



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ISABELLA CHRISTINA CAVALCANTE QUARANTA

DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO PARA
PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

FORTALEZA

2021

ISABELLA CHRISTINA CAVALCANTE QUARANTA

**DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO PARA
PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena

Co-orientador: Prof. Dr. Hugo Rocha Peixoto

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- Q25d Quaranta, Isabella Christina Cavalcante.
Dimensionamento de uma coluna de absorção para processamento de gás natural / Isabella Christina Cavalcante Quaranta. – 2021.
115 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena.
Coorientação: Prof. Dr. Hugo Rocha Peixoto.
1. Absorção. 2. Gás Natural. 3. Aspen Plus. 4. Simulação de Processos. 5. Lean Oil. I. Título.
CDD 660
-

ISABELLA CHRISTINA CAVALCANTE QUARANTA

**DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO PARA
PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 04/03/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena (orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hugo Rocha Peixoto (co-orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Samuel Jorge Marques Cartaxo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Anna e Roberto, e à minha avó, Teresinha, por sempre me apoiarem e me darem suporte em todas as minhas decisões. Obrigada por todo o amor e pela paciência de me ouvir falando de gás natural por dois anos.

Ao meu namorado, por existir e fazer tudo ser mais fácil. David, obrigada por estar comigo em todos esses anos, pelas comidas e cervejas, pelas risadas. Obrigada por fazerem esses anos mais leves.

Às minhas irmãs de vida, Patrícia, Melina, Catarina e Lívia, que continuam comigo depois de tantos anos de amizade. Obrigada por, mesmo que de longe, me ajudarem a esquecer um pouco as obrigações e relaxar.

Aos meus amigos, Alexandre, Carlos, Alina, Rafael e Sasaki, que carrego desde a graduação. Obrigada por estarem ao meu lado torcendo por mim depois de tantos anos.

A todos os colegas laboratório, obrigada por toda a ajuda, orientação e conversas. Ao colega Daniel, que por diversas vezes me ajudou, me ensinou e orientou.

À minha parceira de pesquisa, Larissa, por compartilhar desses dois anos dedicados à UPGN e gás natural. Obrigada por todas as horas de discussão sobre gás natural, PSA, e cadeiras da graduação.

Ao meu coorientador, Hugo, que não foi apenas um mentor, mas sim um amigo em toda essa caminhada.

Ao meu orientador, professor Mardonio, pela dedicação, paciência e risadas. Obrigada por acreditar em mim e no meu potencial.

Aos meus professores, Samuel, Diana, Moisés e Ivanildo, que tanto me ensinaram na graduação e no mestrado.

À Petrobras, pelo suporte financeiro.

RESUMO

Tecnologias criogênicas de separação são muito usadas no processamento de gás natural. Dentre as chamadas tecnologias tradicionais, como a turbo-expansão, a absorção refrigerada apresenta uma elevada capacidade de recuperação a um custo menor. Com o objetivo de avaliar as condições de operação e de dimensionamento de uma coluna de absorção para uso dessa tecnologia, realizou-se um estudo através do simulador comercial *Aspen Plus*. Para que as modelagens adotadas sejam fidedignas ao processo, foi feita uma análise termodinâmica prévia dos modelos de interação entre as moléculas, optando-se pelo uso do modelo de Peng-Robinson. O dimensionamento foi realizado para diferentes condições de vazão de solvente e de composições de gás natural, resultando em uma coluna de 14 estágios teóricos, com 1,3 m de diâmetro com 7,0 m de altura. Uma vazão de solvente igual a 30 Nm³/h foi utilizada para tratamento de uma vazão total de gás natural igual a 1,42 MNm³/dia, sendo essas duas correntes resfriadas a até -20 °C antes da alimentação na coluna. O processamento teve 67,0% de recuperação de propano, gerando um gás para comercialização com 90,4% de metano, 7,1% de etano e 1,4% de propano; o teor de inertes ficou próximo a 1%. Após análise de sensibilidade, o diâmetro da coluna foi aumentado para 1,4 m, permitindo a utilização do equipamento em uma faixa de operação mais ampla. Foi analisada a influência da temperatura de resfriamento das correntes, antes da entrada na coluna, na composição final do gás natural comercializado. Foi também analisado o uso do equipamento projetado para especificação de diferentes composições de gás natural recebidas. Avaliou-se as condições de operação necessárias para obtenção de um gás natural apenas com composição dentro das faixas de comercialização e outro com baixo teor de hidrocarbonetos pesados, especificado para uso em tecnologia GNA (gás natural adsorvido).

Palavras-chave: Absorção; Gás Natural; *Aspen Plus*; Simulação de Processos; *Lean Oil*.

ABSTRACT

Cryogenic technologies for separations are widely used in natural gas processing. Among the traditional technologies, such as turbo-expansion, refrigerated lean oil absorption presents a high recovery capacity with a lower cost. Aiming to analyse the operational conditions and the sizing of an absorber column for this technology, a study was conducted in the commercial software Aspen Plus. To ensure a trustworthy modelling and simulation, a thermodynamic analysis of the models used to predict the particles interactions was performed. Among the tested models, Peng-Robinson was chosen. The column sizing was done for different solvent flowrates and different gas compositions, resulting in a column of 14 theoretical stages, with a diameter of 1.3 m and a 7.0 m high. A solvent flowrate of 30 Nm³/h was selected to process a total natural gas flowrate of 1.42 MNm³/day. Both streams were cooled down until -20 °C before feeding the column. The process had 67.0% of propane recovery, producing a sales gas with 90.4% methane, 7.1% ethane, 1.4% propane, and an inert content near 1%. After a sensitivity analysis, the column diameter was increased to 1.4 m, allowing the utilization of the equipment in a larger operational range. It was analysed the influence of the cooling temperature of the feed streams in the sales gas. Furthermore, it was evaluated the use of the sized equipment for processing of distinct natural gas compositions. Finally, a comparative study was done between the operation conditions needed to produce a natural gas with composition according to the commercialization range, and the conditions needed to produce a natural gas with low content of heavy hydrocarbons, specified for the use in ANG (adsorbed natural gas) technology.

Keywords: Absorption; Natural Gas; *Aspen Plus*; Process Simulation; Lean Oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxograma da cadeia produtiva do gás natural | 25 |
| Figura 2 – Cartograma de gasodutos para transporte de gás natural nos Estados Unidos. | 28 |
| Figura 3 – Cartograma infraestrutura e movimentação de gás natural no Brasil..... | 29 |
| Figura 4 – Modelo de tanque para gás natural adsorvido patenteado pela <i>Hyundai Motor Company</i> ® | 31 |
| Figura 5 – Fluxograma do processo de Absorção Refrigerada | 38 |
| Figura 6 – Parte da árvore de decisões para escolha do modelo termodinâmico..... | 43 |
| Figura 7 – Gráfico resultante do teste de Herington | 51 |
| Figura 8 – Ilustração definindo o comportamento das curvas de coeficiente de atividade e de $GERT_{x1, x2}$ ao longo da composição $x1$ | 53 |
| Figura 9 – Fluxograma utilizado para o processo de Absorção Refrigerada no <i>Aspen Plus</i> . .. | 55 |
| Figura 10 – Fluxograma do processo de dimensionamento de uma coluna de absorção..... | 57 |
| Figura 11 – Ilustração da FPL para um prato com uma e com duas passagens | 62 |
| Figura 12 – Ilustração da área de borbulhamento para um prato com uma passagem | 63 |
| Figura 13 – Fator-C para a condição de inundação usado na correlação de Glitsch..... | 64 |
| Figura 14 – Exemplo de diagrama de estabilidade hidráulica..... | 66 |
| Figura 15 – Representação de dois estágios em uma coluna com líquido escorrendo..... | 67 |
| Figura 16 – Resultado do teste de equação de estado para $C1 - C7$ | 71 |
| Figura 17 – ELV para os modelos testados dos binários $C1 - C2$ e $C1 - C3$ | 73 |
| Figura 18 – ELV para os modelos testados dos binários $C1 - C4$, $C1 - C5$, $C1 - C6$ e $C1 - C7$ | 73 |
| Figura 19 – ELV para os modelos testados dos binários $C2 - C5$ e $C2 - C6$ | 74 |
| Figura 20 – ELV para os modelos testados dos binários $C2 - C3$, $C2 - C4$, $C2 - C7$, $C3 - C4$, $C3 - C5$, $C4 - C6$ e $C6 - C7$ | 75 |
| Figura 21 – ELV para os modelos testados dos binários $C4 - C5$ e $C3 - C6$ | 76 |
| Figura 22 – ELV para os modelos testados do binário $C3 - C7$ a temperatura constante e a pressão constante | 76 |
| Figura 23 – ELV para os modelos testados do binário $C5 - C6$ a 298 e 303 K | 77 |
| Figura 24 – Ilustração dos movimentos possíveis durante a simulação do ensemble de Gibbs: (I) movimentação da molécula na mesma caixa, (II) variação de volume entre as caixas e (III) transferência de uma molécula entre caixas | 78 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 – ELV do binário C1–C5 a 223 K, incluindo os pontos obtidos por simulação molecular | 80 |
| Figura 26 – Comparação entre a ilustração da coluna com espaçamento entre pratos de 450 mm e de 500 mm para uma vazão de solvente igual a 30 Nm ³ /h | 87 |
| Figura 27 – Diagrama de estabilidade hidráulica para vazão de 30 Nm ³ /h de óleo com espaçamento de 450 mm entre estágios | 88 |
| Figura 28 – Diagrama de estabilidade hidráulica para vazão de 30 Nm ³ /h de óleo com espaçamento de 500 mm entre estágios | 89 |
| Figura 29 – Perfil de temperatura por prato para as vazões de 20 Nm ³ /h e 50 Nm ³ /h | 90 |
| Figura 30 – Perfis de temperatura e composição para as vazões de 20, 30 e 40 Nm ³ /h | 91 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Composições típicas do gás natural encontrado no Brasil..... | 22 |
| Tabela 2 – Especificação do Gás Natural no Brasil, considerando a região Sudeste, e o padrão internacional..... | 23 |
| Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do GNV, da gasolina e do diesel..... | 30 |
| Tabela 4 – Tecnologias criogênicas utilizadas nas unidades de processamento de gás natural..... | 33 |
| Tabela 5 – Constantes da equação de BWR no modelo de LK..... | 46 |
| Tabela 6 – Relação entre o número de passagens e o diâmetro da coluna..... | 65 |
| Tabela 7 – Informações sobre os dados de ELV selecionados..... | 70 |
| Tabela 8 – Dados fornecidos ao software RASPA para as simulações realizadas..... | 79 |
| Tabela 9 – Composição do gás natural alimentado no processo..... | 81 |
| Tabela 10 – Características do gás natural que chega à UPGN para processamento..... | 82 |
| Tabela 11 – Composição do <i>lean oil</i> utilizado..... | 83 |
| Tabela 12 – Composição do GNS produzido para diferentes vazões de solvente..... | 84 |
| Tabela 13 – Dimensionamento da coluna de absorção para diferentes vazões de óleo de absorção..... | 84 |
| Tabela 14 – Composição dos hidrocarbonetos do gás no solvente a ser alimentado na coluna e carga térmica necessária para resfriar o óleo saturado até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 86 |
| Tabela 15 – Resultados para número de pratos reais e o componente-chave para as diferentes vazões de óleo de absorção testadas..... | 86 |
| Tabela 16 – Fatores de Absorção efetivos para o isobutano nas vazões de 20, 30 e 40 Nm^3/h | 92 |
| Tabela 17 – Indicadores avaliados para as vazões de 20, 30 e 40 Nm^3/h | 92 |
| Tabela 18 – Composição do GNS produzido para vazões de solvente iguais a 20 e 30 Nm^3/h | 93 |
| Tabela 19 – Referências utilizadas para as diferentes composições de gás natural..... | 94 |
| Tabela 20 – Diferentes composições de gás natural alimentado no processo..... | 94 |
| Tabela 21 – Dimensionamento da coluna de absorção para diferentes composições de gás natural..... | 95 |
| Tabela 22 – Composição do gás natural na entrada da coluna de absorção..... | 96 |
| Tabela 23 – Composição do GNS obtido pelas colunas dimensionadas..... | 97 |
| Tabela 24 – Geometria utilizada para a coluna..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 25 – Outros dados do dimensionamento..... | 98 |
| Tabela 26 – Composição do gás natural alimentado no processo | 99 |
| Tabela 27 – Composição do GNS obtido pela absorção refrigerada com uma coluna de 1,30 m de diâmetro | 100 |
| Tabela 28 – Vazão e temperatura do GNS produzido com várias temperaturas de resfriamento | 101 |
| Tabela 29 – Composição do GNS produzido pela unidade com coluna de absorção de 1,40 m de diâmetro | 101 |
| Tabela 30 – Carga térmica utilizada nos trocadores | 102 |
| Tabela 31 – Composição do GNS gerado a partir de diferentes composições e GN com refrigeração até -20 °C | 103 |
| Tabela 32 – Composição do GNS gerado a partir de diferentes composições e GN com refrigeração até 0°C antes de entrada na coluna | 104 |
| Tabela 33 – Composição do GNS gerado a partir de diferentes composições e GN com refrigeração até 5 °C antes de entrada na coluna | 104 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------|---|
| ANP | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| BWR | Equação de estado de Benedict, Webb e Rubin |
| ELV | Equilíbrio Líquido-Vapor |
| ELL | Equilíbrio Líquido-Líquido |
| GN | Gás Natural |
| GNA | Gás Natural Adsorvido |
| GNC | Gás Natural Comprimido |
| GNL | Gás Natural Liquefeito |
| GNS | Gás Natural Seco |
| GNU | Gás Natural Úmido |
| GNV | Gás Natural Veicular |
| GLP | Gás Liquefeito de Petróleo |
| GPSA | <i>Gas Processing Suppliers Association</i> |
| LGN | Líquido de Gás Natural |
| LPK | Equação de estado de Lee–Kesler com adaptação de Plöcker |
| MEG | Monoetilenoglicol |
| NIST | <i>National Institute of Standards and Technology</i> |
| NRTL | <i>Nonrandom Two-Liquid</i> |
| ODQ | Qualidade geral dos dados (<i>Overall Data Quality</i>) |
| PCS | Poder Calorífico Superior |
| POH | Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos |
| PR | Equação de estado de Peng Robinson |
| PSA | <i>pressure swing adsorption</i> |
| PVT | Pressão, Volume e Temperatura |
| RK | Equação de estado de Redlich-Kwong |
| TEG | Trietilenoglicol |
| UPGN | Unidade de Processamento de Gás Natural |
| VLE | Equilíbrio Líquido-Vapor (<i>Vapor-Liquid Equilibria</i>) |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|---|
| A | Fator-A ou fator de absorção |
| A_B | Área ativa, ou área de borbulhamento |
| A_D | Área do <i>downcomer</i> |
| A_e | Primeiro fator de absorção efetivo |
| A_f | Área dos furos |
| A' | Segundo fator de absorção efetivo |
| C | Fator de Souders e Brown, ou fator-C |
| C_1 | Metano |
| C_2 | Etano |
| C_3 | Propano |
| C_4 | Butano |
| C_5 | Pentano |
| C_{5+} | Hidrocarbonetos de cadeias superiores ao pentano. |
| C_6 | Hexano |
| C_7 | Heptano |
| C_B | Fator-C baseado na área de borbulhamento |
| CAF | Fator de Capacidade Ajustado (do inglês, <i>Capacity Factor</i>) |
| CAF_0 | Fator de Capacidade (do inglês, <i>Capacity Factor</i>) |
| D_T | Diâmetro da coluna de absorção |
| E_a | Eficiência de absorção |
| F_{pure} | Qualidade dos dados puros |
| F_{test} | Qualidade dos dados para um teste de consistência termodinâmica |
| FPL | Distância percorrida pelo líquido (do inglês, <i>Flow Path Length</i>) |
| G^E | Energia livre de Gibbs |
| g_{ij} | Energia de interação entre o par i-j |
| H | Entalpia molar |
| iC_4 | Isobutano |
| iC_5 | Isopentano |
| IW | Índice Wobbe |
| K | Constante de equilíbrio binária |
| L | Vazão molar de líquido |

| | |
|----------------|---|
| \bar{M} | Propriedade parcial molar |
| MM | Massa Molar |
| N_p | Número de estágios/pratos teóricos |
| $N_{p, reais}$ | Número de estágios/pratos reais |
| N_{pass} | Número de passagens |
| N_{test} | Número de testes de consistência termodinâmica |
| P | Pressão |
| ΔP_i^o | Desvio de pressão de vapor para o teste de ponto final |
| R | Constante dos gases ideais |
| SF | Fator de sistema (do inglês, <i>System Factor</i>) |
| T | Temperatura |
| u | Velocidade linear de vapor |
| u_f | Velocidade linear de vapor na condição de inundação |
| V | Vazão molar de vapor |
| v | Volume molar |
| x | Fração molar de líquido |
| Y | Concentração molar do componente em relação ao gás de entrada da coluna |
| y | Fração molar de vapor |
| Z | Fator de compressibilidade |
| $\%flood$ | Porcentagem em relação a condição de inundação |

Letras Gregas

| | |
|---------------|---|
| α_{ij} | Parâmetro de não-aleatoriedade para a interação i-j |
| γ | Coefficiente de atividade |
| θ | Propriedade termodinâmica qualquer em base molar |
| ρ | Densidade |
| ω | Fator acêntrico |

Subscritos

| | |
|--------|------------------------------------|
| c | Condição crítica |
| r | Condição reduzida |
| n | Número de estágio genérico |
| i, j | Componente genérico em uma mistura |

| | |
|----------|---------------------------------------|
| <i>G</i> | Referente a fase gás |
| <i>L</i> | Referente a fase líquida |
| <i>s</i> | Referente a líquido ou vapor saturado |

Sobrescrito

| | |
|----------|------------------------|
| <i>r</i> | Fluido de referência |
| 0 | Fluido simples |
| <i>E</i> | Propriedade em excesso |

Compostos Químicos

| | |
|--------|-----------------------|
| H_2S | Sulfeto de Hidrogênio |
| N_2 | Nitrogênio |
| H_2 | Hidrogênio |
| CO | Monóxido de Carbono |
| CO_2 | Dióxido de Carbono |

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 1.1 | Objetivos..... | 20 |
| <i>1.1.1</i> | <i>Objetivo Geral.....</i> | <i>20</i> |
| <i>1.1.2</i> | <i>Objetivos Específicos</i> | <i>20</i> |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 21 |
| 2.1 | Gás Natural..... | 21 |
| <i>2.1.1</i> | <i>Especificações de Qualidade</i> | <i>22</i> |
| <i>2.1.1.1</i> | <i>Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos</i> | <i>23</i> |
| <i>2.1.1.2</i> | <i>Poder Calorífico Superior (PCS).....</i> | <i>23</i> |
| <i>2.1.1.3</i> | <i>Índice Wobbe.....</i> | <i>24</i> |
| <i>2.1.1.4</i> | <i>Número de Metano</i> | <i>24</i> |
| <i>2.1.2</i> | <i>Cadeia Produtiva do Gás Natural.....</i> | <i>25</i> |
| 2.2 | Tecnologias de Transporte e Armazenamento de Gás Natural | 26 |
| <i>2.2.1</i> | <i>Fase Líquida.....</i> | <i>27</i> |
| <i>2.2.2</i> | <i>Fase Gasosa.....</i> | <i>28</i> |
| <i>2.2.2.1</i> | <i>Gasodutos.....</i> | <i>28</i> |
| <i>2.2.2.2</i> | <i>Gás Natural Comprimido (GNC).....</i> | <i>29</i> |
| <i>2.2.3</i> | <i>Gás Adsorvido.....</i> | <i>31</i> |
| 2.3 | Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN) | 32 |
| <i>2.3.1</i> | <i>Expansão Joule-Thomson</i> | <i>34</i> |
| <i>2.3.2</i> | <i>Refrigeração Simples.....</i> | <i>35</i> |
| <i>2.3.3</i> | <i>Absorção Refrigerada.....</i> | <i>36</i> |
| <i>2.3.4</i> | <i>Turbo-expansão.....</i> | <i>38</i> |
| 2.4 | Outras Aplicações da Absorção na Indústria do Gás Natural..... | 39 |
| 3 | MODELOS E MÉTODOS | 41 |
| 3.1 | Modelo Termodinâmico..... | 41 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3.1.1 | <i>Seleção de Modelos Termodinâmicos</i> | 41 |
| 3.1.1.1 | <i>Ideal</i> | 44 |
| 3.1.1.2 | <i>Lee-Kesler-Plöcker (LKP)</i> | 44 |
| 3.1.1.3 | <i>NRTL-RK</i> | 47 |
| 3.1.1.4 | <i>Peng-Robinson (PR)</i> | 48 |
| 3.1.2 | <i>Dados Experimentais</i> | 49 |
| 3.1.3 | <i>Testes de Consistência Termodinâmica</i> | 50 |
| 3.1.3.1 | <i>Teste de Herington</i> | 51 |
| 3.1.3.2 | <i>Teste de Van Ness</i> | 51 |
| 3.1.3.3 | <i>Teste de Ponto</i> | 52 |
| 3.1.3.4 | <i>Teste de Diluição Infinita</i> | 52 |
| 3.1.3.5 | <i>Teste da Equação de Estado</i> | 53 |
| 3.1.3.6 | <i>Teste do Ponto Final</i> | 53 |
| 3.1.3.7 | <i>Qualidade Geral dos Dados (ODQ)</i> | 54 |
| 3.2 | <i>Fluxograma e Descrição do Processo</i> | 54 |
| 3.3 | <i>Dimensionamento da Coluna de Absorção</i> | 56 |
| 3.3.1 | <i>Vazão de Óleo de Absorção</i> | 57 |
| 3.3.2 | <i>Número Mínimo de Estágios</i> | 57 |
| 3.3.2.1 | <i>Gases Diluídos</i> | 58 |
| 3.3.2.2 | <i>Gases Não-Diluídos</i> | 59 |
| 3.3.3 | <i>Número de Estágios Reais</i> | 60 |
| 3.3.4 | <i>Diâmetro e Altura da Coluna</i> | 60 |
| 3.3.4.1 | <i>Velocidade Máxima de Inundação</i> | 61 |
| 3.3.4.2 | <i>Número de Passagens</i> | 64 |
| 3.3.4.3 | <i>Espaçamento dos Pratos</i> | 65 |
| 3.3.4.4 | <i>Design Hidráulico do Estágio</i> | 66 |
| 3.3.5 | <i>Outros Cálculos</i> | 68 |

| | | |
|----------------|---|------------|
| 4 | RESULTADOS..... | 69 |
| 4.1 | Modelos Termodinâmicos..... | 69 |
| <i>4.1.1</i> | <i>Dados Experimentais.....</i> | <i>69</i> |
| <i>4.1.2</i> | <i>Escolha do Modelo Termodinâmico.....</i> | <i>72</i> |
| <i>4.1.3</i> | <i>Simulação Molecular.....</i> | <i>78</i> |
| 4.2 | Dimensionamento da Coluna de Absorção..... | 80 |
| <i>4.2.1</i> | <i>Caracterização do GN e Temperatura de Alimentação da Coluna.....</i> | <i>80</i> |
| <i>4.2.2</i> | <i>Composição e Vazão do Óleo de Absorção.....</i> | <i>82</i> |
| <i>4.2.2.1</i> | <i>Influência da Pré-saturação do Óleo.....</i> | <i>85</i> |
| <i>4.2.2.2</i> | <i>Diagramas Hidráulicos.....</i> | <i>87</i> |
| <i>4.2.2.3</i> | <i>Perfil de Temperatura e de Composição ao longo da coluna.....</i> | <i>89</i> |
| <i>4.2.2.4</i> | <i>Escolha da Vazão de Óleo.....</i> | <i>92</i> |
| <i>4.2.3</i> | <i>Diferentes Composições de GN.....</i> | <i>93</i> |
| 4.3 | Análise de Sensibilidade da Coluna Dimensionada..... | 97 |
| <i>4.3.1</i> | <i>Geometria considerada.....</i> | <i>98</i> |
| <i>4.3.2</i> | <i>Mudança da temperatura de alimentação do gás.....</i> | <i>98</i> |
| <i>4.3.3</i> | <i>Diferentes composições de GN de entrada.....</i> | <i>102</i> |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 105 |
| | REFERÊNCIAS..... | 107 |

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia associada ao gás natural (GN) para uso veicular como combustível vem sendo objeto de estudos de diversos pesquisadores. Além de mais econômico que a gasolina e que o diesel, o GN possui um grande potencial energético e uma baixa emissão de poluentes (BASTOS-NETO *et al.*, 2005; TALU, 1993). Com o aumento do preço do petróleo e com a preocupação ambiental crescente, a utilização do gás natural como insumo energético vem ganhando notabilidade na sociedade, apresentando um aumento de 86,04% entre 2008 e 2017 (EPE, 2018).

O gás natural ofertado ao mercado é especificado em Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN) para que sua composição seja normatizada aos padrões legais definidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). São conhecidas na literatura quatro tecnologias para especificação do GN (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008), todas baseadas em processos criogênicos para a liquefação das frações mais pesadas dos componentes do gás natural: absorção refrigerada, expansão de Joule-Thompson, refrigeração simples e turbo-expansão. Assim, a otimização do processamento do gás que será disponibilizado para o mercado torna-se elemento essencial para redução do custo agregado ao combustível, além de proporcionar uma melhoria na qualidade do gás vendido.

Devido às distâncias existentes entre as UPGNs e os centros consumidores, a etapa de transporte é primordial para o melhor aproveitamento do gás natural. O transporte pode ser feito na forma líquida, em tanques resfriados, ou na forma gasosa, em gasodutos ou comprimido em tanques de armazenamento, citando as formas mais comuns (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). O alto custo agregado a esse transporte limita a ampla utilização do gás natural como combustível.

Em razão de sua baixa densidade energética em condições de temperatura ambiente, o gás natural necessita ser comprimido até pressões elevadas (aproximadamente 20 MPa) para transporte e utilização (MENON; KOMARNENI, 1998; TALU, 1993). Já para o transporte em fase líquida, o GN precisa ser refrigerado até uma temperatura de $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém o gás fica suscetível a variações de temperatura dentro do tanque de transporte, causando oscilações na pressão interna (MENON; KOMARNENI, 1998).

Outras tecnologias de transporte e armazenamento do gás natural estão sendo desenvolvidas para contornar as dificuldades existentes com custos e segurança. A utilização

do gás natural em sua forma adsorvida em materiais porosos (GNA) permite a redução da pressão interna, trabalhando entre 3,5 e 4 MPa (MOTA, 1999; TALU, 1993), deixando o processo mais seguro e com uma maior flexibilidade geométrica (MENON; KOMARNENI, 1998; QUINN; MACDONALD, 1992; RIOS et al., 2011; TALU, 1993). Todavia, a composição permitida pela legislação do gás natural seco (GNS) provoca a desativação do material adsorvente ao longo dos ciclos. Os hidrocarbonetos superiores ao etano não são removidos durante a etapa de dessorção, acumulando-se no tanque e reduzindo a capacidade disponível (MOTA, 1999). Portanto, faz-se necessária uma remoção das frações de hidrocarbonetos que provocariam a desativação, antes do armazenamento na forma adsorvida.

A composição ideal de gás para uso da tecnologia GNA pode ser obtida pelas tecnologias tradicionais de processamento já citadas, como absorção refrigerada e turbo-expansão, variando as condições de operação, como temperatura, pressão ou vazão de adsorvente. Esses métodos, todavia, apresentam um elevado custo energético para adequar a uma especificação mais restrita. Processos envolvendo adsorção, por exemplo, *pressure swing adsorption* (PSA) (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; SIRCAR, 2006) também podem ser utilizados para especificar o gás natural.

Diversos autores buscaram metodologias para otimização do processamento do gás natural e reduzir os custos envolvidos no processamento (FISSORE; SOKEIPRIM, 2011; GETU et al., 2013; GHORBANI; SHIRMOHAMMADI; MEHRPOOYA, 2018; LUYBEN, 2016; RINCÓN; JIMÉNEZ-JUNCA; DUARTE, 2016). Em sua maioria, esses autores focam na otimização do processo de turbo-expansão, por ser mais moderno e capaz de especificar o gás em mais frações. Contudo, ainda existem unidades de processamento que utilizam tecnologia de absorção refrigerada, sendo importante o estudo da redução de custos envolvido nesse processo para readequação dessas unidades. Além disso, a absorção refrigerada permite uma maior integração do processo, modificando facilmente condições de operações, como a temperatura de alimentação do gás no separador. Isso possibilita operação sob ampla faixa de temperatura, a depender das condições do gás de alimentação, ou da composição desejada. Assim, a escolha do estudo focado na absorção refrigerada visa a uma possibilidade de utilização das instalações já existentes.

1.1 Objetivos

A seguir, são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos definidos para esse trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar e dimensionar uma coluna de absorção para o processo de produção de gás natural através da tecnologia de absorção refrigerada utilizando o software de simulação *Aspen Plus*. Busca-se comparar os custos energéticos para produção do gás natural especificado para uso na forma de gás natural veicular (GNV) a partir da absorção refrigerada tradicional com os custos do processo de absorção modificado para obtenção do gás na composição adequada ao uso do GNA.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos traçados para auxiliar na obtenção do objetivo geral são:

- a) a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor, escolher o modelo termodinâmico que melhor representa as interações entre os hidrocarbonetos presentes no gás natural;
- b) dimensionar uma coluna de absorção para processamento de gás natural capaz de especificar o GN para composição necessária a ser utilizada na tecnologia GNA;
- c) avaliar a sensibilidade do dimensionamento da coluna absorvedora quanto aos parâmetros envolvidos no projeto, como vazão de óleo de absorção e composição do gás;
- d) estudar a influência das condições de temperatura de alimentação do gás na operação da coluna de absorção;
- e) avaliar a sensibilidade de uma coluna já dimensionada a diferentes composições de GN.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo apresentará uma coletânea das informações necessárias para o desenvolvimento deste trabalho, incluindo informações quanto ao gás natural: composição, cadeia produtiva e produção, bem como informações sobre as UPGN e as tecnologias existentes para o processamento do GN.

2.1 Gás Natural

O gás natural é, atualmente, a terceira principal fonte energética mundial, atrás apenas do petróleo e do carvão mineral. Com um crescimento na sua produção e no seu consumo, o gás natural demonstra um elevado potencial de matriz energética no futuro. Na última década, o consumo de gás natural cresceu cerca de 2,5%, valor superior ao do carvão mineral, de 0,8%, e o do petróleo, de 1,1% (BP, 2020).

Esse elevado potencial como matriz energética é explicado pelo alto poder calorífico e pela grande disponibilidade de reservas. Segundo o relatório da BP (2020), em 2019, foram identificados 198,8 trilhões de Nm³ de gás em reservas provadas ao redor do planeta; valor comparável ao total de reservas de petróleo existentes. Além disso, mesmo não sendo uma matriz renovável, o GN possui uma combustão menos poluente, por emitir menor quantidade de CO₂ por energia utilizada do que outros combustíveis fósseis, como o diesel e a gasolina (KIDNAY; PARRISH, 2006), sendo, portanto, uma alternativa mais ecológica a outros combustíveis fósseis.

No âmbito nacional, todavia, a utilização do gás natural ainda é pequena, ocupando apenas a quarta posição na matriz energética nacional. Mesmo apresentando um crescimento de 45% na sua produção desde 2013, sua utilização teve um recuo entre 2017 e 2018, por conta da queda na geração de energia termelétrica (EPE, 2019). No primeiro semestre de 2020, a produção média foi de 126,05 milhões de Nm³/dia extraídos no país, com apenas 40% desse valor sendo ofertado ao mercado nacional (BRASIL, 2020). Do restante, 70% do GN é reinjetado, aproximadamente 20% é consumido nas unidades de exploração e produção, 6% é absorvido pelas UPGN como insumo, e os outros 4% são perdidos em queima. Contudo, esse valor ofertado ao mercado não é suficiente para suprir a demanda de gás natural nacional, sendo necessária a importação de GN. Foram importados, em média, 18,7 milhões de Nm³/dia de GN da Bolívia em 2019, aproximadamente 24% da demanda nacional (BRASIL, 2020).

O gás natural é comumente definido como a forma gasosa do petróleo, sendo uma mistura de hidrocarbonetos que, mesmo nas condições do reservatório, encontra-se na fase gás. No Brasil, o GN é definido pelo Artigo 6º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 (BRASIL, 1997). Além dos hidrocarbonetos, o gás natural também apresenta outros componentes inorgânicos, como N_2 , CO_2 , e em menor quantidade, água, componentes sulfurados (H_2S , CS_2 , COS) e mercúrio. Sua composição varia com a região que o gás é extraído, podendo apresentar diferentes proporções dos componentes que são regularmente encontrados. A Tabela 1 apresenta as composições usuais encontradas para o gás natural explorado no território brasileiro.

Tabela 1 – Composições típicas do gás natural encontrado no Brasil

| Composição (%) | Ceará/ Rio Grande do Norte | Sergipe / Alagoas | Bahia | Espírito Santo | Rio de Janeiro | São Paulo | Amazonas |
|--|----------------------------------|----------------------|-------|-------------------|-------------------|-----------|----------|
| C ₁ | 74,53 | 81,32 | 81,14 | 88,16 | 79,69 | 87,98 | 68,88 |
| C ₂ | 10,40 | 8,94 | 11,15 | 4,80 | 9,89 | 6,27 | 12,20 |
| C ₃ | 5,43 | 3,26 | 3,06 | 2,75 | 5,90 | 2,86 | 5,19 |
| C ₄ | 2,81 | 1,84 | 1,39 | 1,55 | 2,13 | 1,16 | 1,80 |
| C ₅ | 1,30 | 0,74 | 0,72 | 0,44 | 0,77 | 0,27 | 0,43 |
| C ₆₊ | 1,40 | 0,42 | 0,30 | 0,44 | 0,44 | 0,07 | 0,18 |
| N ₂ | 1,39 | 1,51 | 1,43 | 1,62 | 0,80 | 1,16 | 11,12 |
| CO ₂ | 2,74 | 1,97 | 0,81 | 0,24 | 0,50 | 0,23 | 0,20 |
| H ₂ S (mg/m ³) | 1,50 | 7,50 | 7,60 | 7,50 | 6,70 | Traços | - |

Fonte: (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

A chamada “riqueza do gás” é relacionada à fração de hidrocarbonetos presentes superiores ao propano. O gás natural é considerado rico quando possui mais de 7% de sua composição molar de hidrocarbonetos superiores ao propano (C₃₊). Caso essa fração seja menor que 7%, denomina-se gás pobre. Esse nome deriva do maior valor agregado aos hidrocarbonetos mais pesados. Os produtos derivados desses alcanos pesados, como GLP e a gasolina natural, possuem um valor de mercado superior ao do gás especificado.

