UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CICERO JATAI CAVALCANTE JUNIOR

Modelagem e simulação do processo de desidratação de gás natural em peneiras moleculares do tipo 4A

São Paulo
2023

CICERO JATAI CAVALCANTE JUNIOR

Modelagem e simulação do processo de desidratação de gás natural em peneiras moleculares do tipo 4A

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessôa Filho.

São Paulo
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de abril de 2023

Assinatura do autor: Cicero Jatai Cavalcante Junior

Assinatura do orientador: Pedro de Alessandro Filho

Catalogação-na-publicação

Cavalcante Junior, Cicero Jatai
Modelagem e simulação do processo de desidratação de gás natural em peneiras moleculares do tipo 4A / C. J. Cavalcante Junior -- versão corr. -- São Paulo, 2023.
139 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Desidratação de gás natural 2.Adsorção 3.Peneiras Moleculares 4.Modelagem e simulação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

CICERO JATAI CAVALCANTE JUNIOR

Modelagem e simulação do processo de desidratação de gás natural em peneiras moleculares do tipo 4A

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

São Paulo
2023

Nome: CAVALCANTE JUNIOR, Cicero Jatai.

Título: Modelagem e simulação do processo de desidratação de gás natural em peneira molecular do tipo 4A.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 13 / 03 / 2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Instituição: PQI - USP
Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Instituição: Universidade Federal do Ceará (UFC)
Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Cassiano Gomes Aimoli
Instituição: Petrobras
Julgamento: Aprovada

DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus, por me dar paz, saúde e força para superar os todos os obstáculos.

Aos meus pais, Cícero Jataí Cavalcante (*in memoriam*) e Ana Maria Soares Campelo Cavalcante, que sempre colocaram a minha educação em primeiro lugar. Este trabalho é o resultado dos esforços de vocês ao longo de toda a vida.

À minha esposa, Daylane Santos Alves, pelo grande incentivo e ajuda dada para que este trabalho fosse concluído. Obrigado por me ajudar a realizar este sonho.

À minha filha, Olívia Santos Campelo Cavalcante, que este trabalho sirva de exemplo de dedicação e perseverança quando se deseja conquistar um objetivo.

As minhas irmãs que me incentivaram na realização deste feito.

AGRADECIMENTOS

À Petróleo Brasileiro S.A., Petrobras, empresa em que eu trabalho desde 10/10/2011, por aprovar e patrocinar o meu projeto de pesquisa de mestrado e pela autorização da utilização de dados de planta industrial neste trabalho.

À Universidade de São Paulo, USP, por dar a oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessôa Filho, pela orientação e pela disposição de sempre ajudar quando necessário.

Aos meus colegas de trabalho, Cassiano Gomes Aimoli e Rodrigo Santos Rocha, pela ajuda prestada para elaboração deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de forma direta ou indireta, para que este projeto se tornasse realidade.

RESUMO

CAVALCANTE JUNIOR, Cicero Jatai. **Modelagem e simulação do processo de desidratação de gás natural em peneira molecular do tipo 4A**. 2023. 139 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

A produção de petróleo e gás natural no Brasil vem aumentando nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da produção na região do pré-sal. Com isso, tem-se deparado com desafios relacionados ao processamento do gás natural para atendimento a requisitos de especificação de venda e/ou de materiais. A desidratação é um processo importante no condicionamento do gás do natural para reduzir o teor de água presente no gás e, assim, evitar a formação de hidratos e/ou corrosão nas instalações. Dentre as técnicas disponíveis de desidratação, a adsorção em peneiras moleculares tem sido uma das mais empregadas nas plataformas de produção de petróleo que operam no pré-sal brasileiro. O aprimoramento do suporte de engenharia para a operação das unidades de peneiras moleculares passa pelo estudo mais detalhado desta operação unitária. Este trabalho tem como objetivo estudar o processo de adsorção em peneiras moleculares com o intuito de desenvolver um modelo fenomenológico multicomponente (CH_4, CO_2 e H_2O). Inicialmente, foram avaliados modelos de isotermas de adsorção com a finalidade de obter o melhor ajuste dos dados experimentais disponíveis na literatura. Posteriormente, o modelo de adsorção desenvolvido foi validado a partir de dados experimentais da literatura e a partir de dados obtidos de uma planta de desidratação de gás natural que opera no pré-sal. A isoterma de Langmuir com 2 sítios de adsorção foi a que melhor se ajustou com relação aos dados experimentais de adsorção. O modelo representou de forma satisfatória os dados experimentais disponíveis da literatura e os dados da planta industrial.

