1998, pp. 643-648.

CHIAVONE F^o, O. **Equilíbrio de fases**, 2001.

CHUEH, P.L. E PRAUSNITZ, J.M. Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures. Vapor-Phase Fugacity Coefficients Quantum-Gas in Nonpolar and Mixtures. **I&EC Fundamentals**, Berkeley, v. 6, n. 4, nov. 1967.

CISMONDI, M; BRIGNOLE, E. A. & MOLLERUP, J. Rescaling of three-parameter equations of state: PC-SAFT and SPHCT. **Fluid Phase Equilibria**. Bahia Blanca, v. 234, 2005, pp. 180-121.

CLENNELL, M.B. Hidrato de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Revista brasileira de geofísica**.v.18,n.3,pp.397-409,2001.

COULSON J.M. & RICHARDSON, J.F. **Chemical Engineering – Particle Technology and Separation Processes**, Vol.2, Ed.4, Pergamo, Oxford, 1991.

DARIDON, J.L.; XANS, P. & MONTEL, F. Phase Boundary Measurement On A Methane + Decane + Multiparaffins System. **Fluid Phase Equilibria**, Pau, v. 117, 1996, pp. 241-248.

DÉAK, A. & VICTOROV, A.I. & LOSS, Th.W. High pressure VLE in alkanol + alkane mixtures. Experimental results for –butane + ethanol, +1-propanol, + 1-butanol systems and calculations with three EOS methods. **Fluid Phase Equilibria**, Delft, v. 107, 1995, pp. 277-301.

DOE/NETL-2007/1290, 2007.

ECONOMOU, I. G. et.al. Molecular simulation of structure, thermodynamic and transport properties of polymeric membrane materials for hydrocarbon separation. **Fluid Phase Equilibria**, Attikis/Athens, v. 228-229, 2005, pp. 15-20.

ELLIOT, D. G. et al. Vapour-liquid equilibrium of methane-n-butane System at Low Temperatures and high pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Houston, v. 19, n. 1, 1974.

FENGHOUR, A.; TRUSLER, J.P.M. & WAKEHAM, W.A. Phase behaviour and density of (methane + n-butane). **Fluid Phase Equilibria**, London, v. 163, 1999, pp. 139–156.

_____. Densities and bubble points of ternary mixtures of methane, n-butane and n-hexadecane and quaternary mixtures of methane, n-butane, n-heptane and n-hexadecane. **Fluid Phase Equilibria**, London, v. 182, 2001, pp. 111–119.

FERREIRA, O. et al Modeling of association effects in mixtures of carboxylic acids with associating and non-associating components. **Latin American Applied Research**, Bahia Blanca, v. 33, 2003, pp. 307-312.

FLÖTER, E.; LOOS, Th. W. de & ARONS, J.S. High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in the system (methane + tetracosane). **Fluid Phase Equilibria**, Delft, v. 127, 1997, pp. 129-146.

GE, Y. et.al. Thermodynamic simulation of performance of an Otto cycle with heat transfer and variable specific heats of working fluid. **International Journal of Thermal Sciences**, Annapolis, v. 44, 2005, pp. 506-511.

GIONA, M. & GUISTINIANI, M. Thermodynamics and kinetics of adsorption in the presence of geometric roughness. **Separations Technology**, Roma, v. 6, 1996, pp. 99-110.

GÓRAL, M. et al. Recommended vapor-liquid equilibrium data. Part 1: Binary n-Alkanol-n-Alkane systems. **J.Physi.Chem.Ref.Data**, Warsaw, v. 31,n.3, 2002, pp.701 – 745.

GÓRAL, M.; ORACZ, P. & WARYCHA, S. Vapour-liquid equilibria XIV. The ternary system cyclohexane-methanol-hexane at 293.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, Warsaw, v. 169, 2000, pp. 85 – 99.

HAIMI, P. et al, Vapour-liquid equilibrium for the ethyl ethanoate + 1-butene, +cis-2-butene, + trans-2-butene, +2-methylpropene, +n-butane and +2-methylpropane. **Fluid Phase Equilibria**, Porvoo, v. 230, 2005, pp. 21 – 28.

HOHM, U. & ZARKOVA, L. Extending the approach of the temperature-dependent potential to the small alkanes CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, n-C₅H₁₂, C(CH₃)₄, and chlorine, Cl₂. **Chemical Physics**, Sofia, v. 298, 2004, pp. 195–203.

HUANG, Y.-H. et al. Binary adsorption and desorption rates of propylene-propane mixtures on 13 X molecular sieves. **Separations Technology**, Rolla, v.5, 1995, pp. 1–11.

KAPTEIJN, F. et.al. Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane Application of the generalized Maxwell-Stefan equations. **The Chemical Engineering Journal**, Delft, v.57, 1995, pp. 145-153.

KERN, D.Q., **Processos de Transmissão de Calor**, 1.ed.,Guanabara Dois, Rio de Janeiro,1980.

KIM, S.H. et.al. Isoprene/pentane separation using facilitated transport membranes. **Journal of Membrane Science**, Seoul, v. 233, 2004, pp. 113–117.

KOHN, J.P. & BRADISH, W.F. Multiphase and Volumetric Equilibria of the Methane-Octane System at Temperatures “between -110 and 150°C”. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Notre Drame, v. 9, n. 1, jan. 1964.

KORDAS, A. et.al. Methane-hydrocarbon interaction parameters correlation for the Peng-Robinson and the T-mPR equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, Athens, v. 112, 1995, pp. 33-44.