2.1.1 Especificações de Qualidade

O gás natural extraído dos reservatórios ainda não possui a qualidade necessária para ser transportado por dutos ou comprimido. Por esta razão, antes de chegar ao mercado consumidor o gás deve ser especificado, visando à sua adequação aos padrões de qualidade,

que incluem aspectos energéticos e de composição. A Tabela 2, abaixo, evidencia os limites determinados pela ANP, no caso do Brasil, e pelo GPSA (*Gas Processing Suppliers Association*) para padrões internacionais.

Tabela 2 – Especificação do Gás Natural no Brasil, considerando a região Sudeste, e o padrão internacional

| Característica | Brasil | | | Internacional | | |
|---|--------|--------|-------------------|---------------|-----------|------------------------|
| | Mínimo | Máximo | Unidade | Mínimo | Máximo | Unidade |
| Metano (C ₁) | 85,0 | - | % mol | 75 | - | % mol |
| Etano (C ₂) | - | 12,0 | % mol | - | 10 | % mol |
| Propano (C ₃) | - | 6,0 | % mol | - | 5 | % mol |
| Butano e mais pesados (C ₄₊) | - | 3,0 | % mol | - | 2,5 | % mol |
| Oxigênio (O ₂) | - | 0,5 | % mol | - | 1 | % mol |
| Inertes (CO ₂ + N ₂) | - | 6,0 | % mol | - | 3 | % mol |
| Dióxido de Carbono (CO ₂) | - | 3,0 | % mol | - | 2–3 | % mol |
| Teor total de enxofre | - | 70 | mg/m ³ | - | 5–20 | g/100 Nft ³ |
| Gás Sulfídrico (H ₂ S) | - | 10 | mg/m ³ | - | 0,25–0,30 | g/100 Nft ³ |
| Poder Calorífico Superior | 35.000 | 42.000 | kJ/m ³ | 950 | 1150 | Btu/Nft ³ |
| Índice de Wobbe | 46.500 | 52.500 | kJ/m ³ | - | - | - |
| Ponto de Orvalho da Água | - | -45 | °C (a 1 atm) | - | - | - |
| Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos | - | 0 | °C (a 4,5 MPa) | - | - | - |
| Número de Metano | 65 | - | - | - | - | - |

Fonte: (ANP, 2008; GPSA, 2004).

As definições técnicas de alguns parâmetros citados na portaria da ANP são detalhadas a seguir.

2.1.1.1 Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos

O ponto de orvalho dos hidrocarbonetos (POH) representa a temperatura na qual ocorre a liquefação dos hidrocarbonetos presentes no gás. Segunda a Resolução nº 16 da ANP (2008), dispensa-se a medição do POH caso a concentração molar de propano for inferior a 3% e a de C₄₊ inferior a 1,5%. Caso contrário, o gás deve passar por ensaios à pressão de 4,5 MPa para obtenção do valor de POH.

2.1.1.2 Poder Calorífico Superior (PCS)

Representa a quantidade de calor liberado durante o processo de combustão completa do gás a pressão constante. O ensaio para obtenção do PCS considera a temperatura

dos produtos a mesma que a dos reagentes, uma vez que a água formada está no estado líquido. Assim, na determinação do PCS, inclui-se o calor latente de condensação da água (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008). A referência utilizada pela ANP considera temperatura igual a 293,15 K e pressão de 101,325 kPa.

2.1.1.3 Índice Wobbe

O índice Wobbe (IW) representa a quantidade energética por unidade de volume que é possível passar por um determinado orifício. Esse índice é utilizado para comparar a energia produzida por diferentes gases para aplicação em um equipamento, permitindo prever o desempenho do gás em um dado motor. Quanto maior o valor de IW, maior a energia térmica liberada pelo gás durante sua combustão (KLIMSTRA, 1986). O índice Wobbe é calculado pelo quociente entre o poder calorífico superior e a densidade relativa, como demonstra a Equação 1 $IW = \sqrt{PCS/\rho_r}$ (1). A densidade relativa, Equação 2 $\rho_r = MM_{gás}/MM_{ar}$ (2), é obtida pela razão entre a massa molar do gás combustível e a massa molar do ar. Todas as medidas nas mesmas condições de temperatura e pressão, no caso da ANP, 293,15 K e 101,325 kPa.

$$IW = \sqrt{PCS/\rho_r} \quad (1)$$

$$\rho_r = MM_{gás}/MM_{ar} \quad (2)$$

2.1.1.4 Número de Metano

O número de metano (NM) é uma característica baseada na composição do gás e determina a tendência de detonação do GN. Primeiro, calcula-se o número de octano motor (MON), através da Equação $3MON = 137,78.x_{C_1} + 29,948.x_{C_2} - 18,193.x_{C_3} - 167,062.x_{C_4} + 181,233.x_{CO_2} + 26,994.x_{N_2}$ (3), que relaciona a composição com a resistência à detonação em altas rotações de motor em plena carga.

$$MON = 137,78.x_{C_1} + 29,948.x_{C_2} - 18,193.x_{C_3} - 167,062.x_{C_4} + 181,233.x_{CO_2} + 26,994.x_{N_2} \quad (3)$$

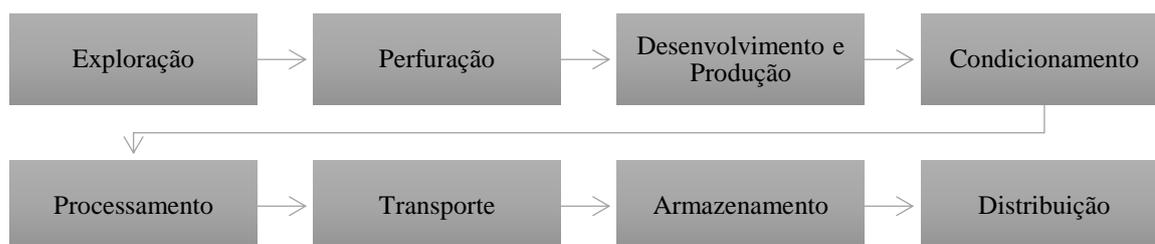
Nessa equação, os valores de x representam as composições molares de cada um dos componentes subscritos. A partir do valor de octanagem equivalente, o número de metano é calculado por uma correlação linear, dada pela Equação 4.

$$NM = 1,445 \times MON - 103,42 \quad (4)$$

2.1.2 Cadeia Produtiva do Gás Natural

A cadeia produtiva do gás natural possui oito etapas, iniciando com a exploração em busca de reservatórios até a distribuição dos produtos (Figura 1). Até a etapa de desenvolvimento e produção, o gás natural e o petróleo seguem juntos. A partir do condicionamento do gás, cada combustível sofre diferentes processos até chegar ao seu consumidor final.

Figura 1 – Fluxograma da cadeia produtiva do gás natural



Fonte: Elaboração própria.

De acordo com Vaz, Maia e dos Santos (2008), as etapas da cadeia de produção do gás natural são descritas como:

- a) Exploração: etapa inicial para obtenção de gás natural; consiste no estudo das estruturas propícias à existência de petróleo ou de gás natural, conduzindo à descoberta dos reservatórios.
- b) Perfuração: inicia-se após a identificação de uma região de possível acúmulo de hidrocarbonetos, com a perfuração do primeiro poço. Uma vez confirmada a presença de óleo ou de gás, são perfurados outros poços, delimitando a região de exploração.
- c) Desenvolvimento e produção: etapa de efetiva obtenção do gás natural ou petróleo. Parte do gás produzido é utilizado na própria área de produção, podendo ser utilizado como gás de elevação ou reinjetado para aumentar a recuperação do reservatório. O restante do gás pode ser transportado para

centros de tratamento ou queimado, caso não haja infraestrutura para o seu transporte.

- d) **Condicionamento:** no geral, esta etapa ocorre em regiões próximas às áreas produtoras. Durante o condicionamento, o GN recebe um tratamento primário para remover componentes que comprometam o processo de transporte até uma unidade de processamento. Dentre os componentes que são removidos, estão compostos sulfurados e gás carbônico, além de líquidos, como água e condensados de gás.
- e) **Processamento:** o principal objetivo desta etapa é separar a corrente de gás natural já condicionada em produtos de aplicação específica, visando a um maior valor agregado a cada fração. Após o condicionamento, o gás é transportado para uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), para ser especificado de acordo com as normas de comercialização. Na unidade, a riqueza removida do GNS deve ser separada em produtos comercializáveis.
- f) **Transporte:** o gás especificado, ou GNS, é finalmente transportado aos pontos de distribuição, como companhias distribuidoras estaduais, ou para grandes consumidores.
- g) **Armazenamento:** etapa que consiste na estocagem do gás natural, mais comum em regiões com variação de consumo do combustível, como por exemplo, países de clima mais frio, onde há um consumo mais elevado de GN durante o inverno do que durante outros períodos do ano.
- h) **Distribuição:** etapa final da cadeia produtiva do GN; consiste na entrega do gás ao consumidor final por parte das companhias distribuidoras.

2.2 Tecnologias de Transporte e Armazenamento de Gás Natural

O transporte e o armazenamento do gás natural são etapas primordiais na cadeia produtiva do GN por conta da distância entre as unidades de processamento e os centros consumidores. Por sua baixa densidade energética, o transporte e armazenamento de gás natural em condições ambientes não é atrativo. Para uma mesma demanda energética, o gás natural

ocupa um volume quase nove vezes maior do que o ocupado pela gasolina (MENON; KOMARNENI, 1998).

Visando a viabilizar o transporte do gás natural a partir do aumento de sua densidade, diversas alternativas foram desenvolvidas, considerando o deslocamento do gás natural em fase gasosa, por meio de gasodutos ou na forma de GNC, ou em fase líquida, como acontece no GNL. Além dessas tecnologias tradicionais, a adsorção do gás natural em sólidos porosos vem sendo objeto de estudo por pesquisadores ao longo dos anos (BASTOS-NETO *et al.*, 2005; MENON; KOMARNENI, 1998; RIOS *et al.*, 2011; TALU, 1993), apresentando-se como uma solução viável para a redução das pressões envolvidas no transporte em fase gasosa.

2.2.1 Fase Líquida

O gás natural é transportado em sua forma liquefeita à temperatura de aproximadamente $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ e à pressão ambiente, o que permite uma redução de 600 vezes do volume da mistura para transporte (KIDNAY; PARRISH, 2006; MENON; KOMARNENI, 1998). A liquefação do gás natural é utilizada principalmente para transportes à longa distância, através de navios ou caminhões (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). Contudo, por conta da temperatura envolvida, os custos de produção do GNL são superiores ao do GN na sua forma gasosa, refletindo no consumo de energia e na complexidade dos materiais necessários. O GNL é composto basicamente por metano, sendo necessária a separação das demais frações para o processo de liquefação; é também um combustível inodoro, sem cor, não corrosivo e atóxico.

Mesmo sendo possível de ser utilizado como combustível veicular, o GNL necessita de uma infraestrutura agregada que dificulta esse uso, sendo necessário tanques projetados para armazenamento em temperaturas criogênicas, com uma ventilação para compensar variações na pressão interna (KUMAR *et al.*, 2017; SPEIGHT, 2019). O abastecimento também se torna um limitante, uma vez que exigiria uma equipe treinada para trabalhar com líquido criogênico (MENON; KOMARNENI, 1998; MOKHATAB; POE; MAK, 2019). Todavia, a tecnologia GNL é capaz de produzir um combustível com uma densidade energética superior à obtida pela compressão do gás natural, conseguindo uma densidade energética comparável à da gasolina e à do diesel (SPEIGHT, 2019).

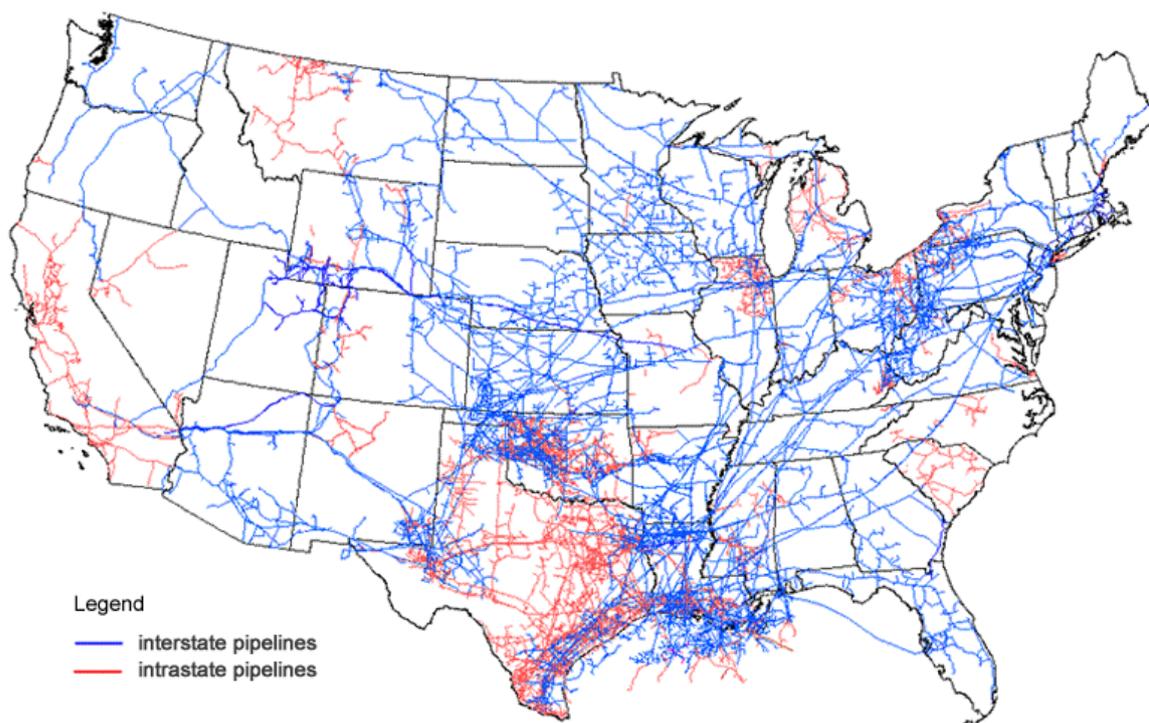
2.2.2 Fase Gasosa

O transporte em fase gasosa é feito pela compressão do gás, considerando o aumento da densidade energética proporcional ao aumento de pressão (KIDNAY; PARRISH, 2006). Esse processo possui um custo menor quando comparado ao da liquefação do gás, além de apresentar uma infraestrutura de uso mais vantajosa. O gás natural em sua forma gasosa encontra-se, no geral, em temperatura ambiente e altas pressões. O transporte do GN gasoso pode ser feito por meio de dutos ou armazenado em tanques.

2.2.2.1 Gasodutos

O transporte por gasodutos é o mais utilizado em alguns países, como os Estados Unidos, os membros da União Europeia e a Rússia, para cobrir grandes distâncias terrestres. O gás é comprimido até pressões entre 5,5 e 10,3 MPa, e transportado por meio de dutos entre as unidades de processamento e os centros de distribuição ou instalações de armazenamento (KIDNAY; PARRISH, 2006; SPEIGHT, 2019). No caso dos Estados Unidos, que são os maiores produtores de gás natural do mundo, a maior parte da movimentação de GN ocorre por meio de dutos. São cerca de 485 mil de km de dutos transportando uma produção de 920,9 bilhões de Nm³ em 2019 (BP, 2020), Figura 2.

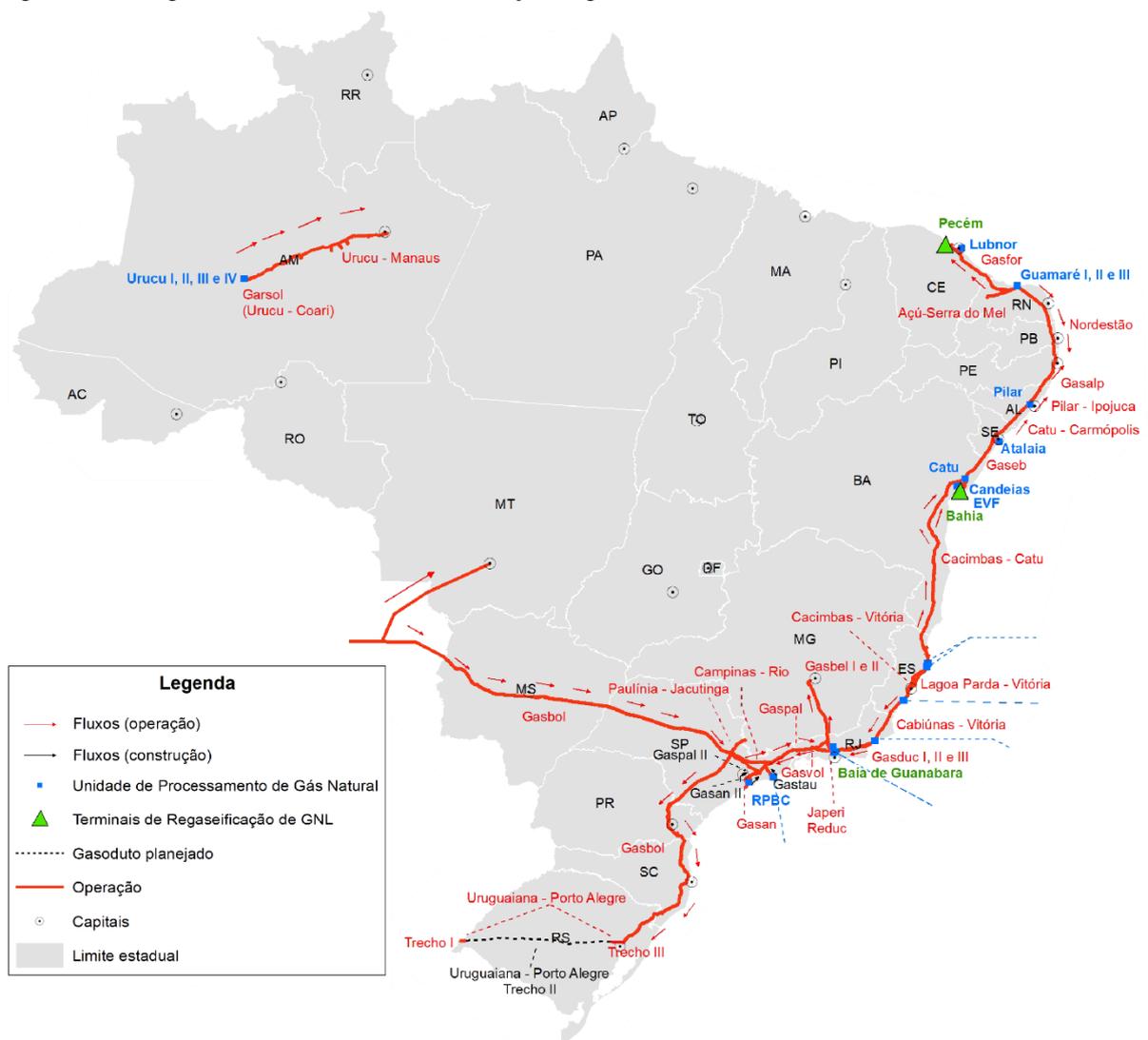
Figura 2 – Cartograma de gasodutos para transporte de gás natural nos Estados Unidos.



Fonte: (EIA, 2018)

O Brasil, por outro lado, possui uma malha dutoviária, apresentada na Figura 3, bem mais modesta, estando concentrada nas regiões de processamento próximas ao litoral, além do gasoduto entre a Bolívia e o Brasil, conhecido como GASBOL. Totalizando quase 9,5 mil km em extensão de dutos, essa rede transporta 66,48 milhões de Nm³/dia de gás natural (ANP, 2019; BRASIL, 2020).

Figura 3 – Cartograma infraestrutura e movimentação de gás natural no Brasil



Fonte: (ANP, 2020)

2.2.2.2 Gás Natural Comprimido (GNC)

Além do transporte por dutos, o GN pode ser comprimido e transportado em tanques feitos de aço, projetados para suportar altas pressões. O armazenamento do gás é feito em

tanques sob pressão entre 20 e 24 MPa, ocupando menos de 1% do volume necessário para GN sob pressão atmosférica (KHAN; YASMIN; SHAKOOR, 2015; MOKHATAB; POE; MAK, 2019; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008). O GNC é utilizado principalmente como combustível veicular e no transporte do gás entre o centro de distribuição e o consumidor (SPEIGHT, 2019); o gasto energético para compressão do GNC é cerca de 60% menor do que o GNL (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

O uso de GNC como combustível veicular, chamado de gás natural veicular (GNV), é limitado por conta da densidade energética do gás. Assim, é necessário um volume maior no tanque de abastecimento do gás natural do que em outros combustíveis líquidos, como gasolina ou diesel. No entanto, o GNV é um combustível mais seguro e menos poluente. Em caso de vazamento, o GN rapidamente se dispersa no ar, além de emitir menos monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio (NO_x) durante o processo de queima (BASTOS-NETO *et al.*, 2005; SPEIGHT, 2019).

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físico-químicas do GNV comparado a dois combustíveis líquidos: gasolina e diesel. É possível observar que a densidade energética do GNV é quase 43% menor do que a da gasolina. Contudo, o GNV apresenta um limite de inflamabilidade maior do que esses outros combustíveis. Dessa forma, por necessitar de uma maior concentração volumétrica presente para ser inflamável, O GNV é menos explosivo quando comparado à gasolina ou ao diesel, por necessitar de uma maior concentração volumétrica presente para ser inflamável. Entretanto, por conta da baixa densidade energética, o alcance de condução com o tanque é limitado, reduzindo a competitividade desse combustível frente à gasolina e ao diesel (KUMAR *et al.*, 2017).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do GNV, da gasolina e do diesel

| Propriedade | GNV | Gasolina | Diesel |
|---|------------|-----------------|---------------|
| Massa Molar (kg/mol) | 17,3 | 109 | 204 |
| Densidade Energética (MJ/m ³) | 24,6 | 42,7 | 36,0 |
| Limite de Inflamabilidade no Ar (% volume de ar) | 4,3 – 15,2 | 1,4 – 7,6 | 1,0 – 6,0 |

Fonte: (KHAN; YASMIN; SHAKOOR, 2015)

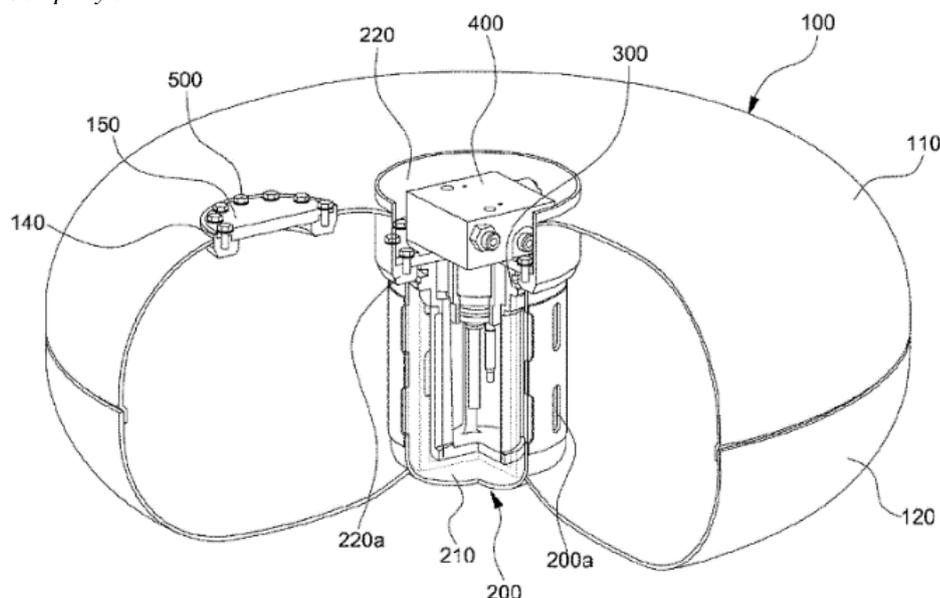
2.2.3 Gás Adsorvido

O armazenamento de gás natural a baixas pressões e à temperatura ambiente contornaria os problemas, vistos para GNC e GNL, da utilização de GN como combustível, como visto para GNC e GNL. A tecnologia de GNA (gás natural adsorvido) propõe a adsorção do GN em materiais porosos, permitindo a obtenção de uma densidade energética semelhante à obtida por GNC com apenas 20% do volume ocupado pelo gás comprimido (KUMAR *et al.*, 2017).

Com a redução de pressão obtida pela GNA, é possível obter uma flexibilidade da geometria do tanque de armazenamento e uma redução da sua espessura, reduzindo os custos de fabricação do tanque. Os custos de compressão do gás também são reduzidos, uma vez que não se faz mais necessária a existência de vários estágios de compressão para atingir a pressão final desejada (KUMAR *et al.*, 2017; VASILIEV *et al.*, 2000).

Busca-se viabilizar o uso do gás natural adsorvido para substituir a tecnologia GNC usada para abastecimento veicular. Seguindo essa linha de pesquisa, a *Hyundai Motors* depositou uma patente de um tanque considerando tecnologia GNA em fevereiro de 2020 (CHOI; RYU, 2020). Seus criadores descrevem que a invenção, que pode ser visualizada na Figura 4, foi motivada pela utilização do GN como combustível veicular, viabilizando a redução do volume ocupado pelo tanque dentro do veículo.

Figura 4 – Modelo de tanque para gás natural adsorvido patenteado pela *Hyundai Motor Company*®



Fonte: (CHOI; RYU, 2020)

Essa tecnologia, no entanto, é limitada pela composição do GN que chega ao mercado consumidor. Os primeiros experimentos realizados com tanques de armazenamento operando com tecnologia GNA consideravam apenas o metano na corrente de gás (MENON; KOMARNENI, 1998; SPANGLER, 1953; VASILIEV et al., 2000). Estudos posteriores mostram que a composição de outros hidrocarbonetos presentes no gás natural influenciam os ciclos de abastecimento, reduzindo a capacidade de gás a cada ciclo (MOTA, 1999; RIOS *et al.*, 2011). Assim, visando a uma ampla utilização da tecnologia GNA para abastecimento veicular, é necessário um GN sem a presença de hidrocarbonetos pesados, responsáveis pela desativação do adsorvente ao longo dos ciclos de carga e descarga (PEIXOTO, 2020).

2.3 Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN)

O design de uma UPGN, bem como sua operação, depende das condições do gás que chega à unidade e dos produtos desejados. Os processos são especificados para a melhor recuperação da fração de interesse do gás natural considerando as composições usuais na região de instalação da unidade. A UPGN apresenta duas regiões distintas, uma fria e outra quente, além de sistemas auxiliares de tratamento de produtos (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

Na região fria, as frações mais pesadas do gás natural são liquefeitas através de processos criogênicos sob pressões elevadas, produzindo o chamado líquido de gás natural (LGN). As frações mais leves que permanecem no estado gasoso são chamadas de gás natural seco (GNS). Também conhecido como gás residual ou gás combustível, o GNS é composto principalmente de metano e vendido ao mercado consumidor para aplicações como matriz energética, insumo industrial ou combustível veicular.

O LGN gerado segue para a região quente, que opera a baixas pressões e elevadas temperaturas, quando comparada à outra região. O tratamento do LGN permite a obtenção dos demais produtos de uma UPGN: propano, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina natural (C₅₊). Tecnologias de processamento mais robustas, como a turbo-expansão, são capazes de obter etano petroquímico e gás butano isolados, além dos produtos já citados. Além das tecnologias criogênicas de separação, sistemas auxiliares são utilizados para garantir uma otimização energética entre os equipamentos, bem como um correto tratamento das correntes de insumos e produtos.

Por definir as proporções entre GNS e LGN, o sistema criogênico é a etapa mais importante do processamento de gás natural. As diferentes tecnologias de geração criogênica

são utilizadas para melhor separar o gás para favorecer a recuperação de sua riqueza, ou seja, para aumentar a proporção de LGN obtido. A partir das condições do gás a ser especificado, o processo termodinâmico é definido para uma separação mais eficiente. As tecnologias utilizadas são listadas abaixo:

- a) Expansão Joule-Thomson;
- b) refrigeração simples;
- c) absorção refrigerada;
- d) turbo-expansão;

Até 2020, existem instaladas no Brasil 14 polos produtores de gás natural, com um volume processado igual a 61,4 milhões de Nm³/dia (ANP, 2019). A Tabela 4 apresenta os polos instalados por Estado, além de suas capacidades nominais, dos volumes processados no ano de 2018 e das tecnologias instaladas. Percebe-se que a maior parte do gás natural é processado em unidades que utilizam a turbo-expansão como tecnologia criogênica.

Tabela 4 – Tecnologias criogênicas utilizadas nas unidades de processamento de gás natural

| Polos Produtores | UF | Gás Natural Processado em 2018 (mil Nm³) | Capacidade Nominal (mil Nm³/dia) | Tecnologia |
|---------------------------|-----------|--|--|---|
| Urucu | AM | 3.716.874 | 12.200 | Absorção refrigerada (I) Turbo-expansão (II e III) |
| Lubnor | CE | - | 350 | Absorção refrigerada |
| Guamaré | RN | 485.758 | 5.700 | Absorção refrigerada (I) Turbo-expansão (II e III) |
| Alagoas | AL | 468.033 | 1.800 | Turbo-expansão |
| Atalaia | SE | 278.067 | 3.000 | Absorção refrigerada |
| Candeias | BA | 520.469 | 2.900 | Absorção refrigerada |
| Santiago | BA | - | 2.000 | Absorção refrigerada (I) Turbo-expansão (II) |
| Estação Vandemir Ferreira | BA | 1.750.310 | 6.000 | Joule-Thomson e Refrigeração simples |
| Cacimbas | ES | 2.468.777 | 16.000 | Turbo-expansão |
| Sul Capixaba | ES | 366.630 | 2.500 | Refrigeração simples |
| Reduc | RJ | 548.587 | 5.000 | Absorção refrigerada (I) Turbo-expansão (II) |
| Cabiúnas | RJ | 7.407.153 | 15.900 | Turbo-expansão |
| RPBC | SP | 218.284 | 2.300 | Joule-Thomson |
| Caraguatatuba | SP | 4.186.367 | 20.000 | Refrigeração simples |

Fonte: (ANP, 2019; EPE, 2016; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

Espera-se que, por conta do gás natural obtido a partir do Pré-Sal e do Pós-Sal, até 2050, as unidades sejam capazes de processar uma demanda de 220 milhões de Nm³/dia de gás natural úmido (GNU), quase duas vezes a demanda atual, correspondendo a investimentos de mais de 30 bilhões de reais nas UPGN (EPE, 2018). Como o volume de GLP importado ainda é elevado, representando 20% de todo o GLP disponível no mercado nacional (EPE, 2019), espera-se que esse investimento seja utilizado para melhor especificar o processamento, aumentando a recuperação das frações mais ricas do gás.

A escolha da tecnologia associada à separação das frações mais pesadas tem relação com a composição e com a vazão do gás que chega à UPGN, com a curva de produção do reservatório e com os produtos a serem especificados nesta unidade (KIDNAY; PARRISH, 2006; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008). O custo de operação é intrinsecamente associado ao grau de separação obtido, sendo importante uma análise prévia das necessidades de mercado.

2.3.1 Expansão Joule-Thomson

Baseado no resfriamento do gás através de uma expansão isentálpica em uma válvula, essa tecnologia é, possivelmente, a mais simples e de menor custo agregado dentre as utilizadas para processamento de GN (CAMPBELL, 1992; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

O gás que chega à UPGN passa por três etapas que caracterizam a tecnologia e por uma etapa opcional de compressão inicial, que é utilizada apenas se o gás recebido pela unidade estiver sob pressão muito baixa para permitir o resfriamento adequado pela válvula. Assim, o gás pode ser comprimido e em seguida resfriado para atingir os padrões adequados à utilização da unidade.

Após essa etapa opcional, o gás é resfriado em trocadores, de forma a otimizar o processo de expansão. Em seguida, a válvula isentálpica realiza a variação pressão do sistema, com uma conseqüente redução da temperatura, atingindo um equilíbrio de fases. A última etapa é a divisão dessas duas frações em um vaso separador. A qualidade do gás processado é definido pela temperatura atingida pela válvula, que também estabelece o ponto de orvalho do GNS (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

O sistema tem aplicação bem restrita, permitindo a separação apenas para o butano e para cadeias superiores, e em menor grau para o propano (KIDNAY; PARRISH, 2006). Caso

o gás a ser processado possua uma elevada riqueza, esta tecnologia não é capaz de especificar o gás para comercialização, sendo necessário o acoplamento de outro processo para se atingir a composição definida pela ANP.