Palavras-chave: Desidratação de gás natural. Adsorção. Peneiras moleculares. Modelagem e simulação.

ABSTRACT

CAVALCANTE JUNIOR, Cicero Jatai. **Modeling and simulation of the natural gas dehydration process in a type 4A molecular sieve**. 2023. 139 f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Oil and natural gas production in Brazil has increased recently, mainly due to the production in the pre-salt region. With this, it has faced challenges related to the processing of natural gas to meet sales specification and material requirements. Dehydration is an important process in the conditioning of natural gas to reduce the water content present in the gas. It prevents the formation of hydrates and corrosion in the facilities. Among the available dehydration techniques, adsorption in molecular sieves has been one of the most used in oil production platforms operating in the Brazilian pre-salt. The improvement of engineering support for the operation of molecular sieve units goes through the most detailed study of this unit operation. This work aims to study the adsorption process in molecular sieves through a multicomponent phenomenological model (CH_4, CO_2 and H_2O). Firstly, models for adsorption isotherms were evaluated to obtain the best fit of the experimental data available in the literature. Secondly, the adsorption model developed was validated using experimental data from the literature and using the data obtained from a natural gas dehydration plant that operates in the pre-salt. The dual site Langmuir isotherm brought the best regression of the experimental adsorption data. Overall, the developed approach satisfactorily represented the experimental data available from the literature and the data from the industrial plant.

Keywords: Natural gas dehydration. Adsorption. Molecular sieves. Modeling and simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquemático do pré-sal brasileiro 1
Figura 2 - Produção de petróleo no Brasil 2
Figura 3 - Produção de gás natural no Brasil 2
Figura 4 - Esquemático das etapas de processamento de uma plataforma de produção do pré-sal 6
Figura 5 - Esquemático do processo de desidratação de gás por absorção 8
Figura 6 - Esquemático do processo de desidratação de gás por adsorção em leito fixo 9
Figura 7 - Esquemático do processo de desidratação de gás por condensação 9
Figura 8 - Comparação das tecnologias de desidratação de gás natural 10
Figura 9 - Tipos de peneiras moleculares 17
Figura 10 - Etapas da cinética de adsorção 19
Figura 11 - Zonas de adsorção 20
Figura 12 - Variação da zona de adsorção com o tempo 21
Figura 13 - Curva típica de *breakthrough* 22
Figura 14 - Exemplo de uma isoterma de adsorção de água 23
Figura 15 – Classificação das isotermas de adsorção 23
Figura 16 - Comportamento da isoterma de Langmuir 25
Figura 17 - Comportamento da isoterma de Freundlich 26
Figura 18 – Comportamento da isoterma de Langmuir-Freundlich 27
Figura 19 - Comportamento da isoterma estendida de Langmuir 28
Figura 20 - Comportamento da isoterma de Langmuir com dois sítios 29
Figura 21 - Típico perfil de temperatura na etapa de regeneração 30
Figura 22 - Esquemático do processo de desidratação de gás por adsorção com três vasos 31
Figura 23 – Curva de envelhecimento de peneiras moleculares 32
Figura 24 – Exemplo de peneiras moleculares danificadas 33
Figura 25 - Esquemático da composição do modelo de adsorção 34
Figura 26 - Fluxo do trabalho 40
Figura 27 - Esquemático do modelo de adsorção 46
Figura 28 - Esquema de discretização de um vaso de adsorção 56