KOZLOWSKA, M. K., LETCHER, T. M. & DOMANSKA, U. Activity coefficients at infinite dilution for hydrocarbons in furfuryl alcohol at $T = (278.15 \text{ and } 298.15) \text{ K}$, determined by g.l.c. **J. Chem. Thermodynamics**, Durban, v. 36, 2004, pp. 561-565.

KRISHNA, R. & BAUR, R. Analytic solution of the Maxwell-Stefan equations for multicomponent permeation across a zeolite membrane. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 97, 2004, pp. 37-45.

LIN, HO-MU, et.al. Gas-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Methane with n-Decane, Benzene, and Toluene. **Journal of Chemical and Engineering Data**, West Lafayette, v. 24, n. 2, 1979.

KERN, D.Q., **Processos de Transmissão de Calor**, 1.ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

MADDOX, R.N. & ERBAR, J.H.; **Gás Conditioning and Processing – vol.3**, 3.ed, Campbell Petroleum Series, Estados Unidos, 1982

MADDOX, R.N., **Gás Conditioning and Processing – vol.4**, 3.ed, Campbell Petroleum Series, Estados Unidos, 1982.

MATHYS, R.G.; HEINZELMANN, W. & WITHOLT, B. Separation of higher molecular weight organic compounds by pervaporation. **Chemical engineering Journal**, Zürich, v. 67, 1997, pp. 191-197.

MEULBROEK, P.; CATHLES, III, L.; & WHELAN, J. Phase fractionation at South Eugene Island Block 330. **Org. Geochem**, New York, v. 29, n. 13, 1998, pp. 223-239.

MOZURKEWICH, M. & BERRY, R.S. Optimal paths for thermodynamic systems: the ideal Otto cycle. American institute of Physics, **J.Appl.Phys**, Chicago, v. 1, n. 53, jan. 1982.

NOACK, M. et.al. Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility. **Microporous and Mesoporous Materials**, Berlim, v. 49, 2002, pp. 25–37.

NORMA ISO 15403:2000(E)

PANG J. & PENG, D. Representation of carboxylic acid-containing systems by association model-incorporated equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, Saskatoon, v. 241, 2006, pp. 31–40.

PETTERSEN, T. et.al. Design of combined membrane and distillation processes. **Separations Technology**, Boulder, v. 6, 1996, pp. 175-187.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M. & O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

POSTON, R.S. & MCKETTA, J.J. Vapor-Liquid Equilibrium in the Methane-n-Hexane System. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Austin, v. 11, n. 3, jul. 1966.

REAMER, H.H. et.al. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems - Methane-Decane System. **Industrial and Engineering Chemistry**, Pasadena, v. 34, n. 12, jun., jul., sep., oct. 1942.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. 1.ed., John Wiley & Sons, Nova York, 1984.

SANDLER, S.I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. 1.ed., Marcell Dekker, Nova York, 1994.

SMIT, B. & KRISHNA, R. Molecular simulations in zeolitic process design. **Chemical Engineering Science**, Amsterdam, v. 58, 2003, pp. 557 – 568.

SONG, L. et all. Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, Liaoning, v. 104, 2006, pp. 115 – 128.

SOUFYANI M. et. al. Silicone modified silica membrane. Application to the gas separation. **Separation and Purification Technology**, Montpellier, v. 25, 2001, pp. 451–457.

TESTER, J.W. & MODELL, M. **Thermodynamics and Its Applications**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1997.

- TOURIÑO A. et.al. Liquid phase behaviour and thermodynamics of acetone + methanol + n-alkane (C9–C12) mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, Vigo, v. 206, 2003, pp. 61–85.
- VAN DER WAALS, J.H. & PLATTEW, J.C.; Clathrate solutions. **Adv. Chem. Phys.** Netherlands, v.2, 1959, pp. 1–57
- VAN WYLEN, G.;SONNTAG,R.;BOURGNAKKE,C.; **Fundamentos da termodinâmica clássica**,4.ed.,Edgard Blücher Ltda.,Brasil,1995.
- VOS, R. M.; MAIERB, W.F.; VERWEIJ, H. E Hydrophobic silica membranes for gás separation. **Journal of Membrane Science**, Mülheim an der Ruhr, v. 158, 1999, pp. 277-288.
- VOUTSAS, E. C. et.al. Vapor liquid equilibrium modeling of alkane systems with Equations of State: “Simplicity versus complexity”. **Fluid Phase Equilibria**, Athens, v. 240, 2006, pp.127–139.
- VROON, Z.A.E.P. et.al. Transport Properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes. **Journal of Membrane Science**, Enschede, v. 113, p. 293-300, pp.1996.
- WHITMAN, W.G. et.al. The two-film theory of gas absorption. **Chemical and Metallurgical Engineering**, [n.l], v. 29, p. 146-148, .1923.
- YOON, J., et.al. PSRK Method for gas hydrate equilibria: I. Simple and mixed hydrates. **AIChE Journal**, Ibaraki, v.50, n. 1, 2004, pp. 203-214.
- ZHANG, Y. et.al. Accurate prediction of clathrate hydrate phase equilibria below 300 K from a simple model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Princeton, 2005.
- ZHU, W.; KAPTEIJN F. & MOULIJN,J.A. Separation modeling of linear and branched C6 alkane permeation through silicalite-1 membranes. **Separation and Purification Technology**, Delft, v. 32, 2003, pp. 223-230.