A expansão de Joule-Thomson é muito utilizada como ferramenta de condicionamento, para a remoção de hidratos antes da corrente ser enviada para processamento, ou na UPGN, em processos combinados, para ajuste de ponto de orvalho do GNS (KIDNAY; PARRISH, 2006; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

2.3.2 Refrigeração Simples

Assim como a expansão Joule-Thomson, a Refrigeração Simples é um processo trivial e possui limitações para sua aplicação. Sua implementação necessita de um investimento superior ao da tecnologia anterior, e é utilizada em unidades de tratamento de gás natural com riqueza inferior a 7% da composição molar do gás natural (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

O sistema é baseado na troca térmica entre o gás natural e um fluido refrigerante, geralmente propano, produzido dentro da própria unidade. É necessário que o gás natural seja desidratado antes de chegar a esse processamento, evitando a formação de hidratos e a consequente diminuição da eficiência do processo. O processo é iniciado com a injeção de monoetilenoglicol (MEG) na corrente, que funciona como agente desidratante. Em seguida, o gás é resfriado e o MEG é separado da fração líquida gerada. A fração gasosa gerada é o próprio GNS, já especificado. O LGN, por fim, segue para tratamento de recuperação do etano e para o fracionamento dos demais componentes (GPSA, 2004; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

A unidade de Caraguatatuba, no Estado de São Paulo, possui um elevado volume de gás natural processado em um ano, o segundo maior do Brasil, e opera a partir de um sistema de refrigeração simples. Esta unidade recebe gás natural a uma pressão de 4500 kPa, como uma mistura de 50% do gás vindo do Pré-Sal e os outros 50% vindos do Pós-Sal. A composição dessa mistura fica aproximadamente 80% de metano, 10% de etano, 6% de inerte e 4% em mol de C₃₊, antes do processamento. Sendo assim, um processo simplificado de refrigeração, operando à -34 °C, é capaz de especificar corretamente o GNS, sem se preocupar com uma alta recuperação de LGN (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

2.3.3 Absorção Refrigerada

Baseado em um processo de transferência de massa entre a corrente gasosa e uma corrente líquida, a absorção refrigerada é uma das tecnologias mais antigas que possibilitam uma efetiva separação das frações de hidrocarbonetos mais pesados. Esse processo foi muito utilizado entre as décadas de 1910 e 1970 (MOKHATAB; POE; MAK, 2019), sendo substituído por processos com turbo-expansores por conta do elevado custo de operação e de manutenção em relação à produtividade e ao grau de especificação.

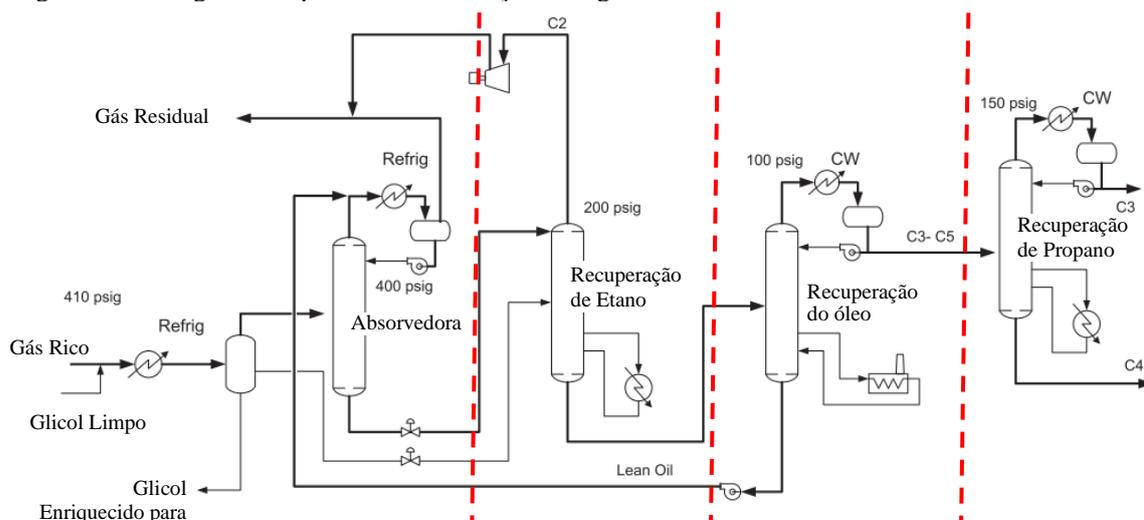
A operação ocorre em duas etapas: inicialmente, com uma refrigeração da corrente de gás natural que chega à unidade, seguida pela absorção em contracorrente das frações mais pesadas por um solvente. Esse solvente, conhecido como óleo de absorção ou *lean oil*, deve possuir características que favoreçam o processo, como elevada solubilidade do gás, além de ser atóxico, estável e pouco volátil. As unidades que operam com esse tipo de tecnologia, usualmente, utilizam como óleo de absorção a aguarrás ou outros óleos produzidos durante o fracionamento do petróleo (GPSA, 2004; KIDNAY *et al.*, 2011; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

O processo é determinado por uma relação entre a temperatura do gás de entrada, a pressão da coluna e a vazão de óleo. A absorção é um fenômeno no qual massa é transferida da fase gás para o líquido, com a migração de componentes gasosos para o solvente até ser atingido o equilíbrio termodinâmico. É uma operação de transferência de massa essencialmente exotérmica, ou seja, ocorre um aumento na temperatura interna da coluna ao longo do processo. A absorção a temperaturas baixas favorece essa migração do gás para o líquido, atenuando o efeito de evaporação do óleo por conta do aumento da temperatura. Sendo assim, para uma mesma vazão de solvente, uma menor temperatura permite uma melhor recuperação das frações de LGN no óleo rico (GPSA, 2004; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008). A pressão também influencia na fração de recuperação, sendo o processo de absorção favorecido pelo aumento dessa propriedade. A combinação favorável dessas três variáveis (pressão, vazão e temperatura) permite maiores recuperações da riqueza do gás.

São identificadas duas correntes saindo da absorvedora: uma corrente gasosa, que não é absorvida e uma corrente líquida de óleo rico, recuperada no fundo da coluna. Esse fluxo de óleo rico segue para outras etapas de tratamento, visando à recuperação de cada uma das frações desejadas. O solvente é recuperado e reutilizado no processo. A refrigeração do gás antes de entrar na coluna ocorre de forma semelhante ao processo de refrigeração simples,

abordado no Tópico 2.3.2, com a necessidade da adição de desidratantes e de posterior recuperação destes, para evitar a formação de hidratos. Um esquema do processo de absorção refrigerada pode ser observado na Figura 5, abaixo.

Figura 5 – Fluxograma do processo de Absorção Refrigerada



Fonte: adaptado de Mokhtab, Poe e Mak, 2019.

Por ser um processo mais complexo, a absorção refrigerada possui um custo mais elevado quando comparada aos processos anteriores. O custo dessa operação é impactado, principalmente, pela vazão utilizada do solvente e pela carga energética para regeneração da aguarrás, sendo de extrema importância uma análise das condições operacionais (KIDNAY; PARRISH, 2006).

A unidade deve ser dimensionada para uma capacidade nominal mínima de processamento de gás natural que torne o processo economicamente rentável. De acordo com Vaz, Maia e Dos Santos (2008), uma planta com tecnologia de absorção refrigerada necessita operar com capacidade mínima nominal igual a 1.000.000 Nm³/dia para o processo ser lucrativo em pouco tempo de investimento. Porém caso a fração de hidrocarbonetos pesados (C₃₊) seja superior a 10%, a planta consegue operar satisfatoriamente com capacidades até menores.

2.3.4 Turbo-expansão

Dentre as tecnologias disponíveis para processamento de gás natural, a turbo-expansão é a mais eficiente, conseguindo obter uma riqueza no gás residual próxima a zero. Essa tecnologia surgiu em 1964, no Texas, e desde então é a mais utilizada para especificação do GNS e para recuperação de LGN (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). Em determinadas condições de operação, o processo é o único capaz de gerar etano petroquímico, produzindo um gás residual com composição superior a 90% de metano (GPSA, 2004; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

O processo se baseia na condensação das frações mais pesadas através de uma expansão isentrópica. O gás que chega à unidade passa por uma etapa inicial de refrigeração, condensando as frações mais pesadas do gás. Em seguida, segue para uma expansão isentrópica, onde a temperatura da mistura é reduzida, liquefazendo todos os componentes mais pesados que o metano. A corrente de vapor que sai do processo já é o gás especificado, seguindo para compressão e comercialização. A corrente de LGN, por sua vez, é enviada para uma etapa de fracionamento, recuperando seus componentes em frações individuais (etano petroquímico, propano, butano e gasolina natural).

Além de liquefazer a riqueza do gás, o processo gera trabalho na turbina, que pode ser aproveitado para a compressão do gás residual ou para uma compressão inicial do gás que chega à planta. A turbo-expansão é o processo que fornece a maior queda de temperatura do sistema a uma dada perda de pressão, conseguindo atingir temperaturas menores que -95°C . (KIDNAY; PARRISH, 2006)

Ao mesmo passo em que o processo apresenta grande simplicidade, por se tratar de uma etapa de refrigeração e de uma etapa de expansão, apresenta também o maior custo de operação envolvido. Pelo alto grau de separação dos componentes envolvidos, para se obter uma operação economicamente, é necessária uma capacidade nominal superior a 2.500.000 Nm^3/dia (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

2.4 Outras Aplicações da Absorção na Indústria do Gás Natural

Como já descrito, a absorção é um processo de transferência de massa com passagem de componentes presentes no gás para o líquido, baseada na solubilidade dos componentes no líquido. Esse processo pode ser utilizado para recuperação de um composto na corrente líquida ou para purificação da corrente gasosa. Absorção física e a absorção química podem ser utilizadas no processo de tratamento de gás natural para o condicionamento do gás, removendo água, sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2), bem como na etapa de processamento, durante a recuperação das frações mais pesadas presentes no gás, normalmente integrada a um sistema de refrigeração (CAMPBELL, 1992).

Na última década, essa tecnologia aplicada à etapa de processamento foi pouco estudada, sendo interessante a retomada do estudo pelas possibilidades de integração a outras etapas da cadeia produtiva do GN, como a etapa de condicionamento do gás. A otimização dos processos envolvidos na obtenção de GNS e LGN visam à redução dos custos agregados a

produtos, tornando-os mais atrativos ao mercado. A absorção é extensamente estudada como parte do condicionamento do gás natural, buscando-se uma melhoria dos solventes e uma redução do custo de instalação e de operação.

Rincón, Jiménez-Junca e Duarte (2016) estudaram a absorção como forma de separar simultaneamente a água e os hidrocarbonetos pesados (C_{5+}) da corrente de gás natural. Os autores observaram que o óleo de absorção utilizado, o *lean oil*, possui características semelhantes às do trietilenoglicol (TEG). Assim, a utilização de um óleo de absorção que fosse uma mistura de TEG-*lean oil* reduziria os custos de processamento, não sendo necessários processos distintos para separação da água e do LGN.

Ghorbani, Shirmohammadi e Mehrpooya (2018) buscam otimizar o processo de recuperação da riqueza do gás natural, juntamente com um aproveitamento energético para redução do custo de obtenção do GNL. O sistema sugerido conta com uma coluna de absorção integrada a um sistema de refrigeração em cascada, responsável por resfriar o GN até as temperaturas criogênicas necessárias para a operação.

Peters *et al.* (2011) consideram a utilização de absorção para o adoçamento do gás natural, ou seja, para a remoção de H_2S e CO_2 , com aminas. Os autores se baseiam na reação dos compostos ácidos e a amina, dissolvendo estes na fase líquida. Focando seus estudos na comparação do processo de adoçamento do GN por absorção com amina ao processo de adoçamento por separação em membranas.

Karadas, Atilhan e Aparicio (2010) avaliam a substituição das aminas no processo de absorção de componentes ácidos por líquidos iônicos. Os autores demonstram que mesmo que atrativos, os líquidos iônicos não são bons solventes, pela baixa solubilidade de H_2S e CO_2 neles. Contudo, destacam que a baixa pressão de vapor dessa nova classe de material, bem como sua alta estabilidade térmica, mesmo a altas pressões, são vantagens para o processo, sugerindo, por fim, uma análise de outros pares de cátions e ânions para substituição dos solventes orgânicos utilizados.

3 MODELOS E MÉTODOS

Este capítulo trará os equacionamentos e os conhecimentos necessários para a obtenção dos resultados. Inicialmente, o capítulo aborda os modelos termodinâmicos testados e os dados experimentais escolhidos. Em seguida, é apresentado o fluxograma da planta, descrevendo as etapas a serem seguidas. Por fim, detalha-se o equacionamento para o dimensionamento da coluna de absorção, com as considerações de números de estágios e de diâmetro do equipamento.

3.1 Modelo Termodinâmico

A modelagem e a simulação de um processo não devem se basear apenas na reprodução dos equipamentos e das correntes existentes, fazendo-se necessária uma representação fidedigna do sistema completo, incluindo as características físico-químicas das moléculas, como pressão de vapor, densidade e solubilidade, bem como suas propriedades de transporte, como viscosidade, condutividade térmica e difusividade, e suas interações intermoleculares.

Um estudo adequado dos modelos termodinâmicos deve considerar, inicialmente, o tipo de processo envolvido. Desta forma, o modelo deve representar corretamente as propriedades de interesse desse processo, bem como as propriedades de transporte e as interações entre os componentes envolvidos. Considerando o processamento criogênico de gás natural, a operação é centrada na separação dos componentes por meio das diferenças no equilíbrio líquido-vapor (ELV). Assim, espera-se que o modelo termodinâmico selecionado represente adequadamente os parâmetros binários de equilíbrio entre os componentes envolvidos. O uso de um modelo termodinâmico inadequado compromete todos os resultados obtidos pela simulação, podendo causar impactos na construção dos equipamentos ou nas correntes de produto obtidas.

3.1.1 Seleção de Modelos Termodinâmicos

Devido à ampla variedade de modelos existentes, com diferentes aplicações e com diferentes faixas de operação, devem ser estabelecidos critérios para a seleção de modelos a serem analisados. Assim, o pesquisador pode reduzir a quantidade de modelos testados no

software de simulação, poupando tempo e sendo mais objetivo em seu estudo. Carlson (1996) descreve quatro fatores que auxiliam a escolha do modelo:

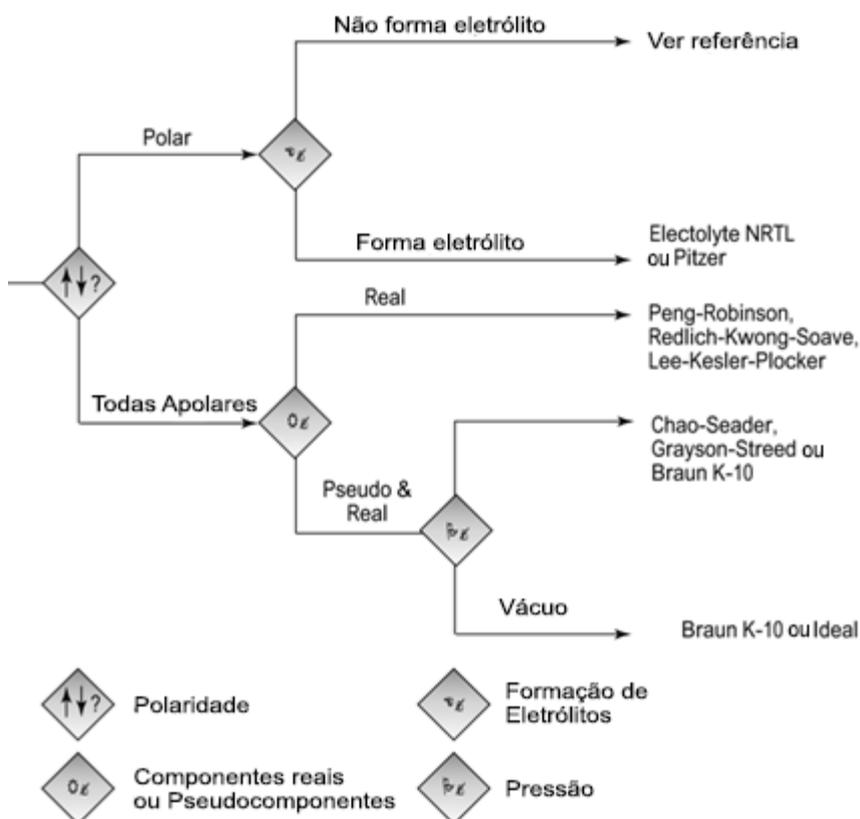
- a) a natureza das propriedades de interesse;
- b) a composição da mistura;
- c) as faixas de pressão e de temperatura;
- d) a disponibilidade de parâmetros.

As propriedades de interesse nesse tipo de processos são as relações de equilíbrio para os componentes existentes no sistema. A composição da mistura é importante por considerar os tipos de interações existentes entre os componentes. É necessário descrever se os componentes são polares ou apolares, se formam eletrólitos, ou se são componentes reais, isto é, se são representados tal como existem ou se na mistura há a presença de um pseudocomponente. Deve-se avaliar, também, a importância da temperatura e da pressão na escolha do modelo, observando se o sistema possui características de líquido ou de gás ideal, ou se pode ser representado através da lei de Henry. Por fim, a disponibilidade de parâmetros visa a contornar situações nas quais não há, no simulador, parâmetros binários para aquele componente puro, como pode ocorrer com líquidos iônicos, por exemplo, sendo importante a escolha entre a obtenção experimental – ou através da literatura – e a estimativa desses parâmetros (CARLSON, 1996).

Como já dito, o processo criogênico de absorção tem como força motriz a diferença de solubilidade do gás no líquido, sendo centrado nas relações de equilíbrio líquido-vapor dos componentes. Foi considerado que o gás natural que chega à unidade para processamento já foi adoçado e o conteúdo de água removido, restando apenas os hidrocarbonetos saturados, além de CO_2 e de N_2 . Tem-se, então, apenas componentes apolares e reais, ou seja, não há a presença de pseudocomponentes. A temperatura do processo varia entre temperaturas ambiente e temperaturas criogênicas, porém a pressão é constante, igual a 40 bar.

A partir dessas informações e seguindo a árvore de decisão proposta por Carlson (1996), ilustrada na Figura 6, os modelos que mais se adequam ao sistema são as equações de estado, sendo escolhidas duas para serem avaliadas: Peng-Robinson (1976), por ser um modelo clássico para sistemas de gás natural (CORDEIRO, 2011; KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010; SANDLER, 2006) e Lee-Kesler-Plöcker (LEE; KESLER, 1975; PLÖCKER; KNAPP; PRAUSNITZ, 1978), por ser fundamentado na mecânica estatística.

Figura 6 – Parte da árvore de decisões para escolha do modelo termodinâmico.



Fonte: Adaptado de Carlson (1996).

Além das equações de estado, optou-se pela análise de um modelo considerando as duas fases (líquida e vapor) ideais, visando a medir os desvios de idealidade presentes nas condições utilizadas. Por fim, foi analisado também um método de predição de propriedades baseado no coeficiente de atividade, NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968), considerando a equação de estado de Redlich-Kwong (1948) para a fase gasosa.

Para método de NRTL, existem cinco versões implementadas no *Aspen Plus*:

- NRTL – descreve o ELV, considerando gás ideal para a fase gasosa;
- NRTL-2 – descreve o ELL, considerando gás ideal para a fase gasosa;
- NRTL-RK – descreve o ELV, considerando a equação de estado de Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1948) para a fase gasosa;
- NRTL-HOC – descreve o ELV, considerando a equação de estado de Hayden O’Connell (GEORGE HAYDEN; O’CONNELL, 1975) para a fase gasosa;
- NRTL-NTH – descreve ELV, considera a equação de estado de Nothnagel (NOTHNAGEL; ABRAMS; PRAUSNITZ, 1973) para a fase gasosa;

Os métodos com representação da fase vapor pela equação de Nothnagel (1973) ou pela equação de Hayden O'Connell (1975) são recomendados quando a dimerização afeta o equilíbrio, como em misturas contendo ácidos carboxílicos, sendo utilizadas em pressões baixas e moderadas, respectivamente. Pelas pressões elevadas a serem trabalhadas nesta dissertação, o modelo que considera a fase vapor ideal não foi utilizado, sendo escolhida, portanto, a análise com NRLT-RK.

Djezzar e Meniai (2019) estudaram o modelo UNIFAC e NRTL para a representação de misturas de alcanos, motivando a consideração do modelo de contribuição de grupos (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). Contudo, o modelo foi descartado após ser observado que as temperaturas criogênicas ($T < 273 \text{ K}$) ficavam fora da faixa de temperatura do modelo, que vai de 275 K até 400 K.

3.1.1.1 Ideal

Considera fase líquida ideal (coeficiente de atividade unitário) e fase vapor definida pela equação dos gases ideais, representada pela Equação 5. O volume molar da fase líquida é definido pela Equação de Rackett (1970), dada pela Equação 6. O ELV é definido pela Lei de Raoult e, para baixas concentrações, pela Lei de Henry. O modelo é recomendado para baixas pressões (– 1 a 2 bar).

$$P \cdot v = R \cdot T \quad (5)$$

$$V_s = R \cdot \left(\frac{T_c}{P_c} \right) \cdot Z_c^{(1-T/T_c)^{2/7}} \quad (6)$$

Na equação 5, P é pressão do sistema, v representa o volume molar, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura. Na equação 6, V_s é o volume molar de líquido saturado, T_c e P_c são as condições críticas de temperatura e pressão, respectivamente, e Z_c é o fator de compressibilidade crítico.

3.1.1.2 Lee-Kesler-Plöcker (LKP)

O modelo termodinâmico de Lee-Kesler-Plöcker presente na documentação do software *Aspen Plus* considera a equação de estado de Lee-Kesler-Plöcker para o cálculo de todas as propriedades termodinâmicas, exceto para o volume molar de líquido em misturas. Da

mesma forma que o modelo ideal, o volume molar da fase líquida é calculado pela equação de Rackett (1970), já apresentada.

A equação de estado de Lee-Kesler (1975), Equação 7, propõe um aperfeiçoamento da correlação de Pitzer para o cálculo do fator de compressibilidade (PITZER, 1955; PITZER *et al.*, 1955).

$$Z = Z^0 + \frac{\omega}{\omega^r} \cdot (Z^r - Z^0) \quad (7)$$

Na equação acima, Z é o fator de compressibilidade do fluido normal, Z^0 é o fator de compressibilidade do fluido simples, ω é o fator acêntrico do fluido normal, e Z^r e ω^r são, respectivamente, o fator de compressibilidade e o fator acêntrico para o fluido de referência.

Os autores (LEE; KESLER, 1975) utilizam três conceitos de fluidos para diferenciar os termos da equação:

- a) Fluido normal – componente de interesse para o qual se deseja obter o fator de compressibilidade.
- b) Fluido simples – definição igual à utilizada por Pitzer (1955); é uma classificação de substâncias semelhantes ao metano ou aos gases nobres, caracterizados por moléculas esféricas, apolares, com fracas interações intermoleculares.
- c) Fluido de referência – substância “pesada”, com comportamento distinto ao do fluido simples, os autores (LEE; KESLER, 1975) definiram o n-octano como a referência do modelo; por ser o maior hidrocarboneto com precisão nos dados PVT e de entalpia durante a elaboração da equação de estado de LK o n-octano foi considerado o componente com o maior desvio quando comparado ao fluido simples.

O fluido de referência é uma convenção tomada para o modelo. Lee e Kesler (1975) optaram pelo uso do n-octano, porém outros autores adaptaram a equação de estado de LK com o uso de outros fluidos. De Hemptinne e Ungerer (1995), por exemplo, também utilizam um hidrocarboneto como fluido de referência, porém substituíram o n-octano pelo butano em seu modelo. Sörner e Ström (1995), diferentemente, alteraram os parâmetros de Lee-Kesler para utilização de dois fluidos refrigerantes como referência, o R-12, também conhecido como CFC-12 (diclorodifluorometano), e o R-134a, também chamado de HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano).

O fator de compressibilidade do fluido simples (Z^0) e do fluido de referência (Z^r) são calculados a partir da equação de estado de Benedict, Webb e Rubin (1940), dada pela Equação 8. O fator de compressibilidade é função das condições reduzidas de pressão (P_r), de temperatura (T_r) e de volume (V_r) do fluido normal. O que diferencia o resultado de Z para fluido simples, Z^0 , do resultado para o fluido de referência, Z^r , são as constantes utilizadas na equação, apresentadas na Tabela 5. As Equações 9 a 11 apresentam os cálculos dos parâmetros B, C e D presentes na Equação 8.

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (8)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (9)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r} \quad (10)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (11)$$

Tabela 5 – Constantes da equação de BWR no modelo de LK

| Constante | Fluido Simples | Fluido de Referência | Constante | Fluido Simples | Fluido de Referência |
|-----------|----------------|----------------------|-------------------|----------------|----------------------|
| b_1 | 0,1181193 | 0,2026579 | c_3 | 0,0 | 0,0169010 |
| b_2 | 0,2657280 | 0,3315110 | c_4 | 0,0427240 | 0,0415770 |
| b_3 | 0,1547900 | 0,0276550 | $d_1 \times 10^4$ | 0,1554880 | 0,4873600 |
| b_4 | 0,0303230 | 0,2034880 | $d_2 \times 10^4$ | 0,6236890 | 0,0740336 |
| c_1 | 0,0236744 | 0,0313385 | β | 0,653920 | 1,2260000 |
| c_2 | 0,0186984 | 0,0506180 | γ | 0,0601670 | 0,0375400 |

Fonte: (LEE; KESLER, 1975)

O modelo BWR, por ser derivado da equação de Virial, tem fundamentação teórica nos princípios da mecânica estatística, baseando-se em estados correspondentes, apresentando uma clara diferença quando comparada a outros modelos, como Peng-Robinson e Redlich Kwong, que são equações de estado obtidas por ajustes matemáticos.

A equação de estado de LK é aplicada principalmente em sistemas de hidrocarbonetos com gases leves, como H_2S , N_2 , H_2 , CO e CO_2 (LEE; KESLER, 1975), e pode ser aplicada a sistemas de temperatura reduzida com valor entre 0,3 a 4 e de pressão reduzida até 10.

Plöcker, Knapp e Prausnitz (1978) ampliaram a faixa de aplicabilidade dos estudos de Lee e Kesler, abrangendo outros hidrocarbonetos de cadeias superiores ao n-octano, além de avaliar melhores condições para a implementação computacional do método. Por esse motivo,

o modelo termodinâmico encontrado nos simuladores é comumente observado como Lee-Kesler-Plöcker (LKP), com os parâmetros baseados no n-octano como fluido de referência.

3.1.1.3 NRTL-RK

De forma semelhante ao modelo para coeficiente de atividade de Wilson (1964), a equação NRTL (*Non Random Two-Liquids*) proposta por Renon e Prausnitz (1968) se baseia nos conceitos de composição local, considerando a energia potencial molar para definir a forma de interação entre os dois líquidos (SCOTT, 1956). Uma das diferenças entre os modelos de Wilson e NRTL é que o último é aplicável a sistemas equilíbrio líquido-líquido, não apenas os de equilíbrio líquido-vapor já contemplados no equacionamento de Wilson. As Equações 12 e 13 representam a modelagem do coeficiente de atividade para dois componentes quaisquer.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} \right)^2 + \tau_{12} G_{12} / (x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2 \right] \quad (12)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \tau_{21} G_{21} / (x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2 \right] \quad (13)$$

Nas equações, γ é o coeficiente de atividade, x representa a fração de líquido e y representa a fração de vapor. Os subscritos 1 e 2 representam os componentes individuais, os subscritos 12 e 21 são as indicações de interações entre esses componentes. O coeficiente G é definido pelas equações 14 e 15, e o coeficiente τ está apresentado nas Equações 16 e 17.

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (14)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (15)$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22}) / RT \quad (16)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11}) / RT \quad (17)$$

Nas equações acima, g_{ij} representa a energia da interação entre duas moléculas, e α_{12} está relacionado a não aleatoriedade da interação binária. α_{12} é um parâmetro empírico proposto pelos autores Renon e Prausnitz, em 1968, e representa a tendência das espécies envolvidas, 1 e 2, de serem distribuídas de forma não aleatória. O valor de α_{12} deve estar entre 0,1 e 0,3, podendo chegar a 0,47 em algumas misturas, mas Renon e Prausnitz (1968)

recomendam o uso de 0,3 para a maioria das misturas. Pela consideração dos parâmetros g_{12} , g_{21} e α_{12} , o modelo NRTL é chamada de modelo de três parâmetros.

O modelo NRTL apresentou vantagens em relação ao modelo de Wilson além da representação de ELL, sendo capaz de descrever bem os dados experimentais de misturas fortemente não ideais, como em sistema parcialmente ou completamente imiscíveis (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

A fase gasosa é representada pela equação cúbica de estado de Redlich-Kwong (REDLICH; KWONG, 1948), dada pela Equação 18. Como todas as equações cúbicas, o termo repulsivo é semelhante ao da equação de van der Waals, porém o termo atrativo sofre modificações, incluindo a raiz quadrada da temperatura.

$$P = \left(\frac{R \cdot T}{v - b} \right) - \left(\frac{a}{T^{1/2} \cdot v \cdot (v + b)} \right) \quad (18)$$

Na equação, R é a constante dos gases ideais, T a temperatura e v é o volume molar. Os parâmetros a e b são obtidos a partir da temperatura e da pressão críticas como apresentado nas Equações 19 e 20, abaixo.

$$a = 0,42748 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c} \right) \quad (19)$$

$$b = 0,08664 \cdot \left(\frac{R \cdot T_c}{P_c} \right) \quad (20)$$

3.1.1.4 Peng-Robinson (PR)

A equação de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976), representada pela Equação 21, assim como a equação de Redlich-Kwong, é baseada no modelo de repulsão de van der Waals. O termo de atração, contudo, modifica a consideração da equação de RK para a inclusão da dependência da temperatura. O método é recomendado para sistemas apolares ou pouco polares, em regiões de altas pressões ou de altas temperaturas.

$$P = \left(\frac{R \cdot T}{v - b} \right) - \left(\frac{a(T)}{v \cdot (v + b) + b \cdot (v - b)} \right) \quad (21)$$

Na equação, R é a constante dos gases ideais, T a temperatura e v é o volume molar. Os parâmetros a e b são calculados a partir das condições críticas, como apresentado nas

Equações 22 e 23. Esses parâmetros foram obtidos de modo empírico para o ponto crítico, sendo resultados de ajustes matemáticos das funções para vários componentes analisados.

$$a(T) = \alpha(T) \cdot 0,45724 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (22)$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (23)$$

Para que a Equação 22 seja adequada a outras temperaturas além da crítica, os autores incluíram o parâmetro $\alpha(T)$. Esse parâmetro é adimensional, sendo obtido através da temperatura reduzida (T_r) e do fator acêntrico (ω), como é visto nas Equações 23 e 24.

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (24)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (25)$$

Por conta da utilização de um terceiro parâmetro relacionado à não esfericidade das moléculas, chamado de fator acêntrico (ω), a equação de PR é capaz de representar melhor as moléculas que a equação de RK. É importante destacar que nas regiões próximas ao ponto crítico, o modelo de Peng-Robinson apresenta uma menor precisão, mesmo que seus parâmetros tenham sido calculados para o ponto crítico.

3.1.2 Dados Experimentais

Os dados experimentais foram obtidos através do banco de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) presente no software *Aspen Plus*. Como já mencionado, foram analisados apenas as interações entre os binários de hidrocarbonetos representativos no gás natural, do metano (C_1) ao heptano (C_7). Optou-se por não incluir o nitrogênio (N_2) e o dióxido de carbono (CO_2) neste estudo, por eles, no geral, serem pouco absorvidos no processo (MOKHATAB; POE; MAK, 2019; RINCÓN; JIMÉNEZ-JUNCA; DUARTE, 2016). A seleção desses dados foi feita a partir dos seguintes critérios:

- a) são priorizados dados experimentais que englobam as condições de processo, ou seja, dados a temperaturas criogênicas ($T < 273$ K), principalmente entre 255 e 273 K, ou que incluam pontos de pressão próximos a 40 bar;

- b) os dados devem apresentar um bom desempenho nos testes de consistência termodinâmica executados pelo *Aspen Plus*, dando preferência a dados com $OQD \geq 0,8$, como será explicado na próxima seção.

3.1.3 Testes de Consistência Termodinâmica

Dados experimentais podem não representar corretamente um sistema por falhas durante a execução do experimento, ou pela má calibração dos equipamentos de medição envolvidos. Objetivando reduzir os erros recorrentes de uma escolha indevida de dados experimentais, o *Aspen Plus* permite que seja feita uma análise de consistência termodinâmica destes dados. Essa análise é feita através de seis testes que retornam uma avaliação da qualidade geral dos dados (ODQ – *Overall Data Quality*), graduada de 0 (ruim) a 1 (bom).

A primeira condição a ser satisfeita, para qualquer conjunto de dados termodinâmicos, é que os dados devem satisfazer a equação de Gibbs-Duhem (SANDLER, 2006), representada pela Equação 26.

$$\sum_i x_i d\bar{\theta}_i - \left(\frac{d\theta}{dP}\right)_{x,T} dP - \left(\frac{d\theta}{dT}\right)_{x,P} dT = 0 \quad (26)$$

Na equação acima, θ é uma propriedade termodinâmica qualquer em base molar, $\bar{\theta}_i$ é a propriedade molar parcial, T é a temperatura, P representa a pressão e x apresenta a composição líquida. O subscrito i indica um componente qualquer do sistema.

Geralmente, para análise de dados de equilíbrio PVT, a propriedade molar estudada (θ) é a energia livre de Gibbs (G^E) dividida pelo produto da constante dos gases (R) e da temperatura (T), como apresentado abaixo, na Equação 27.

$$\theta \equiv \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (27)$$

Nessas condições, a Equação 26 assume o formato apresentado na Equação 28, a seguir, na qual, além dos parâmetros já descritos para a Equação 26, γ é o coeficiente de atividade, v^E é a o volume em excesso e H^E é a entalpia em excesso.

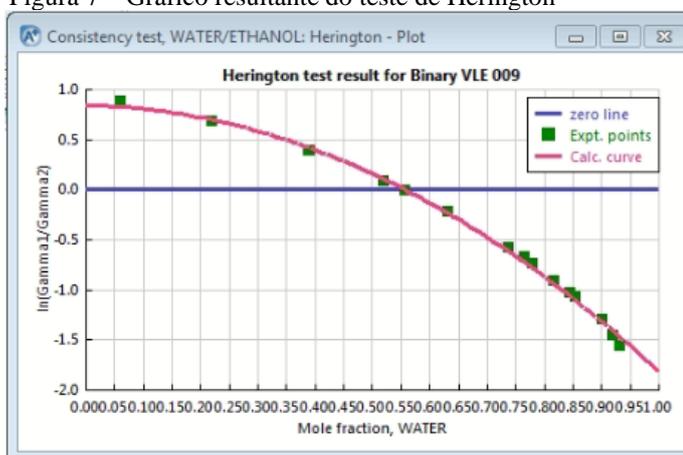
$$\sum_i x_i \ln \gamma_i - \left(\frac{v^E}{RT}\right) dP - \left(\frac{H^E}{RT^2}\right) dT = 0 \quad (28)$$

3.1.3.1 Teste de Herington

O teste de Herington (1951), também conhecido como teste da área, foi idealizado para avaliar se um conjunto de dados a pressão constante estão em conformidade com a Equação 28. Contudo, as observações realizadas pelo autor foram estendidas a condições isotérmicas a partir do equacionamento já existente de Redlich e Kister (1948a, 1948b). A rotina para aplicação desse teste no software *Aspen Plus* considera os critérios de aprovação definidos por Wisniak (1994) e por Kojima e seus colaboradores (KOJIMA; MOON; OCHI, 1990; KURIHARA *et al.*, 2004). O teste, todavia, não é aplicado quando um dos componentes envolvidos está em condições supercríticas, ou superiores a 50% da pressão crítica. Também não é executado quando os dados apresentam variação na temperatura e na pressão, simultaneamente.

O objetivo do teste de Herington é avaliar a aplicação da equação de Gibbs-Duhem em toda a composição da mistura. A Figura 7 apresenta o gráfico gerado pelo software durante a execução do teste.

Figura 7 – Gráfico resultante do teste de Herington



Fonte: (ASPEN TECHNOLOGY INC., 2000)

3.1.3.2 Teste de Van Ness

Esse teste (VAN NESS; BYER; GIBBS, 1973), por sua vez, avalia a capacidade de modelagem dos dados experimentais. Ou seja, o teste tem como objetivo avaliar se um modelo termodinâmico de coeficiente de atividade é capaz de reproduzir os dados experimentais. O modelo NRTL de 5 parâmetros (RENON; PRAUSNITZ, 1968) é utilizado para obter a pressão de bolha a diferentes temperaturas e composições. Jackson e Wilsak (1995) descrevem que

outros modelos podem ser usados para esse teste, porém os parâmetros devem ser ajustados para adequação do modelo de coeficiente de atividade desejado.

O teste de Van Ness é capaz de avaliar incoerências sutis presente em sistemas diversos, para várias faixas de temperatura e de pressão, desde que escolhidos os modelos adequados para representação das fases. Para o modelo implementado no Aspen Plus, o teste não é realizado quando há variação na pressão e na temperatura, simultaneamente, nem em condições próximas à condição crítica.

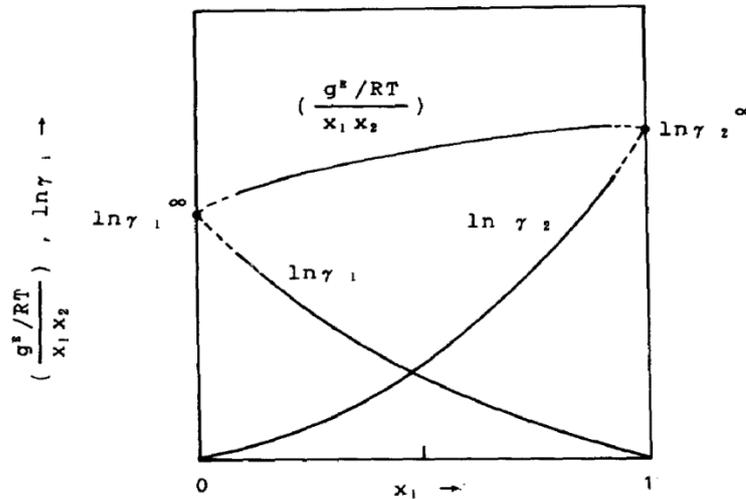
3.1.3.3 Teste de Ponto

Calcula o desvio percentual de cada ponto experimental em relação a equação de Gibbs-Duhem (KOJIMA; MOON; OCHI, 1990; KURIHARA *et al.*, 2004). Por limitações do método, visando a evitar erros de cálculos, o teste não é aplicado a dados isobáricos na rotina existente no *Aspen Plus*. O critério de aprovação para esse teste é que o desvio total seja menor que 5%.

3.1.3.4 Teste de Diluição Infinita

Da mesma forma que o teste de ponto avalia o comportamento para cada par binário existente, o teste de diluição infinita observa a consistência dos dados experimentais em suas composições extremas (KOJIMA; MOON; OCHI, 1990; KURIHARA *et al.*, 2004). O teste de diluição infinita busca avaliar se os valores de $(G^E/RT)/x_1 \cdot x_2$ coincidem com os valores observados do logaritmo natural do coeficiente de atividade ($\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$), como pode ser observado na Figura 8. Se os desvios forem maiores que 30%, o teste retorna falha nos dados.

Figura 8 – Ilustração definindo o comportamento das curvas de coeficiente de atividade e de $(G^E/RT)/x_1 \cdot x_2$ ao longo da composição x_1



Fonte: (KOJIMA; MOON; OCHI, 1990)

3.1.3.5 Teste da Equação de Estado

Utiliza a regra universal das misturas (VOUSAS *et al.*, 2006) considerando UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975) como o modelo de coeficiente de atividade e a equação de estado PR, já descrita no Tópico 3.1.1.4, para representar o modelo do envelope de fases. Esse teste é aplicado apenas quando as pressões são superiores a 1 MPa (10 bar) e é limitado a regiões não críticas, pois o modelo não representa corretamente a região crítica. Os cálculos são semelhantes aos realizados para o teste de Van Ness.

3.1.3.6 Teste do Ponto Final

Também conhecido por teste do componente puro, o teste do ponto final avalia uma extrapolação do comportamento do sistema para os componentes puros ($x_i = 0$ e $x_i = 1$). Para dados experimentais que não apresentem os pontos de componentes puros, os valores são regredidos usando o modelo NRTL descrito no Tópico 3.1.1.3. As seguintes condições devem ser atendidas para que o teste seja executado na sua rotina padrão:

- sistemas isotérmicos;
- no mínimo 8 pontos experimentais;
- devem existir pelo menos um ponto na região $x_i > 0,8$ e outro na região $x_i < 0,2$.

O desvio entre o valor da pressão de vapor obtida a partir dos dados experimentais (P^{sat}) e os valor tabelados para o componente (P_i^o) é obtido pela Equação 29, abaixo.

$$\Delta P_i^o = (P^{sat} - P_i^o) / P_i^o \quad (29)$$

Caso essas condições de composição não sejam atendidas, ou o conjunto de dados seja isobárico, os valores do desvio entre as pressões de vapor, ΔP_i^o , são obtidos pelo desvio médio entre a pressão de bolha ou de orvalho calculada por NRTL com as pressões de vapor do componente puro.

O resultado desse teste é chamado de qualidade dados puros (F_{pure}), dado pela Equação 30, onde $\Delta P_1^o \leq 0$ e $\Delta P_2^o \leq 10$, e é utilizado como base para os cálculos da ODQ.

$$F_{pure} = \frac{2}{100.(\Delta P_1^o + \Delta P_2^o)} \quad (30)$$

3.1.3.7 Qualidade Geral dos Dados (ODQ)

O cálculo da qualidade geral dos dados leva em consideração a qualidade dos dados puros (F_{pure}) e os resultados de qualidade de cada um dos testes executados ($F_{test,i}$). A Equações 31 apresenta o cálculo para a ODQ quando N_{test} forem executados.

$$ODQ = F_{pure} \times \sum F_{test} / N_{test} \quad (31)$$

Definiu-se que os dados experimentais escolhidos deveriam apresentar ODQ superior a 0,8, preferindo-se dados que apresentem resultado em pelo menos um dos testes executados.

Para todos os testes, é necessário que os dados de composição de ambas as fases, líquida e vapor, estejam expressos nos dados experimentais. Do contrário, os testes não são executados e a qualidade dos dados é obtida pela Equação 32, abaixo.

$$ODQ = 0,5 \times F_{pure} \quad (32)$$

3.2 Fluxograma e Descrição do Processo

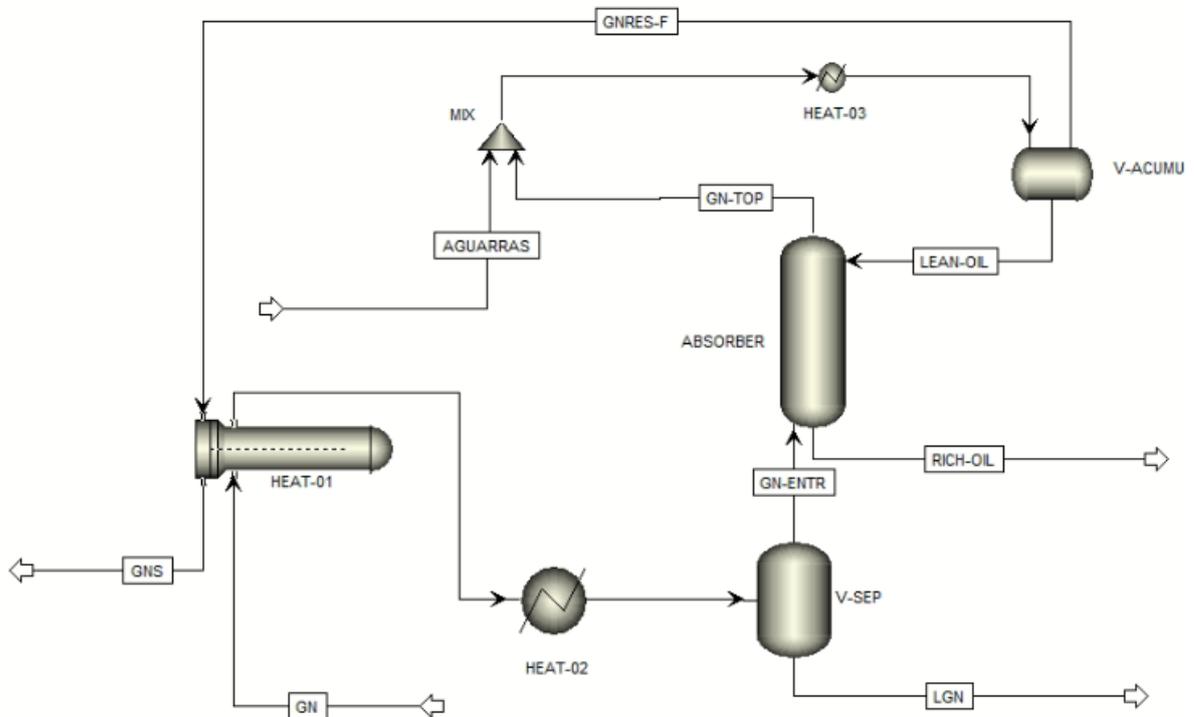
Como já discutido na revisão bibliográfica, a absorção refrigerada é uma das mais antigas tecnologias de processamento de gás natural. Uma UPGN que opera com essa

tecnologia possui 4 regiões, divididas pelos produtos obtidos, as etapas envolvidas estão listadas a seguir:

- a absorção das frações pesadas do gás e especificação do gás natural seco;
- separação do etano residual no óleo rico, na torre deetanizadora;
- recuperação do óleo rico, com separação das frações superiores ao propano;
- separação das demais frações, propano, butano e da gasolina natural (C_{5+}).

Este trabalho busca avaliar as condições de processamento para produção de GNS em unidades com tecnologia de absorção refrigerada. Portanto, será focado na primeira parte do processamento descrito anteriormente. Busca-se uma análise de sensibilidade das condições de processo para a geração de um gás natural adequado ao uso como combustível para a tecnologia GNA. Ou seja, busca-se obter um GNS com um baixo teor de C_{3+} e com uma fração maximizada de metano (PEIXOTO, 2020). A Figura 9, a seguir, apresenta o fluxograma utilizado no *Aspen Plus* para as simulações da etapa de absorção das frações pesadas da UPGN.

Figura 9 – Fluxograma utilizado para o processo de Absorção Refrigerada no *Aspen Plus*.



Fonte: Elaboração própria no ambiente do software *Aspen Plus*.

O dimensionamento da coluna de absorção é determinado a partir das condições de alimentação das correntes líquida e gasosa e das suas especificações de saída. Sendo assim,

deve-se, inicialmente, descrever essas correntes e definir as composições de saída esperadas no processamento.

O gás natural já condicionado que chega à UPGN foi representado pela corrente de “GN”. Essa corrente passa por dois processos de refrigeração antes de entrar na coluna de absorção. O primeiro trocador (*HEAT-01*) visa a um aproveitamento energético, aquecendo a corrente de GNS que sai do processamento pela transferência de calor da corrente de GN que chega à unidade. O segundo trocador (*HEAT-02*) define a temperatura de entrada do GN na coluna de absorção. A corrente de GN resfriada é separada em um vaso (*V-SEP*) para que apenas a fração gasosa entre na coluna de absorção. A fase líquida residual (*LGN*), composta pelos hidrocarbonetos mais pesados que foram liquefeitos, segue para processamento dessa riqueza em outros produtos.

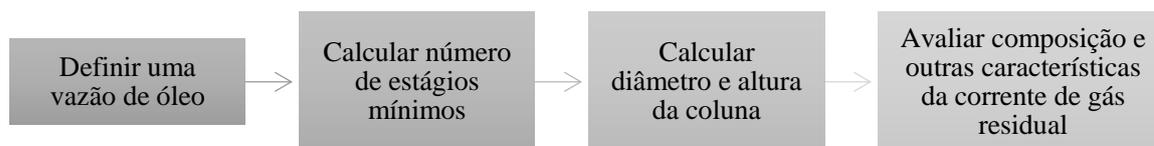
O óleo de absorção, representado pela corrente “AGUARRAS”, passa por um processo de pré-saturação antes de entrar na coluna. Este processo tem como objetivo aumentar a eficiência de absorção da coluna pois reduz o calor de absorção a ser liberado durante o processo na coluna (MEHRA, 1997). O contato entre o óleo “limpo” (*AGUARRAS*) e a corrente que sai no topo da coluna de absorção (*GN-TOP*) gera uma absorção das frações mais leves, metano e etano, presentes em maior proporção no gás de topo. O calor de absorção gerado durante processo é resfriado em um trocador (*HEAT-03*) e a corrente é separada em um vaso acumulador (*V-ACUMU*). A fração de líquido (*LEAN-OIL*) é alimentada no topo da coluna de absorção, enquanto a fração de vapor, segue para o trocador de aproveitamento energético (*HEAT-01*), como já descrito no início do processo, obtendo-se, finalmente, o GNS.

O óleo de absorção rico (*RICH-OIL*), ou seja, o óleo após ter absorvido as frações pesadas na coluna de absorção é enviado para tratamento. Essa etapa mesmo que não simulada, permite o reaproveitamento do óleo e a separação e tratamento da riqueza recuperada do gás natural.

3.3 Dimensionamento da Coluna de Absorção

As etapas descritas a seguir são analisadas em conjunto para a definição do dimensionamento do equipamento. O cálculo das dimensões necessárias para a coluna de absorção envolve uma análise simultânea entre a altura e o diâmetro do equipamento, a vazão de solvente, a produtividade e a composição do GNS. O processo de dimensionamento do equipamento seguiu o fluxograma indicado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma do processo de dimensionamento de uma coluna de absorção.



Fonte: Elaboração própria.

3.3.1 Vazão de Óleo de Absorção

A escolha do tipo de óleo de absorção bem como de sua vazão deve levar em conta aspectos econômicos, como custo e disponibilidade no mercado, e aspectos operacionais, como solubilidade, viscosidade e estabilidade. O melhor solvente deve apresentar, além de baixo custo, uma baixa volatilidade, baixa tendência a corrosão e a incrustação, ser pouco viscoso e altamente estável, além de ser pouco inflamável (CAMPBELL, 1992; SINNOTT; TOWLER, 2020)

No caso do processo de absorção, o solvente usado é um óleo composto por hidrocarbonetos parafínico, com massa molecular entre 100 e 200 g/mol, sendo mais utilizados valores entre 120 e 140 g/mol para processos com temperaturas criogênicas (CAMPBELL, 1992; GPSA, 2004).

A vazão de líquido deve ser definida a partir da composição de alimentação do componente-chave e da solubilidade deste no solvente que está saindo da coluna, considerando o equilíbrio de fases (KISTER *et al.*, 2008). Contudo, não há uma relação fixa nessa relação para absorção multicomponente; a variação da vazão impacta na separação, influenciando na escolha do componente-chave e no número de estágios necessários para a separação.

3.3.2 Número Mínimo de Estágios

Diferentemente do caso da destilação, o conceito de número de estágios mínimos na absorção depende da vazão de absorvente utilizada, da temperatura de alimentação de gás e de óleo na coluna e das composições dessas correntes (SOUDERS; BROWN, 1932). Se a vazão de líquido for suficientemente alta, a separação desejada pode ser atingida mesmo com apenas um estágio (KISTER *et al.*, 2008). Sendo assim, a escolha da vazão de óleo deve otimizar a relação entre o custo de construção da torre de absorção e a demanda de absorvente necessária.

Para uma dada vazão de gás natural a ser processado, deve-se definir a mínima vazão de absorvente necessária para o processo ser possível, ou seja, para que todos os equipamentos consigam operar e para que o gás natural residual obtido esteja nas especificações da ANP, como visto no Capítulo 2. Esse procedimento foi realizado por tentativa no *Aspen Plus*, buscando a menor vazão de aguarrás, ou outro óleo de absorção, que permite que o programa execute todos os equipamentos envolvidos. É necessário ressaltar que a vazão de óleo definida não é a mesma vazão de alimentação na coluna de absorção. Como já descrito no Tópico 3.2, o óleo limpo é pré-saturado com a corrente de topo da coluna de absorção. Após o resfriamento dessa mistura, apenas a fração líquida é alimentada no topo da coluna. A vazão de líquido que efetivamente entrará na coluna de absorção é função das condições de topo da coluna e da vazão definida de óleo limpo que entra no processo.

Escolhida uma vazão de líquido para a operação, o cálculo do número mínimo de estágios dependerá do fator de absorção (A) para o componente-chave dessa mistura. Esse fator relaciona a operação ao diagrama de equilíbrio de fases, estabelecendo uma restrição quanto à quantidade absorvida por estágio. Quanto maior seu valor, menos estágios são necessários para a separação ocorrer (TREYBAL, 1981). Caso o fator- A para um componente seja menor que uma unidade, sua absorção é limitada, mesmo que na situação teórica de infinitos pratos. Quando esse valor é maior que uma unidade, a absorção é possível desde que haja estágios suficientes para o processo (KISTER *et al.*, 2008; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; TREYBAL, 1981).

A definição de componente-chave é feita, também, pelo fator de absorção. Considera-se que o componente-chave do processo é aquele que apresente o fator- A mais próximo de 1 (CAMPBELL, 1992), e, a partir desse componente, será calculado o número mínimo de estágios teóricos.

3.3.2.1 Gases Diluídos

O cálculo do fator de absorção depende das características do sistema. Quando os gases envolvidos no processo são pouco solúveis no líquido, o equilíbrio se assemelha a uma reta, podendo ser representado por uma constante K_i . Como a constante de equilíbrio é função da temperatura e da pressão, pode sofrer variações ao longo da coluna. Assumindo que os efeitos térmicos são desprezíveis e que a razão entre as vazões molares de líquido (L_n) e de

vapor (V_n) em equilíbrio é constante em toda a extensão da coluna, a Equação 33 pode ser utilizada para calcular o fator de absorção de um componente presente no gás de alimentação.

$$A_i = \left(\frac{L_n}{V_n} \right) \times 1/K_i \quad (33)$$

Se essas condições forem atendidas, o número de estágios teóricos necessários é calculado pela equação de Souders e Brown (1932), aplicada na forma derivada por Colburn (1941), como apresentada na Equação 34, abaixo.

$$Np = \frac{\ln \left[(1 - A^{-1}) \times \frac{y_{n+1} - K_1 x_1}{y_1 - K_1 x_1} + A^{-1} \right]}{\ln(A)} \quad (34)$$

Na equação anterior, y representa a fração molar de um componente na corrente gasosa, x representa a fração molar do mesmo componente na corrente líquida, e os subscritos $n+1$ e 1 representam as condições dos estágios de fundo e topo da coluna, respectivamente.

3.3.2.2 Gases Não-Diluídos

Nos casos em que a razão L/V não é constante entre topo e fundo da coluna, bem como quando o óleo de absorção apresenta componentes que também estão na fase gasosa antes de entrar na coluna, o valor de A_i calculado pela Equação 33 não será constante em todos os pratos, sendo necessário o cálculo do fator-A para cada componente a cada estágio teórico.

Horton e Franklin (1940) demonstraram uma relação entre a eficiência de absorção, ou de *stripping*, de um dado componente em um processo e os fatores de absorção deste componente em cada prato. A partir desse equacionamento, Edmister (1943) propõe um modelo reduzido, dado pela Equação 35, considerando apenas as condições terminais de topo e fundo da coluna, a partir de fatores de absorção efetivos (A_e e A').

$$E_a = \frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1}} = \left(1 - \frac{L_o \cdot x_o}{A' \cdot V_{n+1} \cdot y_{n+1}} \right) \cdot \left(\frac{(A_e)^{Np+1} - A_e}{(A_e)^{Np+1} - 1} \right) \quad (35)$$

Na equação acima, L_o é a vazão molar de líquido que entra na coluna, x_o é a fração molar do componente na fase líquida que entra no topo da coluna, Np é o número de estágios mínimos e V_{n+1} é a vazão molar total de vapor que na coluna de absorção. Os valores de Y_1 e Y_{n+1} representam a concentração molar do componente-chave no topo e no fundo da coluna, respectivamente, em relação à vazão de entrada de vapor, como indicado na Equação 36, abaixo, na qual $V_{i,n}$ representa a vazão molar de vapor do componente i no estágio n .

$$Y_{i,n} = V_{i,n}/V_{n+1} \quad (36)$$

Os fatores de absorção efetivos são calculado pelas Equações 37 e 38, e independem do número de pratos. A_e e A' são obtidos considerando apenas os fatores de absorção de topo (A_1) e no de fundo (A_n). A_1 e A_n são calculados a partir da Equação 33.

$$A_{e,i} = \sqrt{A_{i,n}(A_{i,1} + 1) + 0,25} - 0,5 \quad (37)$$

$$A'_i = \frac{A_{i,n}(A_{i,1}+1)}{A_{i,n+1}} \quad (38)$$

A Equação 35 foi reescrita para simplificar o processo de cálculo, sendo implementada no Excel na disposição apresentada pela Equação 39.

$$\left(1 - \frac{L_o \cdot x_o}{A' \cdot V_{n+1} \cdot y_{n+1}}\right) \cdot \left(\frac{(A_e)^{Np+1} - A_e}{(A_e)^{Np+1} - 1}\right) - \frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1}} = 0 \quad (39)$$

A Equação 39 foi resolvida utilizando o *Solver* do software *Excel*, buscando o menor valor inteiro positivo para Np . Foi utilizado o método GRG Não Linear, com tolerância igual a 0,0001.

3.3.3 Número de Estágios Reais

O número de estágios reais é calculado a partir do valor teórico, considerando uma eficiência entre 25 e 40% (CAMPBELL, 1992). Nessa dissertação, foi considerada, então, uma eficiência de processo de aproximadamente 30%. O número de pratos reais é calculado a partir do número de pratos teóricos pela Equação 40, abaixo. Caso o resultado seja fracionado, este deve ser sempre arredondado para o inteiro superior, adequando a condição mínima de pratos.

$$N_{p, reais} = N_p / 0,30 \quad (40)$$

3.3.4 Diâmetro e Altura da Coluna

O cálculo do diâmetro mínimo do equipamento está relacionado principalmente à condição de inundação da coluna, sendo geralmente, calculado para que a coluna opere entre 80 e 90% da velocidade de inundação do sistema (FAIR; KISTER, 2018; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). O diâmetro é obtido indiretamente a partir da velocidade máxima de inundação,

ou da área ativa ou área de borbulhamento da coluna (A_B). Para *downcomer* perpendicular, a Equação 41, a seguir, é aplicada para o cálculo do diâmetro.

$$D_T = \frac{4 \cdot (A_B + 2 \cdot A_D)}{4 \cdot \left(1 - \frac{A_f}{A_B}\right)} \quad (41)$$

Na equação acima, A_D é a área do *downcomer* (m^2) e A_f é a área dos furos. A relação A_f/A_B é um parâmetro de projeto, sendo definida entre 8 e 12% para válvulas perfuradas (KISTER *et al.*, 2008).

Os valores foram dimensionados automaticamente pelo próprio *Aspen Plus*, seguindo os equacionamentos já implementados no programa, considerando o diâmetro como função da velocidade máxima de inundação. Esses resultados, contudo, foram analisados juntamente aos gráficos e aos relatórios gerados pelo software, buscando um resultado ótimo, que adequasse queda de pressão, fração de inundação, acúmulo de líquido no *downcomer* e fração líquido-vapor no estágio.

3.3.4.1 Velocidade Máxima de Inundação

Define-se inundação de uma coluna como o acúmulo excessivo de líquido no equipamento, causando um aumento da queda de pressão, além de uma redução no contato entre as fases, prejudicando o processo. Dessa forma, a predição correta da condição de inundação do equipamento permite um melhor dimensionamento.

A inundação ocorre quando a velocidade do vapor é elevada o suficiente para vencer a gravidade e suspender uma gota do líquido. A maioria dos equacionamentos usados para prever essa situação limite parte da equação de Souders e Brown (1934), dada pela Equação 42. O fator de Souders e Brown, ou fator-C, está diretamente relacionado ao arraste de gotículas pelo gás.

$$C = u \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}} \quad (42)$$

Na equação anterior, u representa a velocidade linear de vapor, ρ_G e ρ_L são as densidades de vapor e líquido, respectivamente. Quando a velocidade linear do gás é elevada o suficiente para suspender as partículas de líquido, não permitindo que elas escorram pela coluna, diz-se que o sistema atingiu a velocidade de inundação (u_f).

Entretanto, o equacionamento do fator-C não foi realizado apenas por Souders e Brown. Dentre os modelos existentes, o equacionamento conhecido como “Equação 13 de Glitsch” (KOCH-GLITSCH INC., 1993), apresentado na Equação 43, é amplamente utilizado para pratos valvulados ou pratos perfurados com maior área de furos (12–15%).

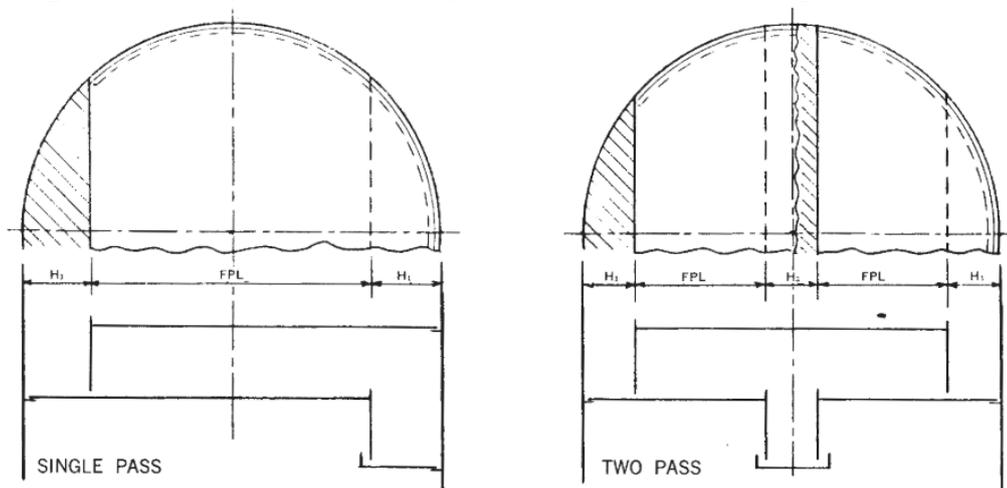
$$\frac{\%flood}{100} = \frac{C_B}{CAF} + 1,359 \cdot \frac{Q \cdot FPL}{A_B \cdot CAF} \quad (43)$$

Na equação acima, $\%flood$ representa a porcentagem atingida do limite da condição de inundação, geralmente esse valor está entre 80 e 90. Q é a vazão de líquido. C_B é o fator-C baseado na área de borbulhamento, em m/s. FPL (do inglês, *Flow Path Length*) é a distância percorrida pelo líquido. A_B representa a área de borbulhamento. CAF é o parâmetro capacidade de vapor (do inglês, *Capacity Factor*).

A distância percorrida pelo líquido (FPL) representa a distância horizontal entre o *downcomer* e o vertedouro, como ilustrado na Figura 11. Esse valor é calculado a partir do diâmetro da coluna e do número de passagens, através da Equação 44.

$$FPL = 9 \cdot D_T / N_{pass} \quad (44)$$

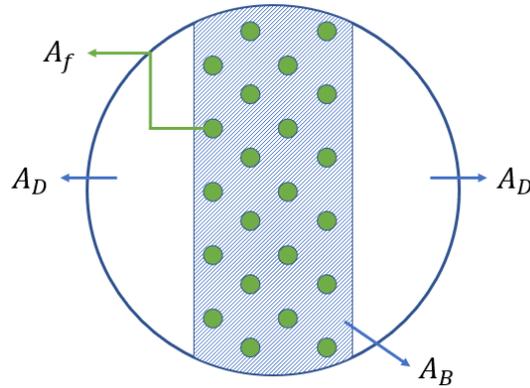
Figura 11 – Ilustração da FPL para um prato com uma e com duas passagens



Fonte: (KOCH-GLITSCH INC., 1993)

A área ativa, ou área de borbulhamento (A_B), ilustrada na Figura 12, é a área disponível para o contato entre vapor e líquido no prato.

Figura 12 – Ilustração da área de borbulhamento para um prato com uma passagem



Fonte: Elaboração própria.

A área ativa é calculada a partir do diâmetro e das áreas de furos e de *downcomer*, como indicado na Equação 45, abaixo.

$$A_B = \pi \cdot (0,5 \cdot D_T)^2 - A_f - 2 \cdot A_D \quad (45)$$

O C_B representa o fator-C baseado na área de borbulhamento, e é obtido pela Equação 46, onde o termo de velocidade linear do vapor é calculado a partir da vazão de vapor e da área de borbulhamento.

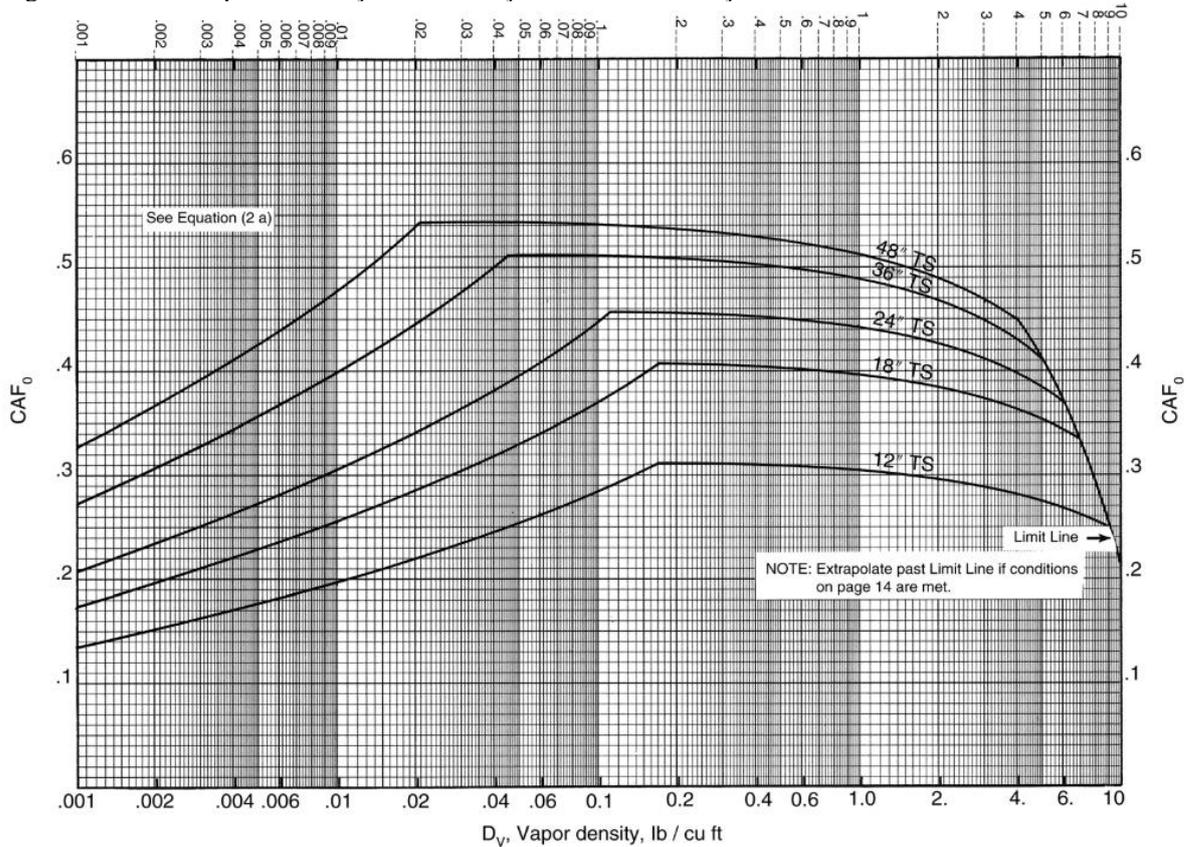
$$C_B = \left(\frac{Q}{A_B} \right) \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}} \quad (46)$$

O fator de capacidade (CAF) é semelhante à condição de inundação, representando a velocidade limite de vapor no sistema antes da condição de inundação. CAF é obtido graficamente, a partir da densidade de vapor e do espaçamento entre os pratos (TS), como apresentado na Figura 13. O resultado, CAF_0 , está em unidades inglesas (ft/s) e deve ser convertido para m/s e ajustado com o fator de sistema (SF) através da Equação 47.

$$CAF = 0,3048 \cdot CAF_0 \cdot SF \quad (47)$$

Na equação, CAF_0 é o fator de capacidade em ft/s, e SF (do inglês, *System Factor*) é um fator de sistema que depende da formação de espuma. Para sistemas nos quais não há formação de espuma, SF é igual a 1.

Figura 13 – Fator-C para a condição de inundação usado na correlação de Glitsch



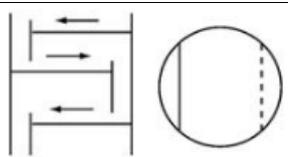
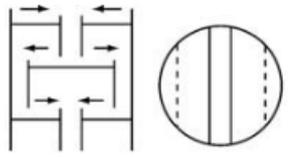
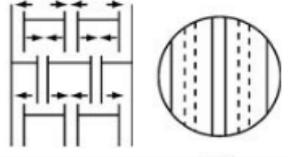
Fonte: (KOCH-GLITSCH INC., 1993)

3.3.4.2 Número de Passagens

Para a definição da distância percorrida pelo líquido (*FPL*), como visto anteriormente, é necessário o conhecimento do número de passagens do fluido. Esse parâmetro indica quantas vezes o líquido que está escorrendo trocará de sentido em sua distribuição no prato. O número de passagens é um recurso utilizado para reduzir a velocidade linear do líquido, permitindo um maior tempo de contato com a fase vapor, além de uma redução do acúmulo de líquido no *downcomer*.

Contudo, essa prática pode gerar má distribuição do líquido no prato, provocando uma redução da eficiência do estágio. Busca-se minimizar o número de passagens, considerando esse aumento apenas se a carga de líquido for maior que $100 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{m})$ escorrendo para o *downcomer*. A utilização de três passagens, bem como quaisquer valores ímpares superiores a três, deve ser evitada por conta da maior assimetria entre os pratos, tornando-os mais suscetíveis a má distribuição do líquido (KISTER *et al.*, 2008). A Tabela 6 apresenta uma sugestão de uso do número de passagens com diâmetros da coluna projetada.

Tabela 6 – Relação entre o número de passagens e o diâmetro da coluna

| Diâmetro da Coluna | Número de Passagens | Ilustração |
|--------------------|---------------------|--|
| < 1,5 m | 1 |  |
| 1,5–3,0 m | 2 |  |
| > 4,0 m | 4 |  |

Fonte: (KISTER *et al.*, 2008)

O número de passagens tem um impacto direto na velocidade máxima de inundação. Por isso, o diâmetro do equipamento varia com essa grandeza. Colunas com diâmetros superiores a 3 m são pouco encontradas industrialmente; assim, o uso de quatro ou mais passagens é recomendado apenas para casos de elevadas vazões de líquido, não sendo amplamente encontradas.

3.3.4.3 Espaçamento dos Pratos

O espaçamento entre os pratos impacta não só na altura da coluna, como também no diâmetro. Um maior espaçamento permite uma maior altura de *downcomer*; consequentemente, influencia na velocidade de inundação.

Recomenda-se espaçamentos mínimos de 450 mm, principalmente em torres de refinarias, e colunas com diâmetro menor que 1,5 m, ou altura superior a 50 m (KISTER *et al.*, 2008). Para o caso de colunas com diâmetro superior a 1,5 m, recomenda-se o uso de um espaçamento de 600 mm; para diâmetros maiores que 6 m, um espaçamento de 750 mm. O espaçamento em torres de maior diâmetro deve ser suficiente para a passagem de um operador, o que não acontece com torres de pequeno diâmetro, sendo possível o acesso às paredes da coluna sem o operador precisar entrar no equipamento (KISTER, 1992; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

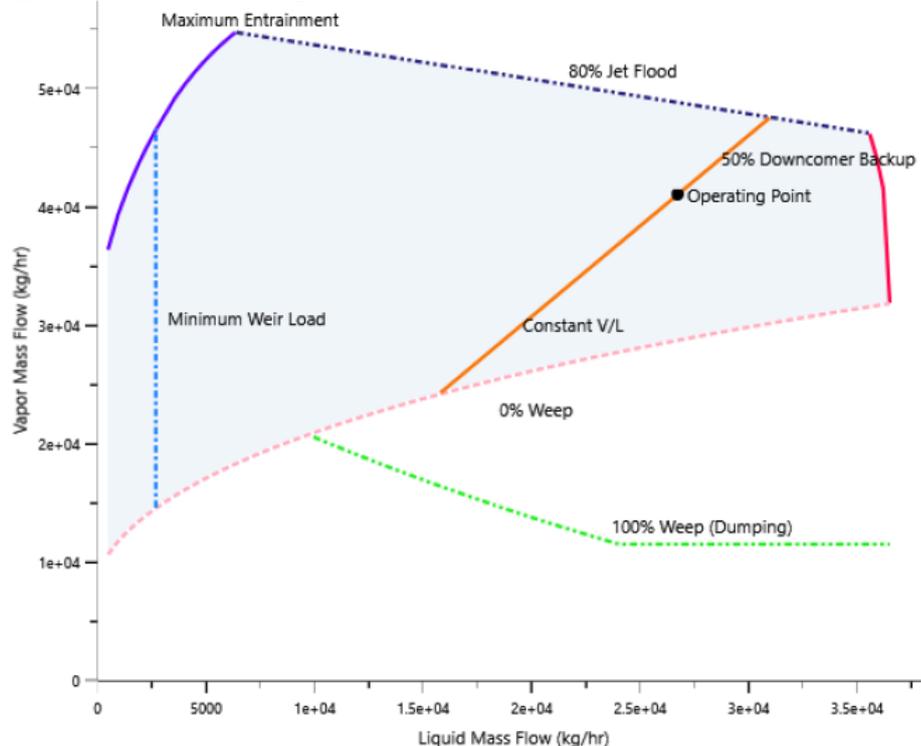
3.3.4.4 Design Hidráulico do Estágio

A coluna também deve respeitar limites hidráulicos de funcionamento. O dimensionamento do prato deve atender a algumas condições (SINNOTT; TOWLER, 2020):

- garantir um bom contato entre as fases;
- reter o solvente por tempo suficiente em cada estágio para fornecer uma boa transferência de massa;
- possuir espaço suficiente entre os pratos e na superfície de contato para manter a queda de pressão e o arraste de líquido dentro de limites aceitáveis;
- possuir área de *downcomer* suficiente para o líquido escorrer entre os pratos.

Para auxiliar na avaliação da operação de cada prato, diagramas de estabilidade foram elaborados para avaliar os limites hidráulicos existentes. A Figura 14 apresenta o gráfico elaborado pelo software *Aspen Plus* para um dos estágios gerados durante a simulação. Para o prato em questão, o ponto de operação (*Operating Point*) encontra-se dentro do envelope de operação, indicando um correto dimensionamento do equipamento.

Figura 14 – Exemplo de diagrama de estabilidade hidráulica



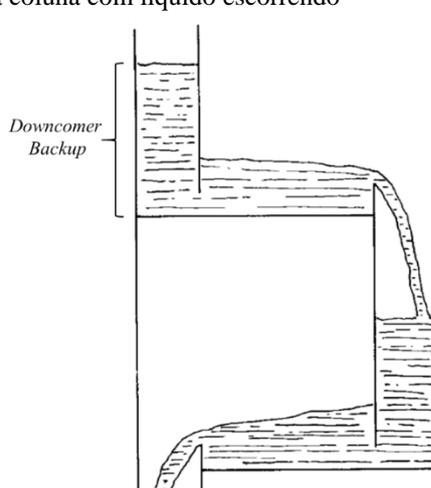
Fonte: Elaboração própria, gerado pelo software *Aspen Plus*.

Para uma mesma carga de líquido escorrendo pelo prato, os limites para a corrente de gás são definidos pelas condições de inundação (*flood*) e gotejamento (*weep*) do prato. O gotejamento ocorre quando a vazão de gás não é suficiente para reter o líquido do prato, acarretando o escoamento do solvente pelos furos do prato. O limite inferior definido como 0% *Weep* pelo diagrama apresenta a menor vazão de vapor necessária para que não haja o gotejamento do líquido. Caso a vazão de vapor seja insuficiente para reter o líquido na superfície do prato, o solvente passa a escorrer pelos furos (*dumping*), não apenas como gotas, e a transferência de massa entre as fases é prejudicada.

O aumento da vazão de vapor gera arraste do líquido que, em condições excessivas, reduz a eficiência de absorção, além de aumentar a queda de pressão (SINNOTT; TOWLER, 2020). A inundação de um prato pode ocorrer pelo arraste excessivo do líquido pelo gás ou pelo retorno do líquido do *downcomer*. No diagrama da Figura 14, esses limites são representados pela linha contínua roxa, para o limite de arraste de líquido (*maximum entrainment*), e pela linha contínua vermelha, para a inundação pelo *downcomer* (*downcomer backup*).

A Figura 15, abaixo, ilustra o funcionamento normal da retenção de líquido pelo *downcomer*. A inundação ocorre por um aumento do acúmulo de líquido nessa região. Caso o volume retido no *downcomer* não consiga suportar a carga de solvente, o líquido passa a inundar o prato acima, reduzindo a eficiência de absorção do processo (KISTER *et al.*, 2008; SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Contudo, uma vazão de líquido insuficiente não é capaz de atravessar a barreira do vertedouro, impedindo o escoamento do solvente pelo *downcomer*, sendo necessária uma carga mínima de líquido para que o processo aconteça (*minimum weir load*).

Figura 15 – Representação de dois estágios em uma coluna com líquido escorrendo



Fonte: Adaptado de Kister (1992).

3.3.5 Outros Cálculos

Adicionalmente, foi avaliada a produtividade da coluna e a recuperação do propano pelo processo. A produtividade é calculada através da Equação 48, abaixo, dada pela razão entre vazão de produto e volume total da coluna.

$$\text{Produtividade} \left(\frac{\text{Nm}^3/\text{dia}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Vazão de produto}}{\text{Volume total da coluna}} \quad (48)$$

A recuperação de propano, por sua vez, é calculada pela quantidade desse componente que passa para a corrente de óleo em relação à quantidade de propano que foi alimentado na coluna, sendo obtida pela Equação 49. Valores usuais para a recuperação de propano, dependendo do gás de alimentação, estão entre 50 e 60% (MOKHATAB; POE; MAK, 2019), podendo chegar até 95% (CAMPBELL, 1992), dependendo das condições do processo.

$$\text{Recuperação (\%)} = 100 \times \frac{(\text{Vazão de propano na entrada}) - (\text{Vazão de propano no topo})}{(\text{Vazão de propano na entrada})} \quad (49)$$

É importante destacar a diferença entre a recuperação de propano pela coluna, calculada pela Equação 49, e a recuperação de propano pelo processo. A recuperação pelo processo envolve também a etapa de pré-saturação do óleo. Na qual o solvente limpo entra em contato com o gás de topo e é resfriado. Nesse processo, pode haver a migração de propano presente no gás que sai da coluna de absorção para a fase líquida, após o resfriamento do óleo. A recuperação total de propano é dada pela razão entre a vazão de propano presente no óleo rico, retirado no fundo da coluna, e a vazão de propano na entrada da coluna de absorção, como formulado na Equação 50.

$$\text{Recuperação Total (\%)} = 100 \times \frac{(\text{Vazão de propano no óleo rico})}{(\text{Vazão de propano na entrada})} \quad (50)$$

Como o objetivo deste trabalho é o processamento de um gás natural com teor de propano inferior a 1%, pretende-se maximizar a recuperação total de propano, considerando a melhor produtividade a ser obtida.

4 RESULTADOS

Este capítulo reúne os resultados obtidos durante os estudos realizados. A primeira parte do capítulo aborda os resultados para o modelo termodinâmico, escolhendo o modelo que será utilizado no software de simulação. Em seguida, são apresentados os resultados de dimensionamento e da análise de sensibilidade da coluna. O dimensionamento foi analisado para diferentes vazões de óleo de absorção e para diferentes composições de gás natural a ser processado. Além disso, foi realizado um estudo sobre a simplificação da composição do óleo de absorção para pseudocomponente e o impacto dessa consideração no dimensionamento. A análise de sensibilidade, por sua vez, foi realizada para as condições de temperatura de alimentação do gás na coluna de absorção.

4.1 Modelos Termodinâmicos

Como visto, a escolha do modelo termodinâmico não envolve apenas adequar os dados experimentais a um modelo para ser utilizado. O processo de escolha do modelo envolve, inclusive, as etapas de obtenção de dados experimentais. Para dados experimentais obtidos em fontes da literatura e bancos de dados, é importante a análise das suas consistências termodinâmicas, visando a evitar erros que podem ocorrer durante as aferições do experimento.

Assim, os resultados a seguir apresentam, primeiramente, os conjuntos de dados ELV escolhidos para os componentes representativos do gás natural (hidrocarbonetos do metano ao heptano). Após a seleção dos envelopes de equilíbrio, os quatro modelos pré-selecionados foram analisados em busca de um que apresentasse uma melhor coincidência com os sistemas.

4.1.1 Dados Experimentais

Os dados experimentais foram escolhidos a partir de critérios já citados, buscando dados em condições próximas às utilizadas durante o processo de absorção refrigerada ($T \leq 273\text{ K}$ e $P \cong 40\text{ bar}$) e, preferencialmente, com $OQD \geq 0,8$. Por essas condições não serem sempre atendidas pelos dados disponíveis no banco de dados do NIST, o processo de escolha dos dados ocorreu simultaneamente à análise dos erros e dos modelos. A Tabela 7, a seguir, apresenta os conjuntos de dados ELV escolhidos.

Tabela 7 – Informações sobre os dados de ELV selecionados

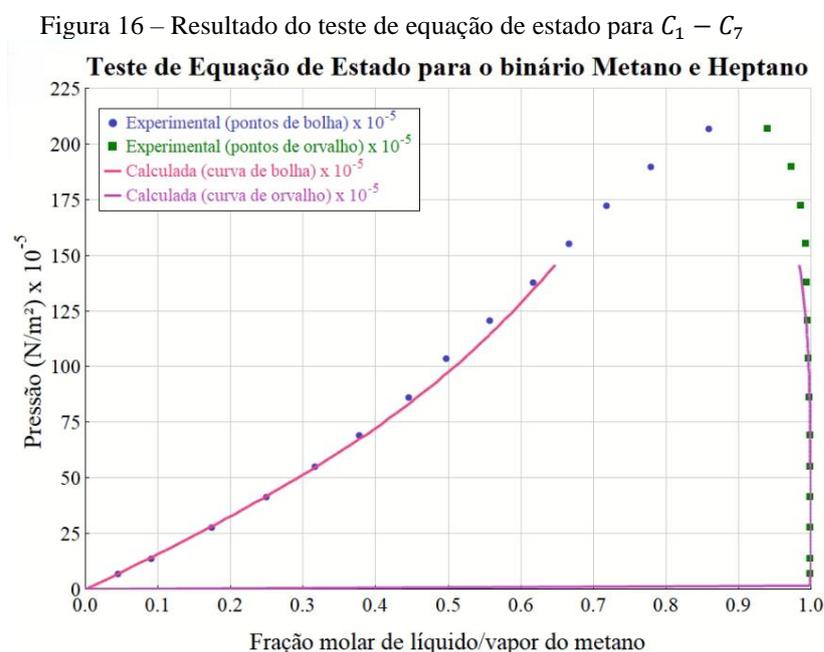
| | Tipo de envelope | Temperatura(K) | Pressão (bar) | Nº de pontos | Referência |
|-------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|------------------------------------|
| $C_1 - C_2$ | Isotérmico | 260 | 17,02 – 66,04 | 14 | (GUPTA <i>et al.</i> , 1980) |
| $C_1 - C_3$ | Isotérmico | 270 | 4,31 – 92,92 | 38 | (WEBSTER; KIDNAY, 2001) |
| $C_1 - C_4$ | Isotérmico | 255 | 0,50 – 110,11 | 6 | (KAHRE, 1974) |
| $C_1 - C_5$ | Isotérmico | 176 | 0,00 – 28,96 | 8 | (CHU <i>et al.</i> , 1976) |
| $C_1 - C_6$ | Isotérmico | 298 | 0,20 – 101,32 | 11 | (SHIM; KOHN, 1962) |
| $C_1 - C_7$ | Isotérmico | 255 | 6,89 – 206,84 | 14 | (CHANG; HURT; KOBAYASHI, 1966) |
| $C_2 - C_3$ | Isotérmico | 270 | 4,34 – 21,95 | 9 | (CLARK; STEAD, 1988) |
| $C_2 - C_4$ | Isotérmico | 260 | 0,61 – 16,99 | 10 | (CLARK; STEAD, 1988) |
| $C_2 - C_5$ | Isotérmico | 378 | 6,89 – 62,05 | 13 | (REAMER; SAGE; LACEY, 1960) |
| $C_2 - C_6$ | Isotérmico | 394 | 10,51 – 53,99 | 11 | (GASEM <i>et al.</i> , 1989) |
| $C_2 - C_7$ | Isotérmico | 250 | 1,20 – 13,00 | 11 | (RABE, 1981) |
| $C_3 - C_4$ | Isotérmico | 280 | 1,34 – 5,85 | 10 | (CLARK; STEAD, 1988) |
| $C_3 - C_5$ | Isotérmico | 366 | 6,42 – 38,33 | 13 | (VEJROSTA; WICHTERLE, 1974) |
| $C_3 - C_6$ | Isotérmico | 383 | 8,19 – 44,64 | 5 | (CHUN; KAY; RAINWATER, 1993) |
| $C_3 - C_6$ | Isobárico | 368,77 – 433,37 | 41,37 | 12 | (KAY, 1971) |
| $C_3 - C_7$ | Isotérmico | 275 | 1,10 – 5,00 | 13 | (RABE, 1981) |
| $C_4 - C_5$ | Isotérmico | 298 | 0,73 – 1,07 | 15 | (CALINGAERT; HITCHCOCK, 1927) |
| $C_4 - C_6$ | Isotérmico | 263 | 0,03 – 0,69 | 12 | (HÖPFNER; KREIBICH; SCHÄFER, 1970) |
| $C_5 - C_6$ | Isotérmico | 298 | 0,20 – 0,68 | 10 | (CHEN; ZWOLINSKI, 1974) |
| $C_5 - C_6$ | Isotérmico | 303 | 0,26 – 0,84 | 14 | (RICE; EL-NIKHELI, 1995) |
| $C_6 - C_7$ | Isotérmico | 323 | 0,18 – 0,53 | 9 | (SMYTH; ENGEL, 1929) |

Fonte: Elaboração própria.

Alguns binários apresentaram um desempenho inferior a 0,8 na qualidade geral dos dados. Antes desses dados serem descartados, analisou-se o motivo do baixo resultado de OQD , afinal, alguns dos testes (como o de Equação de Estado) são subjetivos e buscam a adequação de um modelo aos dados.

O binário $C_1 - C_7$ apresentou $OQD = 0,29$, devido à resposta do teste de equação de estado. Como pode ser observado na Figura 16, o teste só foi capaz de calcular os valores para pressões menores que 150 bar. O teste de equação de estado calcula o envelope de fases a partir das equações UNIQUAC, para o coeficiente de atividade, e Peng-Robinson, para a fase

vapor. Assim, por limitações desses modelos na região próxima ao ponto crítico, o teste não foi capaz de convergir para pressões superiores a 150 bar.



Fonte: Elaboração própria no ambiente do software *Aspen Plus*.

Os binários de etano, propano e butano com hexano ($C_2 - C_6$, $C_3 - C_6$, $C_4 - C_6$) e os de etano e propano com heptano ($C_2 - C_7$ e $C_3 - C_7$) também apresentaram $OQD < 0,8$. Para esses dados, os envelopes de fases só apresentam os dados de pontos de orvalho, não constatando os pontos experimentais do equilíbrio na fase vapor. Por isso, apenas o teste de ponto final é executado e a qualidade geral dos dados é dada por $ODQ = 0,5 \times F_{pure}$, como apresentado na Equação 32. Ou seja, para esses dados, a OQD máxima é igual a 0,5.

Todos os testes, exceto o de equação de estado, foram executados para o binário $C_5 - C_6$, porém esse par foi aprovado apenas no teste de ponto final e no teste de Herington. Ou seja, os dados experimentais, no total, estão de acordo com a equação de Gibbs-Duhem, Equação 28, e a pressão de vapor dos componentes puros foi predita corretamente. Os dados individuais, entretanto, não passaram no teste de ponto, o que indica que a medição individual pode apresentar desvios quanto ao modelo de Gibbs-Duhem. Todavia, o comportamento geral, medido através das áreas pelo teste de Herington, apresenta consistência. O ELV escolhido foi a melhor OQD encontrado entre os dados de ELV disponíveis para o binário de pentano com hexano.

O binário $C_4 - C_5$ apresentou a menor OQD dentre os conjuntos expostos na Tabela 7, com $OQD = 0,25$. O par butano/pentano apresentou apenas um envelope isotérmico e 8

envelopes isobáricos. Dentre os envelopes isobáricos, notou-se inconsistências entre os dados apresentados no banco de dados e os dados reportados pelos autores na publicação original. Sendo assim, optou-se pelo uso dos dados isotérmicos. Neste conjunto, nenhum teste foi executado devido à faixa de composição dos dados ser muito restrita, variando entre 0,017 e 0,18 em composição de butano, a 298,14 K.

Para os pares $C_3 - C_7$ e $C_5 - C_6$ foram utilizados dois dados experimentais. No caso do par $C_3 - C_7$, um dos conjuntos de dados foi isotérmico e outro isobárico. Ambos apresentavam a mesma OQD de 0,5 e dados de equilíbrio apenas para a fase líquida, porém o conjunto isotérmico estava a pressões e temperaturas diferentes das desejadas. Por conta da disponibilidade de dados experimentais a uma temperatura próxima da desejada, 40 bar, optou-se por analisar também o envelope isobárico. Para o par $C_5 - C_6$ o estudo foi feito a duas temperaturas, 298 K e 303 K, por esses dados apresentarem diferentes OQD. Para a temperatura de 303 K a OQD era superior, porém apresentava oscilações para composições de pentano superiores a 0,6. Por outro lado, na temperatura de 298 K os pontos experimentais apresentam um comportamento mais linear, embora apenas na fase líquida.

Não foram considerados os binários de butano e pentano com heptano ($C_4 - C_7$ e $C_5 - C_7$), nem os binários formados com os isômeros presentes no GN (isobutano e isopentano). Os dados disponíveis no banco de dados do NIST não eram satisfatórios para esses conjuntos. Para alguns binários, como o $C_2 - iC_5$ ou o $C_5 - C_7$, não foram encontrados dados experimentais de equilíbrio de fases no banco de dados. Para os demais, os dados de ELV não apresentaram pontos experimentais suficientes para tornar o conjunto representativo, com menos de 5 pontos de equilíbrio e dados reportados apenas para uma das fases.

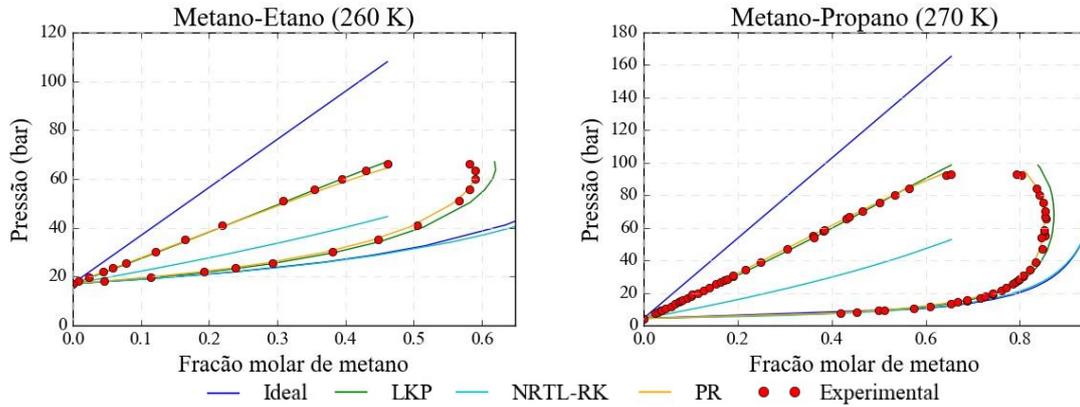
Observou-se uma dificuldade de obtenção de dados experimentais a baixas temperaturas ou elevadas pressões para alguns binários. Esses dados podem ser também obtidos a partir de estudos computacionais quanto às interações moleculares a partir da termodinâmica estatística. A aplicabilidade da Simulação Molecular é mais bem abordada no Tópico 4.1.3.

4.1.2 Escolha do Modelo Termodinâmico

Dentre os modelos termodinâmicos testados, PR e LKP apresentaram melhores resultados, apresentando erros aparentes médios entre as previsões dos modelos testados e os dados experimentais menores que 2%. O modelo ideal foi o que apresentou maior erro aparente médio, chegando a mais de 10%, com alguns dados apresentando erros superiores a 50% em

relação ao valor experimental. Os maiores desvios de idealidade foram observados, principalmente, nos pares envolvendo metano. A Figura 17 apresenta os resultados dos pares de metano com etano e com propano. Ambos os sistemas apresentam erros de aproximadamente 34% do modelo ideal em relação aos dados experimentais.

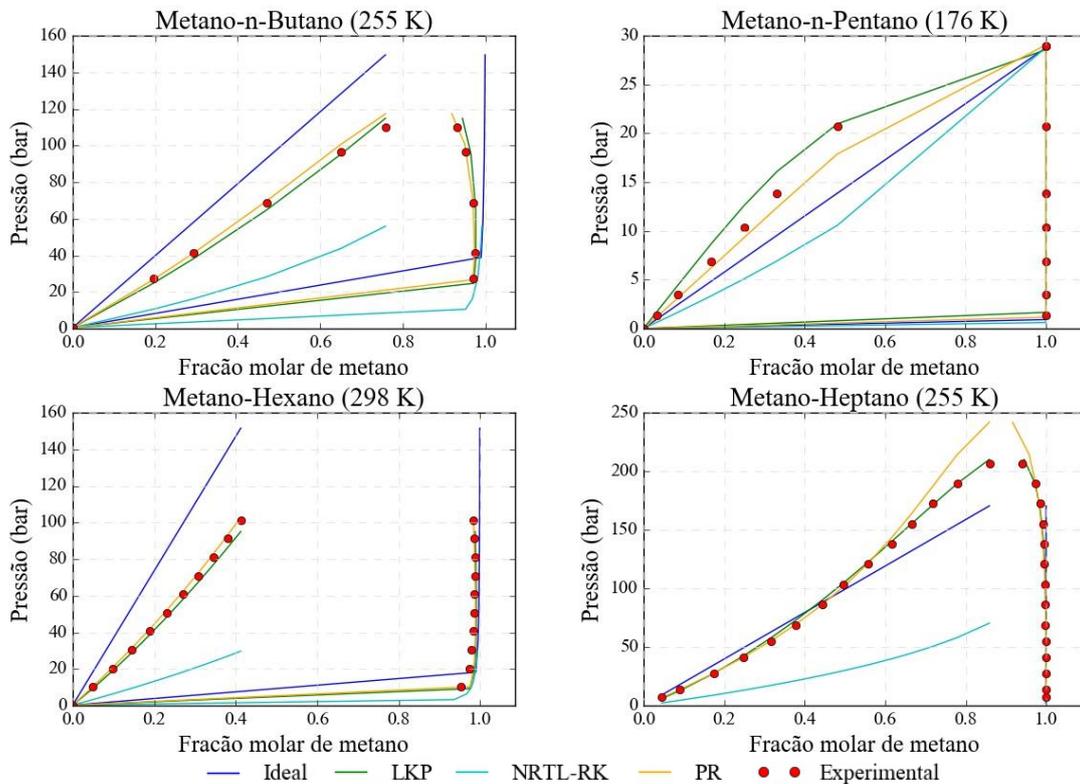
Figura 17 – ELV para os modelos testados dos binários $C_1 - C_2$ e $C_1 - C_3$



Fonte: Elaboração própria.

No geral, os maiores desvios de idealidade ocorrem em envelopes ELV com ampla faixa de pressão, apresentando pressões elevadas, maiores que 10 bar, como também podem ser observados nos pares $C_1 - C_4$ e $C_1 - C_6$, na Figura 18.

Figura 18 – ELV para os modelos testados dos binários $C_1 - C_4$, $C_1 - C_5$, $C_1 - C_6$ e $C_1 - C_7$

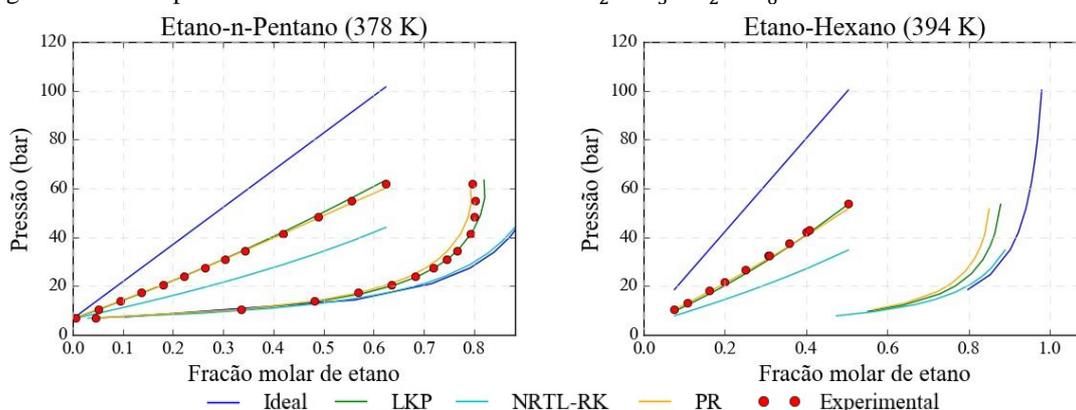


Fonte: Elaboração própria.

Para esses sistemas com metano, os menores erros observados foram em relação ao modelo LKP. Como discutido anteriormente, o modelo LKP foi proposto em relação a dois tipos de fluidos: um fluido simples e um fluido de referência. O metano é bem representado como fluido simples pelo modelo, podendo justificar a melhor adequação deste em relação ao modelo de PR. Esse comportamento fica mais evidente no ELV entre $C_1 - C_7$, onde as moléculas são bem diferentes e o comportamento do equilíbrio é adequadamente representado por LKP, apresentando um erro aparente de 0,61%, o menor para esse binário.

Além dos pares apresentados anteriormente com metano, dois binários com etano apresentaram elevados desvios de idealidade. O comportamento dos envelopes de fase dos binários de etano com pentano e com hexano pode ser observado na Figura 19. O par $C_2 - C_6$ apresentou o maior desvio de todos os binários estudados, igual a 52,3%. O binário de etano com pentano ($C_2 - C_5$) apresentou erros iguais a 28,3% em relação aos dados experimentais. Em ambos os casos, todavia, o modelo de LKP e PR se adequam bem aos dados, com erros menos que 3%.

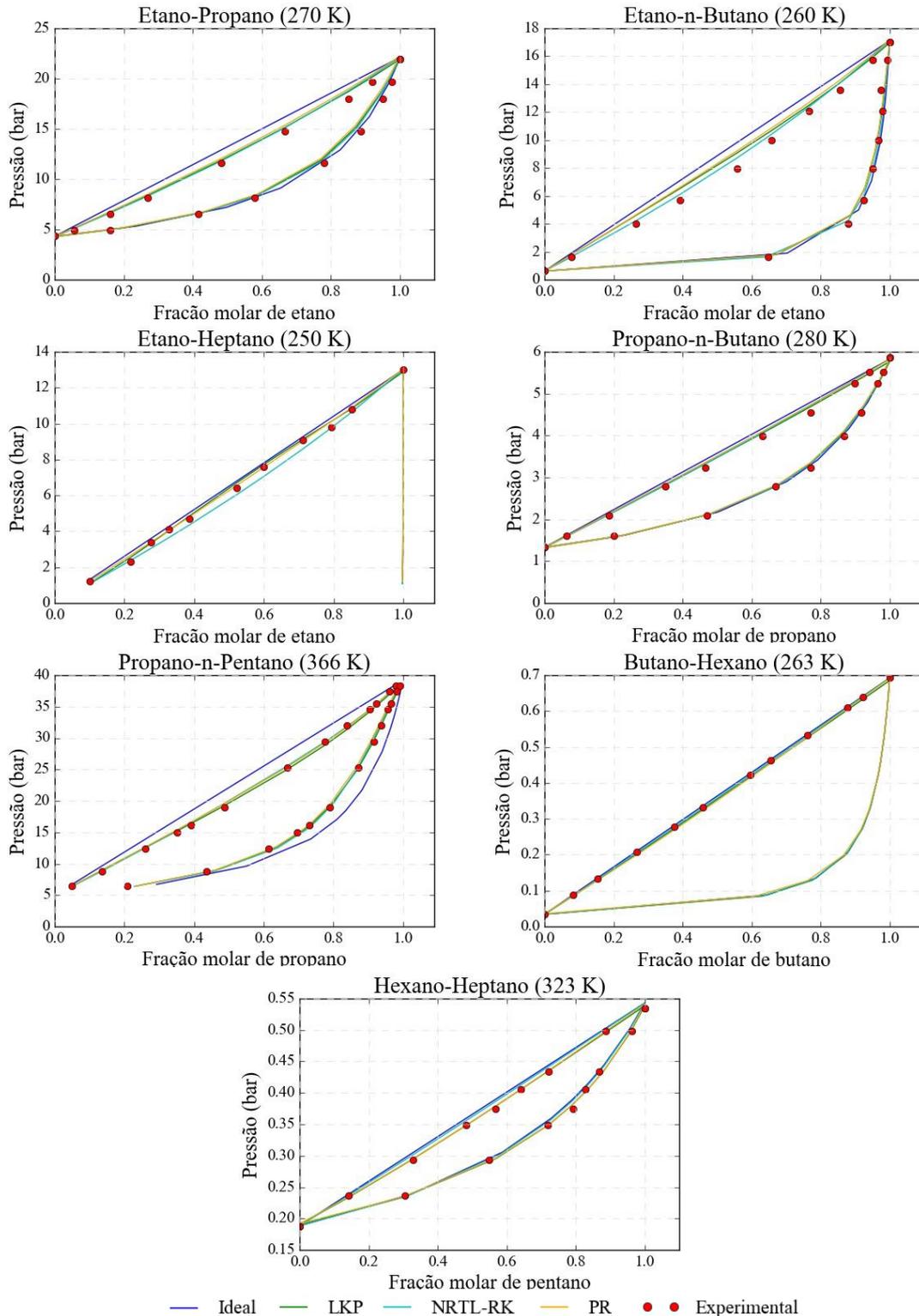
Figura 19 – ELV para os modelos testados dos binários $C_2 - C_5$ e $C_2 - C_6$



Fonte: Elaboração própria.

Alguns sistemas a pressões moderadas apresentaram, no geral, comportamentos semelhantes para todos os modelos, como é visto na Figura 20. Percebe-se que para pressões moderadas, menores que 20 bar, as diferenças entre o modelo ideal e os demais modelos avaliados foram mínimas. Contudo, com o aumento da pressão, esse desvio fica mais notável, como observado no par entre propano e n-pentano. Para os binários apresentados na Figura 20, os modelos avaliados apresentaram erros aparentes menores que 5%.

Figura 20 – ELV para os modelos testados dos binários $C_2 - C_3$, $C_2 - C_4$, $C_2 - C_7$, $C_3 - C_4$, $C_3 - C_5$, $C_4 - C_6$ e $C_6 - C_7$

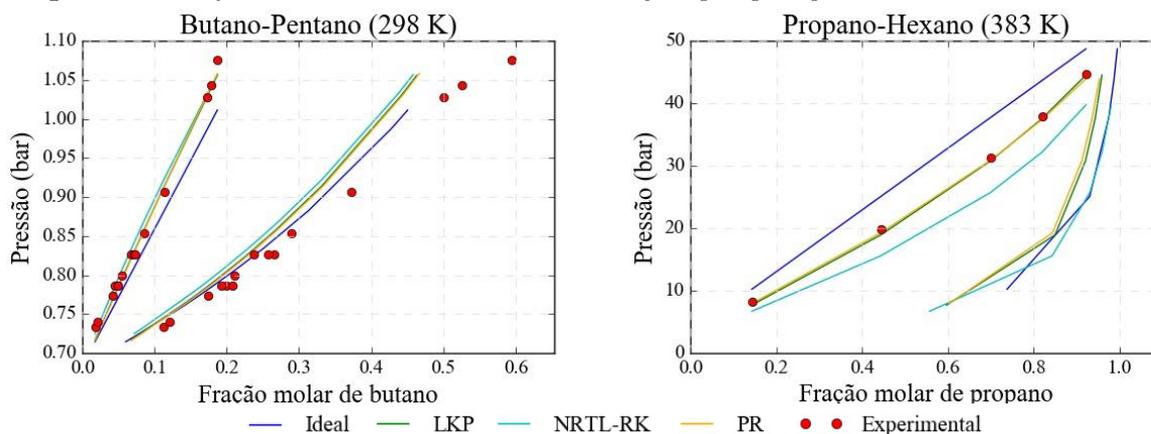


Fonte: Elaboração própria.

O binário entre butano e pentano ($C_4 - C_5$) utilizado, apresenta dados experimentais apenas em frações menores que 20% de butano na fase vapor. Para esse binário, nenhum dos modelos foi capaz de prever corretamente a região de pressão superior a 1 bar, como pode ser

observado na Figura 21. O menor erro aparente foi obtido por PR, com um erro médio de 4,80% em relação aos pontos experimentais. Ainda na Figura 21, para o par entre propano e hexano os modelos de PR e LKP apresentaram boa coincidência com os dados experimentais, com um erro aparente de 0,69 e 0,72%, respectivamente. Para os modelos de NRTL-RK e para o modelo ideal, o erro aparente supera 5% entre os pontos analisados.

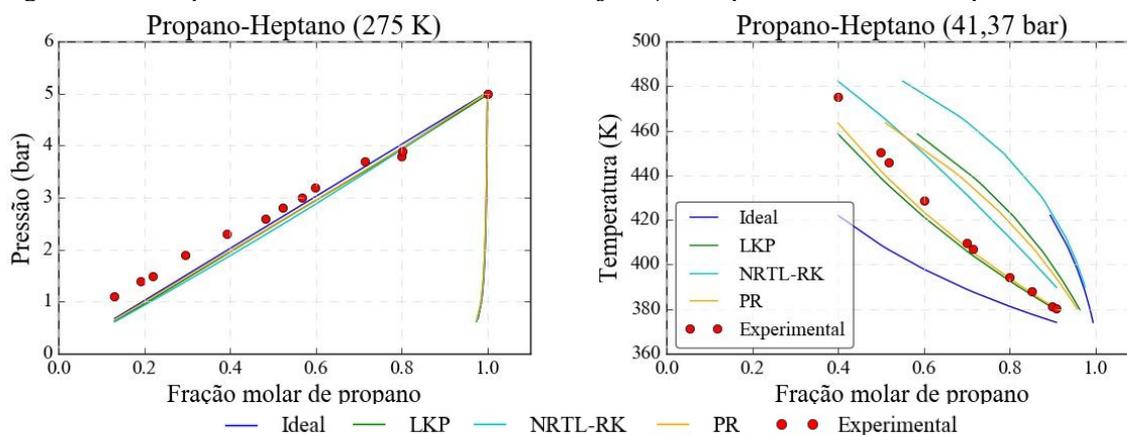
Figura 21 – ELV para os modelos testados dos binários $C_4 - C_5$ e $C_3 - C_6$



Fonte: Elaboração própria.

Como explicado nos dados experimentais, foram analisados dois conjuntos distintos para o par $C_3 - C_7$: um envelope a temperatura constante e outro com dados obtidos à pressão constante, ambos com $OQD = 0,5$. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos a partir dos conjuntos de dados experimentais. Para o envelope isotérmico (a 275 K), o erro aparente médio entre todos os modelos foi igual a 6,32%. Por outro lado, para o envelope isobárico (a 41,37 bar), esse erro cai para 1,95%.

Figura 22 – ELV para os modelos testados do binário $C_3 - C_7$ a temperatura constante e a pressão constante



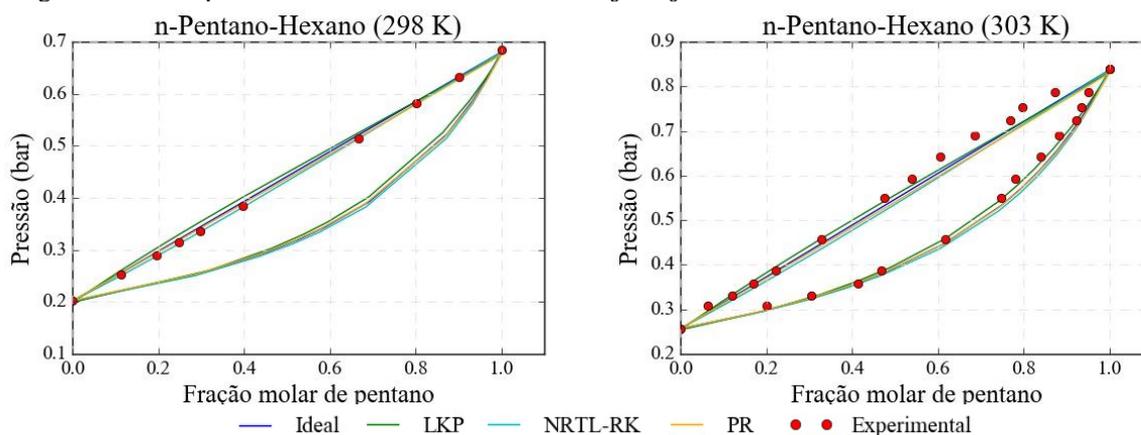
Fonte: Elaboração própria.

Em ambos os casos os menores erros são relacionados aos modelos PR e LKP, sendo PR o menor erro aparente, igual a 6,08% para o envelope isotérmico e a 0,73% para o

envelope isobárico. Os dados obtidos à temperatura constante apresentam desvios mais consideráveis em frações molares de propano inferiores a 0,50. Como todos os modelos coincidem na predição dessa faixa, acredita-se que o erro possa ser decorrente de algum problema durante a aferição dos pontos experimentais.

Da mesma forma, para o par $C_5 - C_6$ foram estudadas duas temperaturas, 298 K e 303 K. Os envelopes analisados podem ser observados na Figura 23, abaixo. Em ambos os casos, todos os modelos apresentaram bons resultados, com erros menores que 2%. Os erros de todos os modelos foram próximos. Para a temperatura de 298 K os erros variaram entre 0,28% (NRTL-RK) e 1,40% (LKP). Para a temperatura de 303 K, esses erros foram um pouco maiores, também devido a maior quantidade de dados experimentais disponíveis, sendo encontrados entre 1,46% (LKP) e 2,00% (NRTL-LK). De forma geral, para esse binário, qualquer um dos modelos escolhidos seria capaz de representar essas faixas de pressão e de temperaturas.

Figura 23 – ELV para os modelos testados do binário $C_5 - C_6$ a 298 e 303 K



Fonte: Elaboração própria.

Assim, como era de se esperar pela literatura analisada (CARLSON, 1996; CORDEIRO, 2011; KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010; SANDLER, 2006), o modelo escolhido para representar o sistema foi PR. Este modelo é principalmente indicado para sistemas apolares e em regiões de altas temperaturas, comportamento observado para os binários estudados. Mesmo que com resultados próximos aos obtidos por LKP, preferiu-se utilizar PR pela melhor aceitação deste modelo em estudos sobre gás natural (KONTOGEORGIS; FOLAS, 2010).

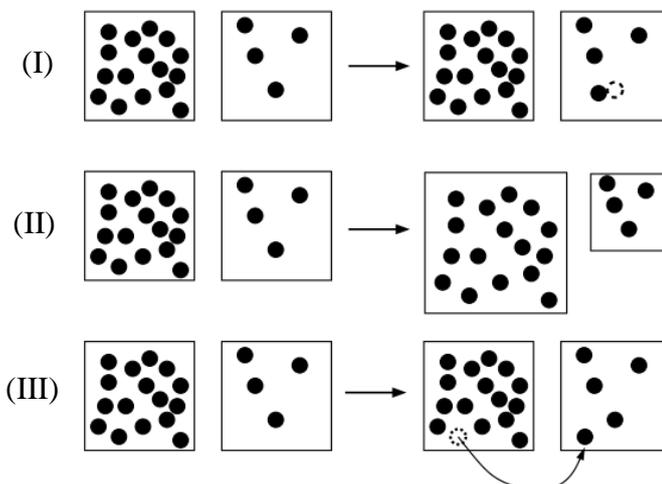
4.1.3 Simulação Molecular

Com o objetivo de contornar a escassez de dados experimentais, o equilíbrio de fases pode ser predito através de simulação molecular, utilizando o método de Monte Carlo ao ensemble de Gibbs. Nessa abordagem, a coexistência de duas fases microscópicas localizadas na camada limite são representadas por caixas distintas. Para a simulação de componentes puros, o sistema que contém as caixas é representado por um ensemble canônico, ou seja, possui um número de moléculas total fixo, bem como volume total das caixas e temperatura também fixados. Para simulações de equilíbrio de fases em misturas, o sistema é representado por um ensemble NPT, ou seja, com número de moléculas, pressão e temperaturas fixados, permitindo a variação do volume total (VLUGT *et al.*, 2009).

As moléculas são inicialmente distribuídas aleatoriamente entre essas caixas. A simulação progride com três tipos de movimento para as moléculas distribuídas, representados pela Figura 24, a fim de se atingir um estado de equilíbrio:

- a) movimentação da molécula na mesma caixa: as moléculas podem sofrer translação ou rotação sem que haja migração para a outra fase;
- b) variação do volume entre as caixas: mantendo o volume total das caixas fixo, essas regiões podem sofrer compressão e expansão;
- c) movimentação de uma molécula entre caixas: permite-se a transferência de partícula de uma caixa para a outra.

Figura 24 – Ilustração dos movimentos possíveis durante a simulação do ensemble de Gibbs: (I) movimentação da molécula na mesma caixa, (II) variação de volume entre as caixas e (III) transferência de uma molécula entre caixas



Fonte: (VLUGT *et al.*, 2009).

Para cada movimento realizado, a energia do sistema é calculada e é avaliado se a configuração atingida é possível. Considera-se que o sistema atingiu o equilíbrio quando as caixas estiverem nas mesmas condições de temperatura e de pressão e apresentarem iguais potenciais químicos (DUBBELDAM *et al.*, 2016; VLUGT *et al.*, 2009).

A simulação foi realizada no software RASPA 2.0 (DUBBELDAM *et al.*, 2016), considerando o campo de força TraPPE (MARTIN; SIEPMANN, 1998). Os parâmetros de Lennard-Jones utilizados para o campo de força estão apresentados na Tabela 8. Foram utilizados 10^5 ciclos, sendo $5 \cdot 10^4$ para equilibração e os demais para produção, e um raio de corte igual a 14 Å. Os valores utilizados para tamanho de ligação e a torção para a molécula de pentano foram retirados da literatura (MARTIN; SIEPMANN, 1998).

Tabela 8 – Parâmetros de Lennard-Jones das moléculas de metano e pentano para o campo de força TraPPE.

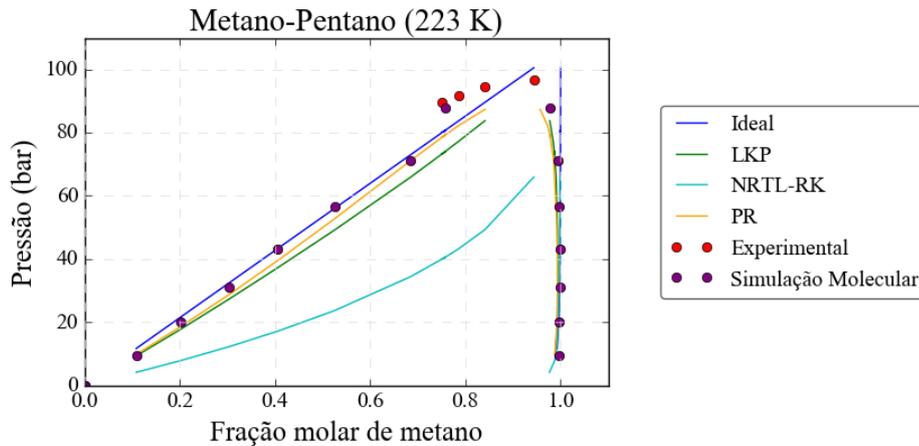
| Molécula | Tipo de Ligação | ϵ/k_B (K) | σ (Å) | q (e) |
|----------|------------------------|--------------------|--------------|-------|
| Metano | CH_4 | 148 | 3,73 | 0,0 |
| Pentano | $[CH_3] - CH_x$ | 98 | 3,75 | 0,0 |
| Pentano | $CH_x - [CH_2] - CH_x$ | 46 | 3,95 | 0,0 |

Fonte: (MARTIN; SIEPMANN, 1998)

Foram também inseridos o número de moléculas, a pressão e a variação de pressão. Os valores de pressão e número de moléculas para as regiões fora dos pontos experimentais foram estimados pelo modelo de Peng-Robinson, para simulações envolvendo misturas. A partir dessas informações, o software retorna o número de molécula e o volume de cada caixa, como uma média entre os valores obtidos no equilíbrio.

A Figura 25 apresenta o gráfico dos resultados já apresentados para o binário $C_1 - C_5$, porém com a inclusão dos pontos obtidos por simulação molecular. Nota-se que o ponto de composição 0,75 e pressão próxima a 90 bar apresenta uma boa coincidência entre a simulação e o experimental, demonstrando a capacidade da metodologia de prever o comportamento do ELV. Os pontos de composição de metano entre 0,10 e 0,75 foram preditos por simulação molecular.

Figura 25 – ELV do binário C_1-C_5 a 223 K, incluindo os pontos obtidos por simulação molecular



Fonte: Elaboração própria.

4.2 Dimensionamento da Coluna de Absorção

Como já abordado no Tópico 3.3, o dimensionamento de uma coluna de absorção depende das condições de alimentação da corrente gasosa e do solvente líquido utilizado. Após a imposição da capacidade máxima de gás natural a ser processado na unidade, é possível avaliar a demanda de solvente para esse tratamento e o dimensionamento dos equipamentos envolvidos.

4.2.1 Caracterização do GN e Temperatura de Alimentação da Coluna

Para a descrição da corrente de gás natural a ser tratada, é necessária uma análise da capacidade de processamento e da composição do gás. A capacidade de processamento diz respeito à vazão máxima de gás natural a ser processado na unidade projetada. Esse valor foi definido a partir dos valores de capacidade das unidades instaladas no Brasil, apresentados na Tabela 4 do Tópico 2.3.

Tomou-se como referência inicial a unidade dimensionada por Cordeiro (2011), com capacidade de processamento igual a 5,67 MNm³/dia. Este valor é similar à vazão processada pela UPGN de Cacimbas em 2018 (ANP, 2019) que, assim como o projeto de Cordeiro (2011), utiliza tecnologia de processamento de turbo-expansão. Como discutido no Tópico 2.2, essa tecnologia possui uma capacidade de processamento superior à definida para absorção refrigerada. Estimou-se, então, uma vazão nominal de gás natural igual a 1,42 MNm³/dia, equivalente a 25% da vazão usada por Cordeiro (2011). Essa nova vazão se

assemelha à capacidade diária que foi processada pela UPGN de Candeias, que utiliza tecnologia de absorção refrigerada, em 2018 (ANP, 2019).

O gás natural alimentado na UPGN já foi condicionado para remoção de água e de componentes sulfurosos. Dessa forma, o GN é composto basicamente por hidrocarbonetos, nitrogênio e dióxido de carbono. A riqueza de hidrocarbonetos presentes influencia no tipo de tecnologia de processamento necessária, como já discutido no Tópico 2.3. Para gases pobres, unidades baseadas em refrigeração simples são capazes de especificar o GNS corretamente. Caso o GN seja rico em hidrocarbonetos superiores ao propano, um processamento mais refinado é necessário para se atingir as conformações da legislação. Utilizou-se, então, uma composição similar à processada pela unidade de Cabiúnas, no Rio de Janeiro (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008), apresentada na Tabela 9, com riqueza igual a 10,43%.

Tabela 9 – Composição do gás natural alimentado no processo

| Componente | Fórmula Molecular | % mol |
|--------------------|--------------------------|--------------|
| Nitrogênio | N_2 | 0,66 |
| Dióxido de Carbono | CO_2 | 0,27 |
| Metano | CH_4 | 79,52 |
| Etano | C_2H_6 | 9,12 |
| Propano | C_3H_8 | 6,50 |
| n-Butano | C_4H_{10} | 1,83 |
| Isobutano | C_4H_{10} | 0,93 |
| n-Pentano | C_5H_{12} | 0,47 |
| Isopentano | C_5H_{12} | 0,40 |
| Hexano | C_6H_{14} | 0,20 |
| Heptano | C_7H_{16} | 0,10 |

Fonte: (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

Outras características relacionadas à qualidade do gás natural são apresentadas na Tabela 10, abaixo, com os comparativos dos valores impostos pela legislação. É importante ressaltar que o gás deve atingir esses padrões de qualidade para ser comercializado, atingindo padrões de demanda energética e especificação para transporte.

Tabela 10 – Características do gás natural que chega à UPGN para processamento

| Característica | Valor | Unidade | ANP |
|---|--------------|-------------------|--------------------|
| Número de Metano | 51,44 | | 65 (mín.) |
| Ponto de orvalho de hidrocarbonetos (a 4,5 MPa) | 24,42 | °C | 15 °C (máx.) |
| Poder Calorífico Superior (a 20 °C e 1 atm) | 47.570 | kJ/m ³ | 35.000 a 43.000 |
| Índice Wobbe | 55.470 | kJ/m ³ | 46.500 a 53.500 |

Fonte: (CORDEIRO, 2011)

Além das características do gás natural, definem-se dois parâmetros de projeto antes do início dos cálculos: a temperatura de entrada na coluna de absorção e a pressão da linha da operação. Quanto à condição de temperatura de entrada na coluna de absorção, Campbell (1992) afirma que o processo ocorre, usualmente, em temperaturas negativas, entre -40 e -7 °C. Mokhatab, Poe e Mak (2019) descrevem que a alimentação gasosa é resfriada até temperaturas próximas a 0° F (-17,78 °C). Sendo assim, considerou-se um resfriamento até -20 °C para alimentação na coluna. A pressão da operação, usualmente, é fixada pela pressão de recebimento do gás natural, ou pela pressão de entrega do produto. Assim, essa grandeza foi definida baseada no valor de operação da UPGN da Lubnor, em Fortaleza, igual a 40 bar.

4.2.2 Composição e Vazão do Óleo de Absorção

Qualquer solvente composto por hidrocarbonetos pode ser utilizado para absorção de frações do gás natural. Porém, hidrocarbonetos parafínicos apresentam melhor afinidade, sendo altamente seletivos para alcanos de cadeia superior ao butano (MEHRA, 1987). A composição desse óleo de absorção, também chamado de *lean oil*, pode variar dependendo da região e dos processos paralelos disponíveis. No Brasil, por exemplo, o óleo de absorção utilizado é a aguarrás mineral, proveniente da destilação do petróleo, com faixa de ebulição entre 135 °C e 235 °C. A Tabela 11 apresenta a composição do solvente utilizado considerando um *lean oil* semelhante ao dos estudos realizados por Rincón e colaboradores (2016).

Tabela 11 – Composição do *lean oil* utilizado

| Componente | Fórmula Molecular | % mol |
|-------------------|--------------------------|--------------|
| Decano | $C_{10}H_{22}$ | 1,40 |
| Undecano | $C_{11}H_{24}$ | 3,45 |
| Dodecano | $C_{12}H_{26}$ | 3,99 |
| Tridecano | $C_{13}H_{28}$ | 9,62 |
| Tetradecano | $C_{14}H_{30}$ | 11,59 |
| Pentadecano | $C_{15}H_{32}$ | 10,95 |
| Hexadecano | $C_{16}H_{34}$ | 10,43 |
| Heptadecano | $C_{17}H_{36}$ | 10,34 |
| Octadecano | $C_{18}H_{38}$ | 9,85 |
| Nonadecano | $C_{19}H_{40}$ | 8,92 |
| Eicosano | $C_{20}H_{42}$ | 9,39 |
| Henicosano | $C_{21}H_{44}$ | 3,51 |
| Docosano | $C_{22}H_{46}$ | 3,28 |
| Tricosano | $C_{23}H_{48}$ | 3,28 |

Fonte: (RINCÓN; JIMÉNEZ-JUNCA; DUARTE, 2016).

A vazão de óleo de absorção deve considerar a relação entre o custo do solvente e o custo do equipamento dimensionado. Seguiu-se o procedimento descrito na Figura 10, presente na página 57. Foram testadas vazões entre 5 e 50 Nm³/h de solvente. Para cada vazão, calculou-se o número mínimo de estágios. A partir da configuração mínima necessária, o diâmetro e o espaçamento foram calculados visando ao menor volume de equipamento que se adequasse aos limites hidrodinâmicos de inundação e de gotejamento.

Como pode ser observado pela Tabela 12, todas as vazões testadas foram capazes de especificar o GNS de acordo com as composições previstas pela legislação. Percebe-se também que a vazão de óleo tem pouca influência na composição do gás produzido, variando no máximo em 3,43% a composição do metano. Sendo assim, a escolha da vazão de operação deve ser feita, principalmente, com base nos outros indicadores, como produtividade e recuperação de propano.

Tabela 12 – Composição do GNS produzido para diferentes vazões de solvente

| Vazão de Óleo (Nm³/h) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Composição do GNS (%) | | | | | | |
| Nitrogênio | 0,76 | 0,77 | 0,78 | 0,79 | 0,80 | 0,80 |
| Dióxido de Carbono | 0,27 | 0,27 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 0,24 |
| Metano | 87,85 | 88,64 | 89,63 | 90,42 | 91,10 | 91,19 |
| Etano | 7,90 | 7,70 | 7,38 | 7,10 | 6,83 | 6,73 |
| Propano | 2,99 | 2,54 | 1,94 | 1,44 | 1,01 | 1,04 |
| C ₄₊ | 0,24 | 0,09 | 0,01 | 0 | 0 | 0 |

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados para o dimensionamento e para os indicadores de performance do processo estão apresentados na Tabela 13, abaixo.

Tabela 13 – Dimensionamento da coluna de absorção para diferentes vazões de óleo de absorção

| Vazão de Óleo (Nm³/h) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|--|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Número de pratos reais | 30 | 20 | 14 | 14 | 14 | 17 |
| Altura da coluna (m) | 13,50 | 9,00 | 6,30 | 7,00 | 7,70 | 9,35 |
| Diâmetro (m) | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 |
| Espaçamento dos pratos (mm) | 450 | 450 | 450 | 500 | 550 | 550 |
| Recuperação de Propano pela Coluna (%) | 15,09 | 21,87 | 31,94 | 43,44 | 56,34 | 68,84 |
| Recuperação Total de Propano (%) | 27,56 | 39,34 | 54,88 | 67,03 | 77,15 | 85,16 |
| Vazão de GNS (Nm ³ /dia) | 2113,53 | 2080,20 | 2035,35 | 1998,70 | 1966,63 | 1938,69 |
| Produtividade (Nm ³ .dia ⁻¹ /m ³) | 119,96 | 178,60 | 253,28 | 226,45 | 204,44 | 167,29 |

Fonte: Elaboração própria.

Para todas as vazões, o diâmetro da coluna foi o mesmo. O diâmetro é decorrente, principalmente, da vazão de gás, objetivando o melhor contato do gás com a corrente de líquido que escorre pelos pratos. Como a vazão de gás foi constante para todos os estudos realizados, o diâmetro não apresentou variação entre os ensaios realizados.

Quanto aos valores de recuperação de propano total e pela coluna, ambos aumentaram com o incremento da vazão. O comportamento era esperado, pois o aumento da vazão do solvente favorece a taxa de absorção dos hidrocarbonetos (MEHRA, 1987). Os valores baixos de recuperação de propano pela coluna para as vazões de 5 Nm³/h e de 10 Nm³/h se devem pela definição do componente-chave. Nessas vazões, o componente-chave foi o

isobutano. Assim, como o fator de absorção do propano é menor do que o do isobutano, a separação do C_3 não é favorecida. Para vazões superiores a 20 Nm³/h de óleo de absorção, os valores de recuperação de propano pelo processo se encontram acima do valor mínimo de 50% descrito na literatura (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

4.2.2.1 Influência da Pré-saturação do Óleo

A etapa de pré-saturação do óleo tem como objetivo a liberação do calor de absorção das frações mais leves antes da coluna, aumentando a eficiência do processo. Contudo, esse procedimento gera uma variação na composição do óleo que entra na coluna e, consequentemente, influencia na definição do componente-chave e no cálculo do número mínimo de estágios.

O termo de x_o presente na Equação 39, repetida abaixo como Equação 51, representa a fração do componente-chave na fase líquida que entra na coluna. Assim, a variação dessa composição por conta da pré-saturação do óleo impacta diretamente no cálculo do número de estágios e na eficiência do processo. Dessa forma, a absorção refrigerada com pré-saturação do óleo, como recomendado por Mehra (1997), apresenta um processo de cálculo de estágios iterativo.

$$\left(1 - \frac{L_o \cdot x_o}{A' \cdot V_{n+1} \cdot y_{n+1}}\right) \cdot \left(\frac{(A_e)^{Np+1} - A_e}{(A_e)^{Np+1} - 1}\right) - \frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1}} = 0 \quad (51)$$

O uso do software comercial Aspen Plus permite que o programa calcule o equilíbrio entre as fases e o fator de absorção, independentemente do número de estágios usados (EDMISTER, 1943). Para todas as simulações, foram utilizados 20 estágios para os cálculos de A_e e A' . A partir dos resultados para 20 estágios, o número mínimo de estágios foi calculado e a geometria do equipamento foi alterada para os novos valores obtidos. Outros valores e números de estágios foram testados, porém não apresentaram diferença nos resultados para o componente-chave, demonstrando que a metodologia aplicada foi correta (EDMISTER, 1943; KISTER *et al.*, 2008).

A Tabela 14 apresenta a composição dos hidrocarbonetos da fase gás que migraram para o solvente durante a pré-saturação. Nota-se que a composição de metano e de etano sofrem poucas variações com o aumento da vazão de solvente. Contudo, a composição de propano e isobutano se alteram com a mudança na corrente de óleo.

Tabela 14 – Composição dos hidrocarbonetos do gás no solvente a ser alimentado na coluna e carga térmica necessária para resfriar o óleo saturado até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Vazão de Óleo (Nm³/h) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Metano (%) | 28,05 | 28,20 | 28,42 | 28,60 | 28,77 | 28,91 |
| Etano (%) | 15,05 | 14,69 | 14,11 | 13,60 | 13,12 | 12,69 |
| Propano (%) | 21,07 | 18,05 | 13,84 | 10,36 | 7,34 | 4,86 |
| Isobutano (%) | 5,27 | 1,77 | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Fonte: Elaboração própria.

A partir dessas composições é possível observar que a presença de isobutano em quantidades superiores a 1% nas vazões de 5 e 10 Nm³/h causam uma variação no componente-chave da separação. Para essas menores vazões, a separação foi definida pelo isobutano e não foi possível calcular o número de estágios mínimos a partir dos valores de propano, pois esse não tinha sua separação favorecida. Conseqüentemente, o número de estágios para essas vazões não seguiu a mesma tendência vista para vazões superiores a 20 Nm³/h.

Com a mudança do componente-chave para o propano, o número de estágios necessários tem um decaimento, gerando um conseqüente aumento na produtividade. Essa mudança decorre da quase inexistência de isobutano no solvente na entrada da coluna, não sendo mais um limitante da separação. A Tabela 15 apresenta os resultados entre número de estágios reais e o componente-chave para cada vazão.

Tabela 15 – Resultados para número de pratos reais e o componente-chave para as diferentes vazões de óleo de absorção testadas

| Vazão de Óleo (Nm³/h) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Número de pratos reais | 30 | 20 | 14 | 14 | 14 | 17 |
| Componente-chave | Isobutano | Isobutano | Propano | Propano | Propano | Propano |
| Carga Térmica no HEAT-03 (kW) | -327,98 | -500,92 | -767,68 | -1000,27 | -1210,23 | -1397,90 |

Fonte: Elaboração própria.

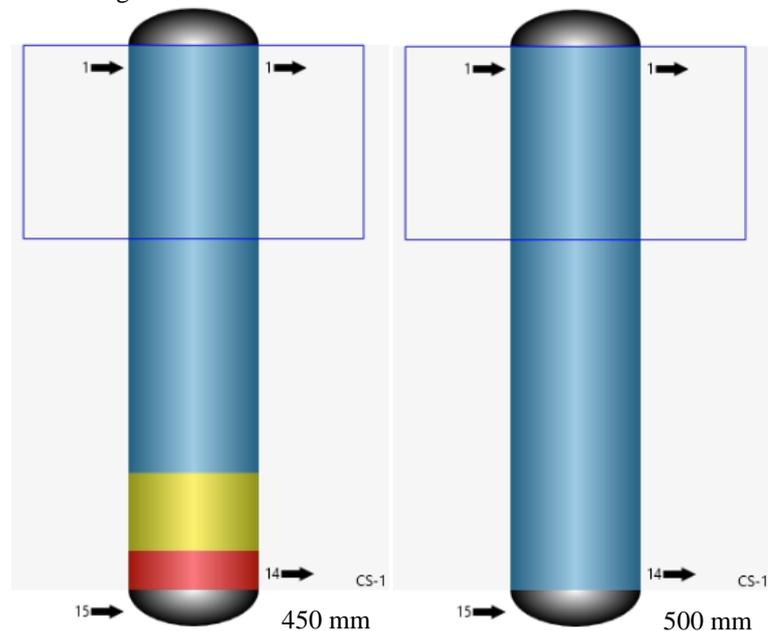
Por conta do aumento da vazão de óleo, a carga térmica envolvida no resfriamento dessa corrente antes da separação para entrada na coluna deve ser alterada para atender a demanda energética. Conseqüentemente, um aumento da vazão provoca um aumento da demanda energética do processo. A definição de uma vazão de operação deve considerar, além dos custos com equipamentos, decorrentes das condições de pressão e de temperatura usadas, os custos com insumos materiais e energéticos demandados pelo processo.

4.2.2.2 Diagramas Hidráulicos

Para as vazões de 20, 30 e 40 Nm³/h, o mesmo número de estágios foi obtido, porém diferentes alturas de coluna foram geradas. Por conta do aumento de vazão, a fim de adequar o dimensionamento à correta operação hidráulica, foi necessário variar o espaçamento entre os pratos para garantir que não houvesse inundação ou gotejamento em nenhum prato.

A Figura 26 apresenta a ilustração do funcionamento da coluna dimensionada para a vazão de 30 Nm³/h, para os espaçamentos de 450 mm e de 500 mm. As cores na ilustração indicam o funcionamento hidráulico dos estágios. Quando o estágio está operando dentro dos limites impostos, o estágio fica em azul, enquanto o amarelo é utilizado para situações próximas ao limite hidráulico do equipamento; a indicação do estágio em vermelho, por sua vez, alerta para uma inadequação aos limites do equipamento, seja por inundação (*flooding*) ou por derramamento (*weep* ou *dumping*).

Figura 26 – Comparação entre a ilustração da coluna com espaçamento entre pratos de 450 mm e de 500 mm para uma vazão de solvente igual a 30 Nm³/h

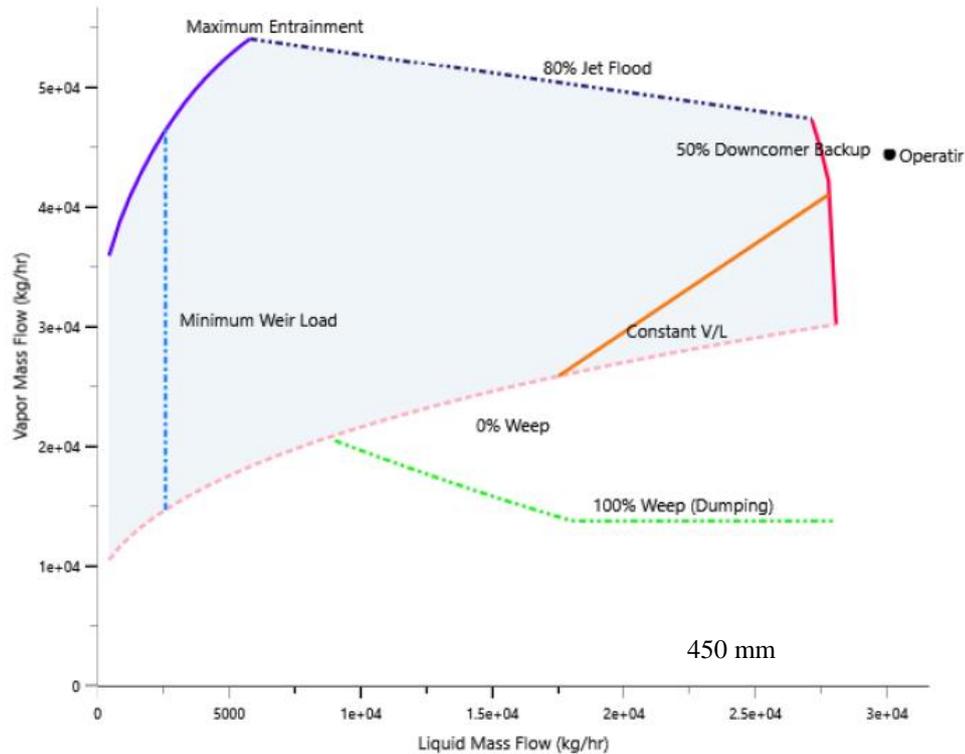


Fonte: Elaboração própria no ambiente do software *Aspen Plus*.

Como pode-se perceber pela figura, os problemas hidráulicos existentes nos últimos pratos foram resolvidos com o aumento do espaçamento entre esses estágios. Da mesma forma que o diâmetro da coluna é diretamente relacionado à carga de gás, visando atender uma velocidade máxima no equipamento, a carga de líquido impacta, principalmente, no espaçamento entre os estágios. Visando avaliar as condições hidráulicas de cada prato da coluna, o software gera diagramas indicando o ponto de operação em relação a um envelope

montado com os limites definidos. O diagrama de estabilidade do último prato da coluna, para o espaçamento de 450 mm, é apresentado na Figura 27.

Figura 27 – Diagrama de estabilidade hidráulica para vazão de 30 Nm³/h de óleo com espaçamento de 450 mm entre estágios



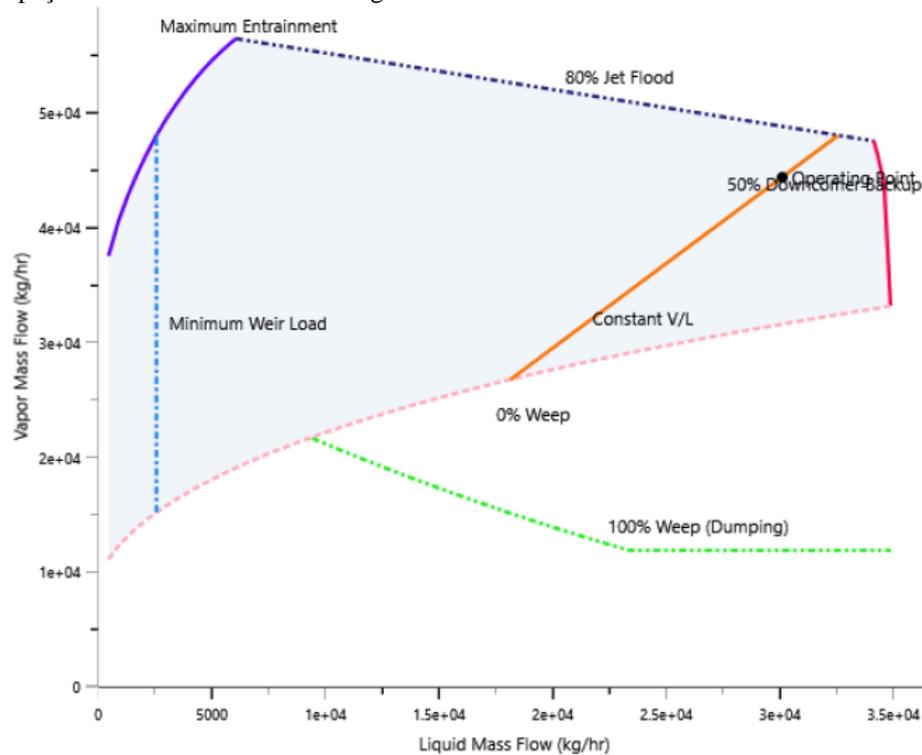
Fonte: Elaboração própria, gerado pelo software *Aspen Plus*.

O ponto de operação para esse espaçamento encontra-se fora da área de funcionamento do equipamento. Visando a adequar o prato à operação, três alternativas foram listadas:

- a) redução da vazão de líquido escoando pela coluna;
- b) aumento do diâmetro do prato;
- c) aumento do espaçamento entre os pratos.

O dimensionamento deseja atender a uma relação de vazão de gás e de líquido. Portanto, não é possível a alteração desses valores. Decidiu-se, então, escolher entre aumentar o diâmetro do equipamento e o espaçamento entre os pratos. No geral, o aumento do espaçamento foi preferido, por resultar em um equipamento de volume total menor do que no caso do aumento do diâmetro. A Figura 28 apresenta o diagrama de estabilidade do mesmo prato da Figura 27, com um espaçamento de 500 mm. Foi possível perceber que o aumento de 70 cm na altura final do equipamento permitiu uma adequação hidráulica dos estágios, reduzindo perdas de eficiência por mau dimensionamento.

Figura 28 – Diagrama de estabilidade hidráulica para vazão de 30 Nm³/h de óleo com espaçamento de 500 mm entre estágios



Fonte: Elaboração própria, gerado pelo software *Aspen Plus*.

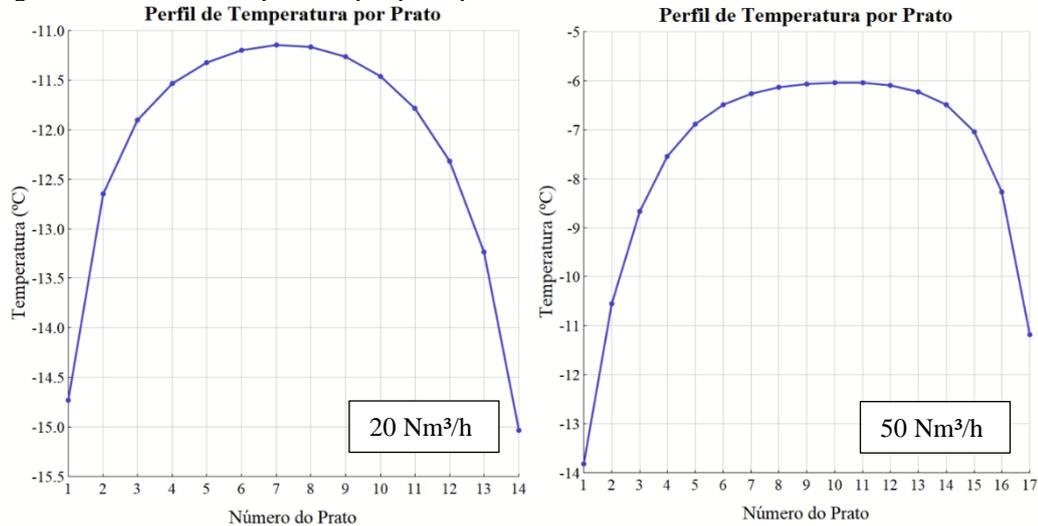
4.2.2.3 Perfil de Temperatura e de Composição ao longo da coluna

A absorção das frações gasosas pelo solvente ocorre com liberação de calor para o sistema. Assim, por ser um processo exotérmico, baixas temperaturas favorecem a migração das frações desejadas para o líquido. Taxas elevadas de absorção em um prato podem causar uma súbita elevação na temperatura e, conseqüentemente, uma queda na eficiência global do processo. Para evitar uma súbita elevação da temperatura na coluna é realizada a pré-saturação do óleo com resfriamento do solvente antes da sua entrada na coluna.

Ambas as correntes que entram na coluna para absorção estavam a -20°C , seguindo as recomendações de Mehra (1997) para que essas correntes estejam a temperaturas iguais. As temperaturas finais no primeiro e no último prato já consideram a mudança de temperatura após a liberação de calor pela absorção. Assim, é possível perceber que, para vazões maiores, a variação de temperatura nos pratos mais extremos é também maior. A Figura 29 mostra um exemplo dos perfis de temperatura para duas vazões. As temperaturas de saída das correntes de topo e fundo são sempre maiores que a temperatura das correntes de alimentação para colunas adiabáticas (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). Para a vazão de 50 Nm³/h, a temperatura ao longo da coluna apresentou temperaturas maiores que para a vazão de 20 Nm³/h.

A diferença de temperatura é mais pronunciada quando avaliado o último estágio da coluna, por esse apresentar a absorção do gás que chega ao equipamento.

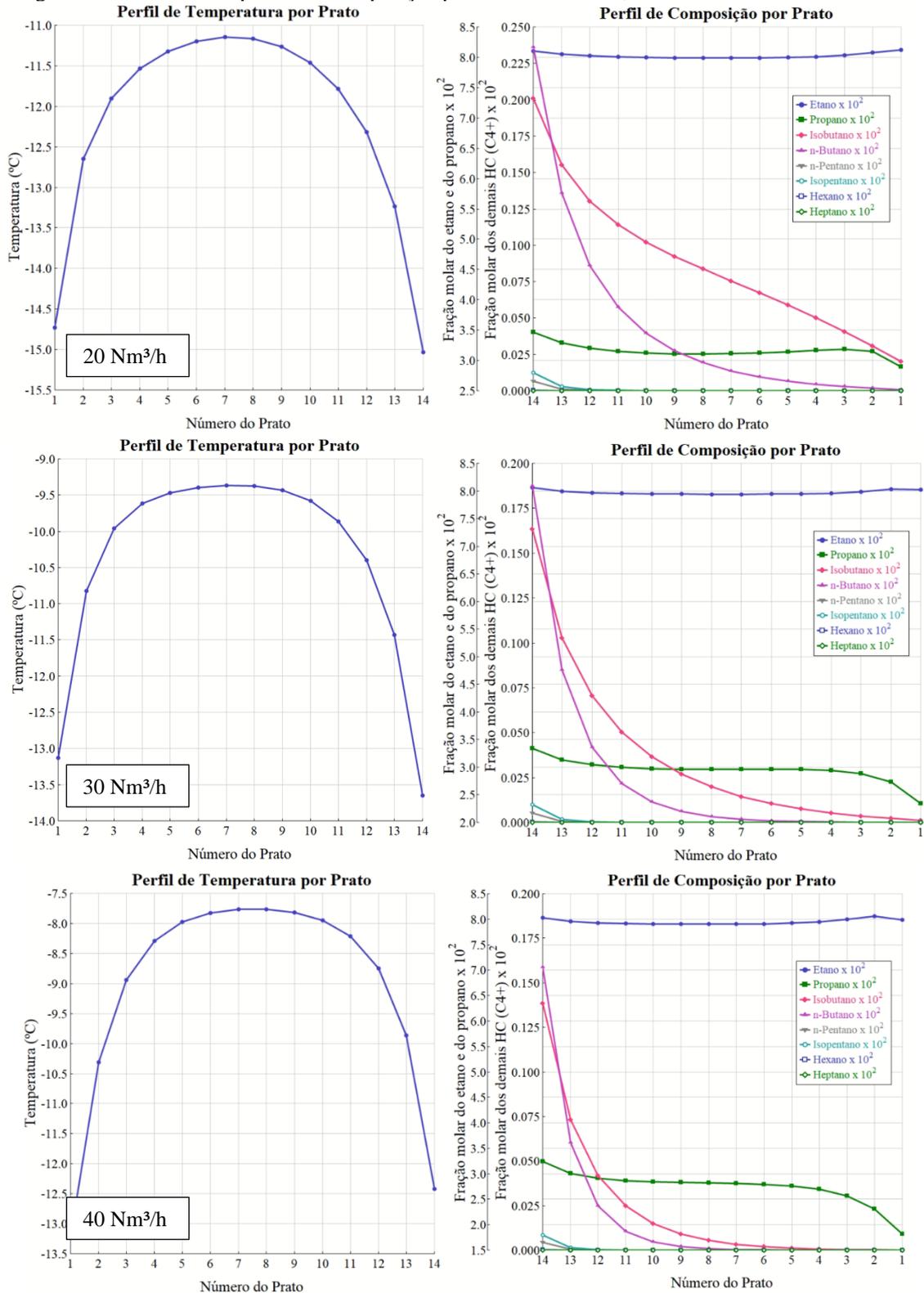
Figura 29 – Perfil de temperatura por prato para as vazões de 20 Nm³/h e 50 Nm³/h



Fonte: Elaboração própria no ambiente do software *Aspen Plus*.

Da mesma forma que a absorção é favorecida pelo aumento da vazão, o calor gerado deve ser compensado pelo aumento no número de estágios ou pela adição de um sistema de troca térmica dentro da coluna.

Como visto, para as vazões de 20, 30 e 40 Nm³/h o mesmo número de estágios foi obtido. Os perfis de temperatura para essas vazões, apresentados na Figura 30, possuem formatos semelhantes, com variações inferiores a 4 °C na temperatura máxima da coluna entre essas três vazões. Contudo, os perfis de composição para o propano, butano e isobutano sofreram uma variação com o aumento da vazão. Destaca-se a inversão do eixo horizontal nos gráficos correspondentes ao perfil de composição na Figura 30. Essa inversão foi realizada para melhor acompanhar a composição da fase gasosa ao longo da torre. Assim, o sentido do crescimento do eixo horizontal está de acordo com a ascensão do gás ao longo dos pratos.

Figura 30 – Perfis de temperatura e composição para as vazões de 20, 30 e 40 Nm³/h

Fonte: Elaboração própria no no ambiente do software Aspen Plus.

O aumento da vazão impacta, principalmente, no fator de absorção para o isobutano. O isômero apresenta uma menor solubilidade no solvente que o butano linear. Sendo assim, com o aumento da vazão, há um aumento da solubilidade de todos os componentes

maiores que o componente-chave (propano). O fator de absorção efetivo (A_e e A') está relacionado à capacidade de solubilidade do componente gasoso pelo solvente. Considera-se que absorção é satisfatória para valores de fator de absorção maiores que 1, porém, por questões econômicas, sugere-se o uso de valores menores que 2 (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; TREYBAL, 1981).

Mesmo que essa análise seja mais usual para o componente-chave, a observação do fator de absorção auxilia na efetividade da separação e na economia do processo. Como é percebido pelos dados da Tabela 16, a vazão de 40 Nm³/h apresenta valores de fator de absorção efetivos superiores a 2, sendo recomendada a utilização da vazão de 30 Nm³/h para a situação de remoção completa de C_{4+} e a minimização da fração presente de C_3 .

Tabela 16 – Fatores de Absorção efetivos para o isobutano nas vazões de 20, 30 e 40 Nm³/h

| Vazão de Óleo (Nm ³ /h) | 20 | 30 | 40 |
|------------------------------------|------|------|------|
| A_e | 1,39 | 1,81 | 2,19 |
| A' | 1,26 | 1,67 | 2,04 |

Fonte: Elaboração própria.

4.2.2.4 Escolha da Vazão de Óleo

A partir das informações analisadas, a faixa de vazão preferencial é compreendida entre 20 e 40 Nm³/h. Essas vazões apresentaram as melhores produtividades com composições dentro das especificações, e resultados de recuperação total de propano dentro do esperado pela literatura (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). Os valores de recuperação de propano, vazão de GNS e produtividade apresentados anteriormente na Tabela 13 foram repetidos abaixo, na Tabela 17.

Tabela 17 – Indicadores avaliados para as vazões de 20, 30 e 40 Nm³/h

| Vazão de Óleo (Nm ³ /h) | 20 | 30 | 40 |
|---|---------|---------|---------|
| Recuperação de Propano pela Coluna (%) | 31,94 | 43,44 | 56,34 |
| Recuperação Total de Propano (%) | 54,88 | 67,03 | 77,15 |
| Vazão de GNS (Nm ³ /dia) | 2035,35 | 1998,70 | 1966,63 |
| Produtividade (Nm ³ .dia ⁻¹ /m ³) | 253,28 | 226,45 | 204,44 |

Fonte: Elaboração própria.

Visando a especificar um gás natural com o mínimo de conteúdo de C_{3+} para uso na tecnologia GNA, opta-se pela vazão de 30 Nm³/h. Essa foi a menor vazão que não apresentou

conteúdo de componentes maiores que o propano, além de apresentar uma pureza de metano superior a 90%, como observado na Tabela 18.

Tabela 18 – Composição do GNS produzido para vazões de solvente iguais a 20 e 30 Nm³/h

| Vazão de Óleo (Nm³/h) | 20 | 30 |
|---|-----------|-----------|
| Nitrogênio | 0,78 | 0,79 |
| Dióxido de Carbono | 0,26 | 0,25 |
| Metano | 89,63 | 90,42 |
| Etano | 7,38 | 7,10 |
| Propano | 1,94 | 1,44 |
| C ₄₊ | 0,01 | 0 |

Fonte: Elaboração própria.

Observa-se, também, a possibilidade de redução dessa vazão para 20 Nm³/h, dependendo da qualidade desejada do gás. Tendo em vista que este trabalho busca realizar uma análise de sensibilidade quanto a outros fatores, tais como temperatura de entrada da coluna e composição de alimentação do gás, foi necessária a escolha de um valor para ser fixado nas demais etapas. Assim, opta-se por utilizar 30 Nm³/h de solvente entrando no processo, com resfriamento do gás e do solvente até -20°C antes de entrarem na coluna.

4.2.3 Diferentes Composições de GN

Além da escolha da vazão de óleo de absorção, foi realizado um estudo sobre o impacto da composição do gás que chega à unidade, com vistas ao dimensionamento da coluna de absorção. Sabe-se que a riqueza do gás influencia diretamente na escolha do tipo de tecnologia de processamento de gás natural. Dessa forma, buscou-se observar possíveis mudanças no dimensionamento com variações na composição de GN recebidos pela unidade. Para esse estudo, o resfriamento foi fixado em -20°C e a vazão do solvente em 30 Nm³/h, sendo esses valores baseados nos resultados obtidos anteriormente. As composições selecionadas para análise possuíam diferentes riquezas, permitindo uma comparação da influência da presença de C₃₊ no dimensionamento. A Tabela 19 apresenta a relação de referências utilizadas para as diferentes composições, bem como a riqueza dos gases a serem tratados.

Tabela 19 – Referências utilizadas para as diferentes composições de gás natural

| Identificação | Riqueza do gás (%) | Referência |
|---------------|--------------------|---------------------------------------|
| GN-1 | 5,56 | (GETU <i>et al.</i> , 2013) |
| GN-2 | 6,53 | (SHOAIB <i>et al.</i> , 2018) |
| GN-3 | 10,43 | (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008) |
| GN-4 | 11,20 | (FRANCO; RIBEIRO; MENEGUELO, 2020) |
| GN-5 | 13,80 | (RINCÓN; JIMÉNEZ-JUNCA; DUARTE, 2016) |
| GN-6 | 18,24 | (GETU <i>et al.</i> , 2013) |
| GN-7 | 21,91 | (GETU <i>et al.</i> , 2013) |
| GN-8 | 31,64 | (LUYBEN, 2016) |

Fonte: Elaboração própria.

As composições detalhadas são listadas na Tabela 20, abaixo. Todos os gases listados apresentam frações fora das faixas de composições permitidas pela ANP (2008) para o GNS comercializado. Na literatura original (GETU *et al.*, 2013), os gases identificados como GN-6 e GN-7 apresentam frações octano, nonano e decano, que foram somadas aos valores apresentados de heptano. A supressão desses componentes, e inclusão como parte da composição do heptano, visou a restringir a análise apenas a hidrocarbonetos que tiveram suas interações observadas na etapa de escolha do modelo termodinâmico.

Tabela 20 – Diferentes composições de gás natural alimentado no processo

| Componente | Composição Molar (%) | | | | | | | |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | GN-1 | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 | GN-6 | GN-7 | GN-8 |
| Nitrogênio | 13,25 | 0,55 | 0,66 | 0,40 | 1,17 | 3,49 | 4,64 | 0,11 |
| Dióxido de Carbono | 3,65 | 2,07 | 0,27 | 0,73 | 1,36 | 2,70 | 3,02 | - |
| Metano | 72,60 | 83,77 | 79,52 | 78,01 | 71,64 | 65,07 | 65,39 | 48,76 |
| Etano | 4,94 | 7,08 | 9,12 | 9,66 | 12,03 | 10,50 | 5,04 | 19,49 |
| Propano | 1,76 | 3,54 | 6,50 | 6,82 | 8,00 | 4,97 | 2,97 | 22,50 |
| n-Butano | 0,67 | 0,79 | 1,83 | 1,01 | 1,74 | 0,95 | 0,90 | 3,96 |
| Isobutano | 0,38 | 1,16 | 0,93 | 1,91 | 2,25 | 1,87 | 1,72 | 2,49 |
| n-Pentano | 0,31 | 0,33 | 0,47 | 0,49 | 0,45 | 0,78 | 0,84 | 1,21 |
| Isopentano | 0,31 | 0,41 | 0,40 | 0,45 | 0,68 | 0,77 | 0,85 | 1,48 |
| Hexano | 0,46 | 0,22 | 0,20 | 0,33 | 0,68 | 1,25 | 1,60 | - |
| Heptano | 1,67 | 0,08 | 0,10 | 0,19 | - | 7,65 | 13,03 | - |

Fonte: (FRANCO; RIBEIRO; MENEGUELO, 2020; GETU *et al.*, 2013; LUYBEN, 2016; RINCÓN; JIMÉNEZ-JUNCA; DUARTE, 2016; SHOAIB *et al.*, 2018; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008)

Os dimensionamentos obtidos são apresentados na Tabela 21, a seguir. Não foi apresentado resultado para GN-1 por essa composição não ser adequada a um processo de absorção refrigerada, devido ao elevado teor de nitrogênio na mistura do gás de entrada. Pelo

fato de o N_2 ser pouco absorvido pelo solvente, é necessária uma vazão de óleo muito superior à vazão de 30 Nm^3/h utilizada para adequar a hidrodinâmica da coluna. Como a comparação foi feita a uma vazão de solvente fixa, não foi possível dimensionar um equipamento que tratasse o gás identificado como GN-1.

Tabela 21 – Dimensionamento da coluna de absorção para diferentes composições de gás natural

| Identificação do Gás Natural | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 | GN-6 | GN-7 | GN-8 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Riqueza (%) | 6,53 | 10,43 | 11,20 | 13,80 | 18,24 | 21,91 | 31,64 |
| Número de pratos reais | 14 | 14 | 14 | 14 | 20 | 27 | 10 |
| Altura da coluna (m) | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 7,00 | 9,00 | 13,50 | 5,00 |
| Diâmetro (m) | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,30 | 1,20 | 1,30 | 1,00 |
| Espaçamento dos pratos (mm) | 500 | 500 | 500 | 500 | 450 | 500 | 500 |
| Recuperação de Propano pela Coluna (%) | 36,72 | 43,44 | 45,00 | 49,67 | 54,00 | 49,25 | 96,17 |
| Recuperação Total de Propano (%) | 61,24 | 67,03 | 68,33 | 72,31 | 74,49 | 70,80 | 98,53 |
| Vazão de GNS (Nm^3/dia) | 2166,41 | 1998,70 | 1951,18 | 1785,27 | 1628,89 | 1601,96 | 778,36 |
| Produtividade ($Nm^3.dia^{-1}/m^3$) | 243,62 | 226,45 | 221,52 | 204,12 | 168,52 | 93,00 | 219,38 |

Fonte: Elaboração própria.

Todos os equipamentos dimensionados geraram recuperações de propano superiores a 60%, chegando a quase 100% no caso do GN-8, como pode ser observado na Tabela 21. A recuperação de 98,53% para o GN-8 deve-se ao maior conteúdo de propano presente nesse gás. O GN-8 apresentava mais de 20% de propano no início do processo, e mesmo com o pré-resfriamento, o gás chega à entrada da coluna com 5% em propano. Dessa forma, a recuperação é facilitada pela elevada solubilidade do propano no solvente e pela disponibilidade de propano no gás. Pela tabela, também é possível notar que o aumento da riqueza está diretamente relacionado à diminuição a vazão de GNS produzida. Essa relação ocorre pela maior presença de hidrocarbonetos pesados no gás, que são removidos pelos processos, reduzindo a carga molar presente no GNS.

O dimensionamento das colunas necessárias para o processamento de GN-2, GN-3, GN-4 e GN-5 foi idêntico, mesmo com as variações de composição do gás de alimentação. Como já discutido, o cálculo do número de estágios mínimo tem relação com a composição do componente-chave na entrada da coluna e no óleo de topo. Sendo assim, um mesmo dimensionamento indica variações semelhantes entre o fundo e o topo da coluna para diferentes composições de GN. A Tabela 22 apresenta a composição molar na entrada da coluna de

absorção dos gases testados, obtida após a refrigeração do gás e a separação da fase líquida formada.

Tabela 22 – Composição do gás natural na entrada da coluna de absorção

| Componente | Composição Molar (%) | | | | | | |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 | GN-6 | GN-7 | GN-8 |
| Nitrogênio | 0,58 | 0,73 | 0,45 | 1,42 | 4,74 | 6,55 | 0,24 |
| Dióxido de Carbono | 2,03 | 0,27 | 0,74 | 1,40 | 2,79 | 3,12 | - |
| Metano | 86,71 | 85,78 | 85,36 | 82,31 | 81,88 | 85,02 | 81,62 |
| Etano | 6,76 | 8,27 | 8,62 | 10,17 | 8,31 | 3,91 | 12,39 |
| Propano | 2,73 | 3,97 | 3,90 | 3,77 | 1,80 | 0,99 | 5,11 |
| n-Butano | 0,53 | 0,52 | 0,48 | 0,42 | 0,22 | 0,18 | 0,18 |
| Isobutano | 0,42 | 0,33 | 0,32 | 0,41 | 0,15 | 0,13 | 0,37 |
| n-Pentano | 0,07 | 0,05 | 0,05 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Isopentano | 0,10 | 0,07 | 0,05 | 0,06 | 0,04 | 0,03 | 0,05 |
| Hexano | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | - |
| Heptano | 0,00 | 0,00 | 0,00 | - | 0,02 | 0,03 | - |
| C ₄₊ | 1,14 | 0,98 | 0,91 | 0,93 | 0,47 | 0,41 | 0,63 |

Fonte: Elaboração própria.

As frações de propano presente na entrada no GN-2, GN-3, GN-4 e GN-5 são compreendidas em concentrações próximas, numa faixa entre 2 e 4%. Desse modo, colunas semelhantes são capazes de absorver o propano com a mesma eficiência. A redução da fração de propano na alimentação provoca um aumento do número de estágios, como no caso dos gases identificados como GN-6 e GN-7. Como a composição de propano é menor, são necessários mais estágios para que haja a migração completa para o solvente, por conta do equilíbrio de fases. O comportamento oposto ocorre no GN-8, no qual o aumento da composição de propano favorece a absorção em um menor número de estágios necessários. Percebeu-se que uma maior concentração do gás favorece a absorção, devido às maiores variações de concentração por prato, reduzindo o número de estágios de equilíbrio necessários para atingir uma determinada concentração final.

Pela Tabela 22, também foi possível perceber que os gases identificados como GN-2, GN-3 e GN-4 apresentaram composições especificados para comercialização após a etapa de refrigeração a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. No caso dessas composições, recomenda-se a utilização do processo de absorção apenas se for requerida a especificação do GNS para composições adequadas ao uso da tecnologia GNA. Caso a composição requerida de GNS seja tão somente para atendimento à norma para comercialização da ANP, um processo de refrigeração simples é suficiente para adequar o gás produzido. Para maiores frações de riqueza do gás, todavia, a etapa de absorção

é necessária para adequação do gás, com o principal objetivo de aumentar concentração de metano na corrente de GNS.

O N_2 e CO_2 não são liquefeitos durante a refrigeração até $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Assim, houve um aumento da concentração dos inertes em todos os gases testados. Esse resultado apresentou um maior impacto para os gases GN-6 e GN-7, atingindo uma concentração total de inertes superior a 6% na coluna de absorção. O processo de absorção também não promove a remoção desses componentes da corrente gasosa, resultando num gás residual com concentrações de inertes fora dos valores permitidos pela ANP. O processo de absorção refrigerada não é recomendado ao processamento de gases com elevada concentração de inertes, sendo recomendado um melhor condicionamento para redução das frações de N_2 e CO_2 . As composições de GNS obtidas para os dimensionamentos analisados estão reunidas na Tabela 23, a seguir.

Tabela 23 – Composição do GNS obtido pelas colunas dimensionadas

| Componente | Composição Molar (%) | | | | | | |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 | GN-6 | GN-7 | GN-8 |
| Nitrogênio | 0,61 | 0,79 | 0,49 | 1,55 | 5,05 | 6,84 | 0,28 |
| Dióxido de Carbono | 1,93 | 0,25 | 0,68 | 1,28 | 2,50 | 2,78 | - |
| Metano | 90,42 | 90,42 | 90,10 | 87,43 | 85,00 | 86,77 | 90,50 |
| Etano | 5,89 | 7,10 | 7,37 | 8,58 | 6,96 | 3,31 | 9,06 |
| Propano | 1,14 | 1,44 | 1,36 | 1,16 | 0,50 | 0,30 | 0,16 |

Fonte: Elaboração própria.

Com exceção dos gases GN-6 e GN-7, todos os demais foram especificados corretamente, apresentando frações de metano superiores a 85%. Para uso na tecnologia GNA, os resultados também foram satisfatórios, visto que o processamento foi capaz de remover todo o conteúdo de C_{4+} .

Optou-se por manter o uso da primeira coluna dimensionada, apresentada durante a escolha da vazão, visto que esse dimensionamento foi capaz de atingir uma faixa de riqueza de 6,53 a 13,80%, tipicamente encontradas em bacias do litoral brasileiro (FRANCO; RIBEIRO; MENEGUELO, 2020).

4.3 Análise de Sensibilidade da Coluna Dimensionada

Com vistas a observar o funcionamento de um equipamento existente, uma análise de sensibilidade foi conduzida. Considerou-se a coluna de 7 metros e com 14 estágios já dimensionada. Mais detalhes da geometria do equipamento são fornecidos a seguir. Após a

descrição completa da coluna de absorção, os resultados da análise de sensibilidade são apresentados. Dois estudos foram feitos: o primeiro considera a variação da temperatura de refrigeração do gás antes da etapa de absorção, enquanto o segundo avalia o uso da mesma coluna de absorção para diferentes composições de gás natural.

4.3.1 Geometria considerada

A Tabela 24 resume as dimensões de altura e diâmetro utilizados, além de outras propriedades que devem ser informadas ao software. Foram utilizados pratos perfurados e *downcomers* perpendiculares na coluna.

Tabela 24 – Geometria utilizada para a coluna

| Propriedade | Valor | Unidade |
|-----------------------------|-------|---------|
| Número de Pratos | 14 | - |
| Altura | 7,00 | m |
| Diâmetro | 1,30 | m |
| Espaçamento entre os pratos | 500 | mm |
| Número de passagens | 1 | - |
| Razão A_f/A_B | 0,12 | - |

Fonte: Elaboração própria.

Outras propriedades necessárias para o projeto, porém decorrentes dos valores utilizados Tabela 24 são apresentados a seguir, na Tabela 25. Esses valores foram calculados pelo software *Aspen Plus* a partir dos parâmetros fornecidos ao programa.

Tabela 25 – Outros dados do dimensionamento

| Propriedade | Valor | Unidade |
|--|-------|----------------|
| Área Ativa | 1,062 | m ² |
| Área do Downcomer | 0,133 | m ² |
| Distância percorrida pelo líquido (<i>FLP</i>) | 0,893 | m |

Fonte: Elaboração própria.

4.3.2 Mudança da temperatura de alimentação do gás

Dentre os três trocadores presentes no fluxograma, apenas o HEAT-01 foi definido quanto à sua área de troca. Este trocador opera em contracorrente e é responsável pela primeira etapa de resfriamento do GN que chega na unidade. É no HEAT-01 que acontece a troca térmica entre a corrente de GNS que deixa o processo, após sair do vaso separador (*V-ACUMU*), e o

GN que entra no processo a uma temperatura de 35°C. O HEAT-01 foi simulado considerando uma área de referência igual a 97,51 m², mesma área necessária para a troca térmica da vazão de GNS e GN com a planta projetada para resfriamento até -20°C da corrente de alimentação.

Os resfriadores HEAT-02 e HEAT-03 foram simulados em função da temperatura final. Estes trocadores são responsáveis pela variação da temperatura das correntes de gás e de solvente que entram na coluna. A carga térmica necessária para atingir a temperatura de saída determinada pelo usuário será calculada pelo software. Seguindo a análise feita durante o dimensionamento da coluna, a temperatura de saída desses trocadores foi a sempre a mesma. Foram testadas cinco temperaturas a serem atingidas pelo resfriamento, compreendidas no intervalo -20 °C a 10 °C.

Para essa etapa, a composição do gás natural que chega à unidade foi a mesma usada nas primeiras simulações, apresentada abaixo, na Tabela 26.

Tabela 26 – Composição do gás natural alimentado no processo

| Componente | Fórmula Molecular | % mol |
|--------------------|-------------------|-------|
| Nitrogênio | N_2 | 0,66 |
| Dióxido de Carbono | CO_2 | 0,27 |
| Metano | CH_4 | 79,52 |
| Etano | C_2H_6 | 9,12 |
| Propano | C_3H_8 | 6,50 |
| n-Butano | C_4H_{10} | 1,83 |
| Isobutano | C_4H_{10} | 0,93 |
| n-Pentano | C_5H_{12} | 0,47 |
| Isopentano | C_5H_{12} | 0,40 |
| Hexano | C_6H_{14} | 0,20 |
| Heptano | C_7H_{16} | 0,10 |

Fonte: (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

A variação da temperatura de resfriamento do solvente e do gás provoca uma mudança na carga de material na coluna de absorção. As temperaturas analisadas foram todas superiores a -20°C. Sendo assim, uma maior vazão de material deverá interagir dentro do equipamento. Para as temperaturas de 0, 5 e 10 °C, a variação da vazão impossibilitou o uso da coluna já existente, apresentando inundação de alguns estágios. Os resultados para o GNS produzido nas simulações que não apresentaram erros hidrodinâmicos são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 – Composição do GNS obtido pela absorção refrigerada com uma coluna de 1,30 m de diâmetro

| Componente | Composição Molar (%) | |
|--------------------|----------------------|-------|
| | -20°C | -10°C |
| Nitrogênio | 0,79 | 0,76 |
| Dióxido de Carbono | 0,25 | 0,26 |
| Metano | 90,42 | 88,60 |
| Etano | 7,10 | 7,84 |
| Propano | 1,44 | 2,51 |
| C ₄₊ | 0,00 | 0,03 |

Fonte: Elaboração própria.

A corrente de líquido sofre uma menor variação de volume por conta do aumento da temperatura. Por exemplo, no aumento da temperatura de -20 °C até 10 °C, a vazão de líquido apresenta um incremento de 1,3%. Por outro lado, mesma variação de temperatura gera um aumento de 9,8% na vazão de gás que vai ser absorvido. O aumento não proporcional entre as fases faz com que haja um maior arraste do líquido pelo vapor, e, conseqüentemente, leve a coluna a operar em uma condição de inundação ou próxima dela.

A fim de permitir uma maior flexibilidade na faixa de operação da coluna projetada, optou-se pela utilização de uma coluna com 1,40 m de diâmetro, 10 cm a mais que a anterior. Todos os demais parâmetros apresentados na Tabela 24 foram mantidos.

Com essa alteração no diâmetro, foi possível analisar a aplicabilidade de uma coluna já existente em todas as temperaturas desejadas, entre -20 °C e 10 °C. Da mesma forma que a vazão de alimentação da coluna sofre um aumento com o aumento de temperatura, a vazão de GNS produzido também é maior com essa variação, chegando ao incremento máximo de 10,6% quando comparada à vazão obtida no processo com resfriamento até 10 °C com a obtida no processo a -20 °C. A Tabela 28, a seguir, apresenta os resultados da vazão de GNS e a temperatura final do gás produzido pelo processamento nas temperaturas estudadas. Como o trocador responsável por aquecer o GNS produzido (HEAT-01) teve sua área de troca definida, maiores temperaturas foram obtidas nas diferentes simulações realizadas. A temperatura final apresentou uma variação de no máximo 8,7% entre as temperaturas mais extremas.

Tabela 28 – Vazão e temperatura do GNS produzido com várias temperaturas de resfriamento

| Propriedade | Valor | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|
| | -20 °C | -10 °C | 0 °C | 5 °C | 10 °C |
| Vazão de GNS (Nm ³ /dia) | 1998,70 | 2081,46 | 2150,74 | 2181,81 | 2210,81 |
| Temperatura Final GNS (°C) | 27,40 | 27,74 | 28,55 | 29,11 | 29,79 |

Fonte: Elaboração própria.

Quanto à composição, todas as temperaturas de resfriamento foram capazes de especificar o GNS para os padrões de qualidade impostos pela ANP. Contudo, diferentemente de como ocorreu na temperatura de -20 °C, nas demais temperaturas, somente o resfriamento não adequou a corrente gasosa à concentração correta de metano. Sendo assim, a etapa de absorção foi necessária para a remoção das frações de C₂₊ e para a concentração da fração de metano no gás produzido. A composição molar do GNS produzido para cada temperatura de resfriamento testada está apresentada na Tabela 29, abaixo.

Tabela 29 – Composição do GNS produzido pela unidade com coluna de absorção de 1,40 m de diâmetro

| Componente | Composição Molar (%) | | | | |
|--------------------|----------------------|--------|-------|-------|-------|
| | -20 °C | -10 °C | 0 °C | 5 °C | 10 °C |
| Nitrogênio | 0,79 | 0,76 | 0,74 | 0,73 | 0,73 |
| Dióxido de Carbono | 0,25 | 0,26 | 0,27 | 0,27 | 0,27 |
| Metano | 90,42 | 88,60 | 86,97 | 86,22 | 85,50 |
| Etano | 7,10 | 7,84 | 8,33 | 8,51 | 8,64 |
| Propano | 1,44 | 2,51 | 3,50 | 3,94 | 4,33 |
| C ₄₊ | 0,00 | 0,03 | 0,18 | 0,33 | 0,53 |

Fonte: Elaboração própria.

A escolha da temperatura de operação deve considerar a concentração desejada do gás produzido, juntamente com um aspecto econômico de redução de custos de operação. Para adequação aos padrões definidos pela ANP, nota-se que o resfriamento até 10 °C já seria suficiente para o sistema. Todavia, caso seja necessária uma maior recuperação de C₄₊, torna-se essencial a refrigeração das correntes até -20 °C antes de entrar na coluna.

A Tabela 30 apresenta a relação da carga térmica imposta a cada um dos trocadores envolvidos no resfriamento dessas correntes de alimentação.

Tabela 30 – Carga térmica utilizada nos trocadores

| Trocador | Carga Térmica (kW) | | | | |
|--------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | -20 °C | -10 °C | 0 °C | 5 °C | 10 °C |
| HEAT-02 | 1707,54 | 1275,85 | 882,16 | 702,09 | 536,26 |
| HEAT-03 | 1000,23 | 909,01 | 824,99 | 778,06 | 722,85 |
| Total | 2707,77 | 2184,86 | 1707,15 | 1480,14 | 1259,11 |

Fonte: Elaboração própria.

Observa-se que em temperaturas abaixo de 0 °C, o trocador da corrente gasosa (HEAT-02) necessita de mais energia para realizar a redução de temperatura. Esse comportamento é invertido nas temperaturas de 5 °C e de 10 °C, nas quais o resfriador do solvente (HEAT-03) necessita de maior carga energética para realizar a mudança de temperatura. Isso ocorre devido à maior fração de hidrocarbonetos presentes no gás que sai do topo da coluna que são absorvidos pelo solvente. Conseqüentemente, há uma maior liberação de calor, que deve ser compensado pelo trocador. Por essa razão, nas temperaturas superiores a 0 °C a carga térmica do HEAT-03 é superior à necessária para o HEAT-02.

4.3.3 Diferentes composições de GN de entrada

Além do estudo em relação à temperatura de alimentação da coluna de absorção, avaliou-se também a sensibilidade do sistema operando em diferentes composições do gás recebido. Três condições de temperatura de alimentação foram testadas para observar variações na composição do GNS produzido. Foram testadas as temperaturas de -20 °C (por ter sido utilizada como padrão para os dimensionamentos realizados), de 0 °C e de 5 °C. As duas temperaturas não criogênicas foram escolhidas pelo resultado similar nas simulações de variação apenas da temperatura. Dessa forma, torna-se possível mensurar a sensibilidade da composição do gás no equipamento em relação também a diferentes temperaturas de resfriamento.

Considerou-se uma coluna de 1,40 m de diâmetro, igual à da coluna utilizada nas análises de mudança da temperatura de alimentação. As composições simuladas foram as mesmas usadas no Tópico 4.2.3, estando detalhadas na Tabela 20. As composições GN-6 e GN-7 não foram simuladas. Como visto durante o dimensionamento, essas composições apresentam um elevado teor de inertes, sendo inadequadas ao tratamento por absorção refrigerada. A composição GN-8, por sua vez, apresentou gotejamento nos estágios, indicando uma vazão insuficiente de gás para o processo. A remoção de parte do propano na refrigeração da corrente gasosa torna essa vazão insuficiente para uso com 30 Nm³/h em 14 estágios. Para essa

composição, o projeto do equipamento contava com apenas 10 estágios e uma coluna com 1,30 m de diâmetro. Com o aumento desses parâmetros, a coluna não opera corretamente.

Para a simulação com resfriamento até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram simuladas as composições identificadas como GN-2, GN-3, GN-4 e GN-5. Os resultados de composições de GNS estão resumidos na Tabela 31, a seguir.

Tabela 31 – Composição do GNS gerado a partir de diferentes composições e GN com refrigeração até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Componente | Composição Molar (%) | | | |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 |
| Nitrogênio | 0,61 | 0,79 | 0,9 | 1,55 |
| Dióxido de Carbono | 1,93 | 0,25 | 0,68 | 1,28 |
| Metano | 90,42 | 90,42 | 90,10 | 87,43 |
| Etano | 5,89 | 7,10 | 7,37 | 8,58 |
| Propano | 1,14 | 1,44 | 1,36 | 1,16 |
| C_{4+} | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Fonte: Elaboração própria.

Como visto durante o dimensionamento, o resfriamento até $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ é eficaz para o processamento dos gases testados. Os resultados foram os mesmos dos obtidos com diferentes projetos de equipamento, indicando que, para essa faixa de riqueza do gás, a mesma coluna pode ser utilizada sem prejudicar a corrente de GNS produzida. Nota-se, também, que, para essa temperatura as composições de GNS são aceitáveis ao uso no abastecimento de um veículo com tecnologia GNA. Afinal, o processamento foi capaz de remover todo o conteúdo em C_{4+} da corrente de produto e deixou menos de 2% de propano no GNS.

Com o aumento da temperatura de alimentação para $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, há uma menor eficiência na remoção dos hidrocarbonetos na corrente de produto, como pode ser observado na Tabela 32. Notou-se que para gases mais ricos, como o GN-5, essa variação de temperatura impossibilita que o gás produzido seja processado para as composições determinadas pela ANP. As concentrações de propano foram próximas em todos os ensaios a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. As concentrações de C_{4+} também sofreram pouca variação. Todavia, com a redução da recuperação desses componentes pelo solvente, houve uma diminuição da concentração de metano no GNS, quando comparado aos valores a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. As concentrações de etano, por outro lado, foram mais elevadas que nos ensaios com temperatura criogênica.

Tabela 32 – Composição do GNS gerado a partir de diferentes composições e GN com refrigeração até 0°C antes de entrada na coluna

| Componente | Composição Molar (%) | | | |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 |
| Nitrogênio | 0,59 | 0,74 | 0,46 | 1,41 |
| Dióxido de Carbono | 2,02 | 0,27 | 0,73 | 1,38 |
| Metano | 88,39 | 87,04 | 86,41 | 82,88 |
| Etano | 6,56 | 8,33 | 8,76 | 10,68 |
| Propano | 2,20 | 3,47 | 3,48 | 3,48 |
| n-Butano | 0,16 | 0,11 | 0,12 | 0,13 |
| Isobutano | 0,07 | 0,04 | 0,04 | 0,02 |
| C ₄₊ | 0,23 | 0,15 | 0,16 | 0,15 |

Fonte: Elaboração própria.

O comportamento observado para a temperatura de 0 °C se repete a 5 °C. O GN-5 também não foi especificado nessas condições. A concentração de metano no GN-4 fica próxima ao mínimo necessário para o gás ser especificado de acordo com a ANP. Novamente, com o aumento de temperatura, há uma maior presença de hidrocarbonetos pesados. A Tabela 33 reúne os resultados obtidos para as simulações realizadas com refrigeração até 5 °C.

Tabela 33 – Composição do GNS gerado a partir de diferentes composições e GN com refrigeração até 5 °C antes de entrada na coluna

| Componente | Composição Molar (%) | | | |
|--------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| | GN-2 | GN-3 | GN-4 | GN-5 |
| Nitrogênio | 0,59 | 0,73 | 0,45 | 1,39 |
| Dióxido de Carbono | 2,03 | 0,27 | 0,73 | 1,39 |
| Metano | 87,95 | 86,22 | 85,61 | 81,85 |
| Etano | 6,66 | 8,51 | 8,96 | 11,01 |
| Propano | 2,39 | 3,94 | 3,95 | 4,06 |
| n-Butano | 0,23 | 0,19 | 0,18 | 0,22 |
| Isobutano | 0,15 | 0,14 | 0,12 | 0,08 |
| C ₄₊ | 0,38 | 0,33 | 0,30 | 0,30 |

Fonte: Elaboração própria.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho buscou dimensionar e simular uma coluna de absorção para o processamento de gás natural através do simulador comercial *Aspen Plus*. Buscou-se, também, comparar os parâmetros operacionais para a obtenção do gás natural especificado para comercialização no Brasil, com os parâmetros necessários para a produção de um gás natural adequado ao uso na tecnologia GNA.

Primeiramente, foi realizado um estudo sobre os modelos termodinâmicos mais adequado ao sistema. Quatro modelos com comportamentos distintos foram comparados: um que considerava as duas fases ideais (IDEAL); outro baseado na teoria de composição local para obtenção do coeficiente de atividade (NRTL-RK); e duas equações de estado, Peng-Robinson (1976) e Lee-Kesler-Plöcker (LEE; KESLER, 1975; PLÖCKER; KNAPP; PRAUSNITZ, 1978). Os modelos de Peng-Robinson e de Lee-Kesler-Plöcker apresentaram os menores erros aparentes. Optou-se pelo uso de PR por ser o mais utilizado na literatura em simulações considerando gás natural. Pôde-se perceber que os maiores desvios de idealidade ocorreram em pares envolvendo o metano. Moléculas de tamanho semelhante em temperaturas menores que 50 °C apresentaram uma boa coincidência de todos os modelos testados.

O dimensionamento da coluna de absorção, por sua vez, considerou o estudo da vazão de alimentação de solvente, bem como a relevância da composição de entrada do gás natural para a geometria obtida. Foi possível perceber que variações da vazão de óleo de absorção não alteraram significativamente a composição do GNS produzido. Todavia, essa grandeza é relevante no dimensionamento, impactando na quantidade de estágios necessários na coluna e na vazão de produto. Observou-se que a mudança de composição do gás natural a ser processado pode influenciar no dimensionamento da coluna. Para gases muito ricos, com teor de C_{3+} superior a 18%, o dimensionamento foi diferente do aplicado em gases com riqueza entre 6 e 14%.

A alimentação de gás natural na unidade é igual 1,42 MNm³/dia, e possui 10,4% de riqueza. A vazão de solvente é igual a 30 Nm³/h, composto por hidrocarbonetos parafínicos entre o decano e o tricosano. Ambas as correntes são resfriadas até -20 °C antes da alimentação na coluna de absorção. Finalmente, uma coluna de 14 estágios, com 7,00 m de altura e 1,30 m de diâmetro foi inicialmente definida. Para essas condições, o processo apresentou uma recuperação de 67,0% de propano, e produção de um GNS com 90,4% de metano, 7,10% de etano, 1,44% de propano e 1,04% de inertes (N_2 e CO_2).

Durante a análise de sensibilidade, viu-se que a geometria dimensionada não permitia uma flexibilização das condições operacionais do sistema. Com um incremento de 10 cm no diâmetro da coluna, o equipamento evitava uma condição de inundação dos pratos pela variação da temperatura de resfriamento das correntes de entrada. Os valores de recuperação de propano e composição do GNS não apresentaram variações significativas pelo aumento do diâmetro. Por fim, considerou-se uma coluna de absorção com 14 estágios de equilíbrio, 7,00 m de altura e 1,40 m de diâmetro.

A partir da análise de sensibilidade da coluna dimensionada, foi possível se observar as seguintes tendências:

- a) o aumento da temperatura de refrigeração das correntes de entrada da coluna impacta principalmente na recuperação das frações mais pesadas;
- b) a variação da vazão de solvente e de gás não é igualmente proporcional a variação de temperatura;
- c) para faixas mais elevadas de riqueza do gás, o GN só é especificado para resfriamentos até temperaturas criogênicas, não sendo viável a operação em temperaturas iguais ou superiores a 0 °C.

Em vista a produção de um gás natural adequado ao uso como combustível veicular para a tecnologia GNA, recomenda-se o resfriamento até -20 °C e o tratamento de gases com frações de C_{3+} inferiores a 13%, sendo possível obter concentrações de metano superiores a 90% e uma remoção completa das frações de C_{4+} . Caso o objetivo da unidade seja apenas especificar o gás para os padrões comerciais definidos pela ANP, pelos resultados obtidos nesse estudo, é possível reduzir a carga térmica nos refrigeradores e operar a 5 °C.

6 REFERÊNCIAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/aic.690210115>

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP n.º. 16 de 17 de junho de 2008Brasil, 2008. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2008/junho&item=ranp-16-2008>. Acesso em: 2 dez. 2019.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. Rio de Janeiro: ANP, 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2019.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2020**. Rio de Janeiro: ANP, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5809-anuario-estatistico-2020>.

ASPEN TECHNOLOGY INC. **Aspen Plus User Guide**. 10.2 ed. [s.l: s.n.].

BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L. A theoretical and experimental study of charge and discharge cycles in a storage vessel for adsorbed natural gas. **Adsorption**, v. 11, n. 2, p. 147–157, 2005. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-005-4906-y>. Acesso em: 9 nov. 2019.

BENEDICT, M.; WEBB, G. B.; RUBIN, L. C. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I. Methane, ethane, propane and n-butane. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 4, p. 334–345, 1940.

BP. Statistical Review of World Energy, 2020 | 69th Edition. p. 66, 2020. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gas Natural - Junho/2020**. [s.l: s.n.].

BRASIL. Lei n. 9.478, de 6 de ago. de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. Brasil, 1997. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478.htm

CALINGAERT, G.; HITCHCOCK, L. B. The application of the phase rule to the calculation of liquid and vapor compositions in binary systems. Deviations from Raoult's law for hydrocarbon mixtures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 49, n. 3, p. 750–765, 1927.

CAMPBELL, J. M. Vol. 2: The Equipment Modules. In: **Gas Conditioning and Processing**. 7th. ed. [s.l.] : Campbell Petroleum Series, 1992. p. 459.

CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties. **Chemical Engineering Progress**, v. 92, n. 10, p. 35–46, 1996.

CHANG, H. L.; HURT, L. J.; KOBAYASHI, R. Vapor-liquid equilibria of light hydrocarbons at low temperatures and high pressures: The methane-n-heptane system. **AIChE Journal**, v. 12, n. 6, p. 1212–1216, 1966.

CHEN, S. S.; ZWOLINSKI, B. J. Excess thermodynamic functions of binary mixtures of normal and isomeric alkanes (C5 and C6). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 70, n. 6, p. 1133–1142, 1974.

CHOI, P. S.; RYU, B. Y. **Adsorbed natural gas storing tank** 2020.

CHU, T. C.; CHEN, R. J. J.; CHAPPELEAR, P. S.; KOBAYASHI, R. Vapor-Liquid Equilibrium of Methane–n-Pentane System at Low Temperatures and High Pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 21, n. 1, p. 41–44, 1976.

CHUN, S. W.; KAY, W. B.; RAINWATER, J. C. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of Propane and Isomeric Hexanes. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 4, p. 494–501, 1993.

CLARK, A. Q.; STEAD, K. (Vapour + liquid) phase equilibria of binary, ternary, and quaternary mixtures of CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, and CO₂. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 20, n. 4, p. 413–427, 1988.

COLBURN, A. P. Simplified Calculation of Diffusional Processes. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 459–467, 1941.

CORDEIRO, A. de F. **Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, 2011. Disponível em: <http://186.202.79.107/download/simulacao-e-controle-de-uma-upgn.pdf>. Acesso em: 2 dez. 2019.

DE HEMPTINNE, J. C.; UNGERER, P. Accuracy of the volumetric predictions of some important equations of state for hydrocarbons, including a modified version of the Lee-Kesler method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, n. 1–2, p. 81–109, 1995.

DJEZZAR, S.; MENIAI, A. H. Thermodynamic Modeling of the Use of Alkane Mixtures as Working Fluids in Absorption Cycles. **Chemical Engineering and Technology**, v. 42, n. 1, p. 137–147, 2019.

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; ELLIS, D. E.; SNURR, R. Q. RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. **Molecular Simulation**, v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016.

EDMISTER, W. C. Design for Hydrocarbon Absorption and Stripping. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 35, n. 8, p. 837–839, 1943.

EIA - U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **Natural gas explained:**

Natural gas pipelines. 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/natural-gas-pipelines.php>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Metodologia para Cálculo da Oferta de Gás Natural Seco e Derivados Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-250/topico-298/EPE, 2016 - Nota Técnica Metodologia Gás Natural Seco e Derivados.pdf>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Considerações sobre a Participação do Gás Natural na Matriz Energética no Longo Prazo Estudos de Longo Prazo.** Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-227/topico-457/Considerações sobre a Participação do Gás Natural na Matriz Energética no Longo Prazo.pdf>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **BEN - Balanço Energético Nacional.** Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-494/BEN 2019 Completo WEB.pdf>.

FAIR, J. R.; KISTER, H. Z. Distillation. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.** [s.l: s.n.]. p. 1–78.

FISSORE, D.; SOKEIPRIM, D. Simulation and energy consumption analysis of a propane plus recovery plant from natural gas. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 656–662, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.024>

FRANCO, S. V. de A.; RIBEIRO, D. da C.; MENEGUELO, A. P. A comprehensive approach to evaluate feed stream composition effect on natural gas processing unit energy consumption. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, p. 106192, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103607>

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.

GASEM, K. A. M.; RAFF, A. M.; DARWISH, N.; ROBINSON, R. L. Solubility of Ethane in n-Hexane at Pressures to 5.4 MPa and Temperatures from 311 to 394 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, n. 4, p. 397–398, 1989.

GEORGE HAYDEN, J.; O'CONNELL, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 14, n. 3, p. 209–216, 1975.

GETU, M.; MAHADZIR, S.; LONG, N. V. D.; LEE, M. Techno-economic analysis of potential natural gas liquid (NGL) recovery processes under variations of feed compositions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 7, p. 1272–1283, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2013.01.015>

GHORBANI, B.; SHIRMOHAMMADI, R.; MEHRPOOYA, M. A novel energy efficient LNG/NGL recovery process using absorption and mixed refrigerant refrigeration cycles – Economic and exergy analyses. **Applied Thermal Engineering**, v. 132, p. 283–295, 2018.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.12.099>

GPSA - GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION. **Engineering Data Book**. 12. ed. Tulsa: FPS, 2004.

GUPTA, M. K.; GARDNER, G. C.; HEGARTY, M. J.; KIDNAY, A. J. Liquid-Vapor Equilibriums for the N₂ + CH₄ + C₂H₆ System From 260 to 280 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 25, n. 4, p. 313–318, 1980.

HERINGTON, E. F. G. Tests for the Consistency of Experimental Isobaric Vapour-liquid Equilibrium Data. **J. Inst. Petroleum**, v. 37, p. 457–470, 1951.

HÖPFNER, A.; KREIBICH, U. T.; SCHÄFER, K. Einfluß der Molekülform auf die thermodynamischen Eigenschaften binärer organischer Nichteletrolytsysteme unpolarer Flüssigkeiten. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 74, n. 10, p. 1016–1020, 1970. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bbpc.19700741014>

HORTON, G.; FRANKLIN, W. B. Calculation of Absorber Performance and Design: Improved Methods. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1384–1388, 1940.

JACKSON, P. L.; WILSAK, R. A. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, n. 2, p. 155–197, 1995.

KAHRE, L. C. Low-Temperature K Data for Methane-n-Butane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 19, n. 1, p. 67–71, 1974.

KARADAS, F.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 11, p. 5817–5828, 2010.

KAY, W. B. Vapor-Liquid Equilibrium Relationships of Binary Systems Propane-n-Alkane Systems, n-Hexane and n-Heptane. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 16, n. 2, p. 137–140, 1971.

KHAN, M. I.; YASMIN, T.; SHAKOOR, A. Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 785–797, 2015.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R. **Fundamentals of Natural Gas Processing**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006.

KISTER, H. Z. **Distillation Operation**. New York: McGraw-Hill, Inc., 1992.

KISTER, H. Z.; MATHIAS, P. M.; STEINMEYER, D. E.; PENNEY, W. R.; CROCKER, B. B.; FAIR, J. R. Equipment for Distillation, Gas Absorption, Phase Dispersion, and Phase Separation. In: GREEN, D. W.; PERRY, R. H. (Eds.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008. p. 14:1-14:129.

KLIMSTRA, J. Interchangeability of gaseous fuels the importance of the wobbe-index. **SAE Technical Papers**, v. 95, p. 962–972, 1986.

KOCH-GLITSCH INC. **Ballast Tray Design Manual: Bulletin 4900**. 6. ed. Wichita, Kansas.

KOJIMA, K.; MOON, H. M.; OCHI, K. THERMODYNAMIC CONSISTENCY TEST OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA. **Fluid Phase Equilibria**, v. 56, p. 269–284, 1990. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037838129085108M>. Acesso em: 14 out. 2020.

KONTOGEOORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Industrial Applications Thermodynamic Models for Industrial Applications From Classical and Advanced**. [s.l: s.n.].

KUMAR, K. V.; PREUSS, K.; TITIRICI, M. M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 3, p. 1796–1825, 2017.

KURIHARA, K.; EGAWA, Y.; OCHI, K.; KOJIMA, K. Evaluation of thermodynamic consistency of isobaric and isothermal binary vapor-liquid equilibrium data using the PAI test. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, n. 1, p. 75–85, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381204000792>

LEE, B. I.; KESLER, M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 510–527, 1975.

LUYBEN, W. L. Comparison of a conventional two-column demethanizer/deethanizer configuration requiring refrigerated condensers with a nonconventional column/rectifier configuration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1688–1696, 2016.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.

MEHRA, Y. R. **CONVERSION OF LEAN OIL ABSORPTION PROCESS TO EXTRACTION PROCESS FOR CONDITIONING NATURAL GAS**, US4696688A, 1987.

MEHRA, Y. R. **ABSORPTION PROCESS WITH SOLVENT PRE-SATURATION**, US5687584A, 1997.

MENON, V. C.; KOMARNENI, S. Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, p. 43–58, 1998.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of natural gas transmission and processing: Principles and practices**. [s.l: s.n.].

MOTA, J. P. B. Impact of Gas Composition on Natural Gas Storage by Adsorption. **AIChE Journal**, v. 45, n. 5, p. 986–996, 1999.

NOTHNAGEL, K. H.; ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures. Application of Chemical Theory of Vapor imperfections. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 12, n. 1, p. 25–35, 1973.

PEIXOTO, H. R. **Viabilidade Energética da Tecnologia Gás Natural Adsorvido em**

Carbonos AtivadosS. 2020. Universidade Federal do Ceará, 2020. Disponível em: <http://repositorio.unan.edu.ni/2986/1/5624.pdf>

PENG, D.; ROBINSON, D. B. A new equation of state. **Ind. Eng. Chem., Fundam**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PETERS, L.; HUSSAIN, A.; FOLLMANN, M.; MELIN, T.; HÄGG, M. B. CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology-A technical and economical analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 2–3, p. 952–960, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.007>

PITZER, K. S. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3427–3433, 1955.

PITZER, K. S.; LIPPMANN, D. Z.; CURL, R. F.; HUGGINS, C. M.; PETERSEN, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, 1955.

PLÖCKER, U.; KNAPP, H.; PRAUSNITZ, J. M. Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria from a Corresponding-States Correlation with Emphasis on Asymmetric Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 3, p. 324–332, 1978.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. De. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

QUINN, D. F.; MACDONALD, J. A. Natural gas storage. **Carbon**, v. 30, n. 7, p. 1097–1103, 1992.

RABE, D. **RABE, D. Experimental Determination of Dynamic Viscosity and Density of Binary Liquid Mixtures of n-Heptane with CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ and of Toluene with CH₄ and C₃H₈**. 1981. Tese de Doutorado - Technical University Berlin, 1981.

RACKETT, H. G. Equation of State for Saturated Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, n. 4, p. 514–517, 1970.

REAMER, H. H.; SAGE, B. H.; LACEY, W. N. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Volumetric and Phase Behavior of Ethane-n-Pentane System. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 5, n. 1, p. 44–50, 1960.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 345–348, 1948. a.

REDLICH, O.; KISTER, A. T. Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions - x-y-t relations in a Binary System. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 341–345, 1948. b.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. **Chem. Rev.**, v. 44, n. 1, p. 233–244, 1948.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690140124>

RICE, P.; EL-NIKHELI, A. Isothermal vapour-liquid equilibrium data for the systems n-pentane with n-hexane, n-octane and n-decane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 107, n. 2, p. 257–267, 1995.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. **Particle Technology and Separation Process**. 5th Edition ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. v. 2

RINCÓN, M. D.; JIMÉNEZ-JUNCA, C.; DUARTE, C. R. A novel absorption process for small-scale natural gas dew point control and dehydration. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 29, p. 264–274, 2016.

RIOS, R. B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA, M. R.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L. Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 113–119, 2011.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**. New York: Wiley-VCH, 1994.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SCOTT, R. L. Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions. **J. Chem. Phys.**, v. 25, n. 2, p. 13, 1956. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1742853>

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principals**. 3^a Edição ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SHIM, J.; KOHN, J. P. Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane-n-Hexane Binary System at Temperatures between -110° and 150° C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 7, n. 1, p. 3–8, 1962.

SHOAIB, A. M.; BHRAN, A. A.; AWAD, M. E.; EL-SAYED, N. A.; FATHY, T. Optimum operating conditions for improving natural gas dew point and condensate throughput. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 49, n. November 2017, p. 324–330, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.11.008>

SINNOTT, R. K.; TOWLER, G. **Chemical Engineering Design**. 6th Edition ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2020. v. 6

SIRCAR, S. Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 16, p. 5435–5448, 2006.

SMYTH, C. P.; ENGEL, E. W. Molecular orientation and the partial vapor pressures of binary mixtures. I. Systems composed of normal liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 9, p. 2646–2660, 1929.

SÖRNER, M.; STRÖM, K. H. U. Evaluation of the original and the modified Lee-Kesler equation of state. **Chemical Engineering Communications**, v. 138, n. 1, p. 25–51, 1995.

SOUDERS, M.; BROWN, G. G. IV. Fundamental Design of Absorbing and Stripping Columns for Complex Vapors. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 519–522, 1932.

SOUDERS, M.; BROWN, G. G. Design of Fractionating Columns: I. Entrainment and Capacity. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, n. 1, p. 98–103, 1934.

SPANGLER, C. V. **Method of storing gases**, US 2663626, 1953.

SPEIGHT, J. G. **Natural Gas: A Basic Handbook**. 2. ed. Laramie: Gulf Professional Publishing, 2019.

TALU, O. An Overview of Adsorptive Storage of Natural Gas. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 80, n. C, p. 655–662, 1993.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3^a Edição ed. Singapura: McGraw-Hill, Inc., 1981.

VAN NESS, H. C.; BYER, S. M.; GIBBS, R. E. Vapor-Liquid Equilibrium: Part 1. An Appraisal of Data Reduction Methods Correlations. **AIChE Journal**, v. 19, n. 2, p. 238–244, 1973. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/aic.690190206>

VASILIEV, L. L.; KANONCHIK, L. E.; MISHKINIS, D. A.; RABETSKY, M. I. Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 39, n. 9–11, p. 1047–1055, 2000.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; DOS SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. [s.l.] : Edgard Blücher Ltda., 2008.

VEJROSTA, J.; WICHTERLE, I. The propane-pentane system at high pressures. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 39, n. 5, p. 1246–1248, 1974.

VLUGT, T. J. H.; EERDEN, J. P. J. M. Van der; DIJKSTRA, M.; SMIT, B.; FRENKEL, D. **Introduction to Molecular Simulation and Statistical Thermodynamics**. [s.l.: s.n.].

VOUTSAS, E.; LOULI, V.; BOUKOUVALAS, C.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 241, n. 1–2, p. 216–228, 2006.

WEBSTER, L. A.; KIDNAY, A. J. Vapor-liquid equilibria for the methane-propane-carbon dioxide systems at 230 K and 270 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 46, n. 3, p. 759–764, 2001.

WILSON, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127–130, 1964.

WISNIAK, J. The Herington Test for Thermodynamic Consistency. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 1, p. 177–180, 1994.