Figura 29 - Fluxo da validação do modelo de adsorção com dados experimentais da literatura 59
Figura 30 - Fluxo da validação do modelo com dados da planta 62
Figura 31 – Esquemático do vaso de adsorção avaliado neste trabalho 63
Figura 32 - Comparação entre os modelos de isoterma com os dados experimentais de adsorção de H_2O a 25 °C 71
Figura 33 - Isoterma da H_2O ajustada por Langmuir com 2 sítios 71
Figura 34 - Comparação entre os modelos de isoterma com os dados experimentais de adsorção de CO_2 a 25 °C 73
Figura 35 - Isoterma de CO_2 ajustada por Langmuir com 2 sítios 74
Figura 36 - Comparação entre os modelos de isoterma com os dados experimentais de adsorção de CH_4 a 29 °C 75
Figura 37 - Isoterma do CH_4 ajustada por Langmuir com 2 sítios 76
Figura 38 - Curva de *breakthrough* para o caso A 81
Figura 39 - Curva de *breakthrough* para o caso B 81
Figura 40 - Curva de *breakthrough* para o caso C 82
Figura 41 - Curva de *breakthrough* para o caso D 82
Figura 42 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso A 84
Figura 43 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso B 84
Figura 44 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso C 85
Figura 45 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso D 85
Figura 46 - Perfil de temperatura do caso A 86
Figura 47 - Perfil de temperatura do caso B 87
Figura 48 - Perfil de temperatura do caso C 87
Figura 49 - Perfil de temperatura do caso D 88
Figura 50 – Curva de *breakthrough* dos dados preditos pelo modelo e dos dados experimentais da literatura com simulação realizada com kmi calculado pela equação (3.30) 89
Figura 51 - Curva de *breakthrough* dos dados preditos pelo modelo e dos dados experimentais da literatura com simulação realizada com kmi ajustado 90

Figura 52 - Curva de *breakthrough* para o caso 1 100
Figura 53 - Curva de *breakthrough* para o caso 2 100
Figura 54 - Curva de *breakthrough* para o caso 3 101
Figura 55 - Curva de *breakthrough* para o caso 4 101
Figura 56 - Curva de *breakthrough* para o caso 5 102
Figura 57 - Curva de *breakthrough* para o caso 6 102
Figura 58 - Curva de *breakthrough* para o caso 7 103
Figura 59 - Curva de *breakthrough* para o caso 8 103
Figura 60 – Curva de envelhecimento efetivo dos casos avaliados da planta 106
Figura 61 – Comparação da curva de envelhecimento dos leitos adsorventes avaliados com as curvas de envelhecimento (bom, médio e ruim) disponíveis em Campbell (2014). 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedade dos principais adsorventes 16
Tabela 2 - Diâmetro nominal de algumas moléculas.....18
Tabela 3 – Características de algumas peneiras moleculares 18
Tabela 4 - Passos do ciclo de adsorção/regeneração em um processo com três vasos de adsorção 32
Tabela 5 - Comparativo dos trabalhos de modelagem de adsorção 38
Tabela 6 - Entalpia de adsorção.....50
Tabela 7 - Volume difusivo 52
Tabela 8 - Especificações da coluna de adsorção dos experimentos de *breakthrough* realizados por Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004) 60
Tabela 9 – Condições experimentais dos experimentos de *breakthrough* realizados por Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004). 60
Tabela 10 - Dados do leito adsorvente da camada 1 64
Tabela 11 - Dados do leito adsorvente da camada 2 64
Tabela 12 - Casos operacionais avaliados.....65
Tabela 13 – Comparação entre os modelos de isoterma para a H_2O 70
Tabela 14 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com 2 sítios para a H_2O 72
Tabela 15 - Comparação entre os modelos de isoterma para o CO_2 72
Tabela 16 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com 2 sítios para o CO_2 74
Tabela 17 - Comparação entre os modelos de isoterma para o CH_4 75
Tabela 18 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com 2 sítios para o CH_4 77
Tabela 19 - Parâmetros calculados para a água na avaliação dos dados experimentais 78
Tabela 20 – Demais parâmetros calculados para a água na avaliação dos dados experimentais 78
Tabela 21 - Avaliação da discretização para validação do modelo com dados experimentais 79
Tabela 22 - Comparação do efeito da dispersão axial de massa nos casos experimentais da literatura 80
Tabela 23 - Coeficientes globais de transferência de massa utilizados para análise de sensibilidade.....83

Tabela 24 - Comparação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais da literatura.....88
Tabela 25 - Coeficiente global de transferência de massa ajustado 90
Tabela 26 - Dados tratados.....91
Tabela 27 - Valores médios das variáveis após o tratamento de dados 91
Tabela 28 - Composição em base úmida.....92
Tabela 29 - Difusividade molecular do componente i na mistura.....93
Tabela 30 - Coeficiente de transferência de massa do componente i no filme externo 93
Tabela 31 - Coeficiente de transferência de massa efetivo do componente i no macroporo 94
Tabela 32 - Coeficiente global de transferência de massa do componente i.....94
Tabela 33 - Dispersão axial de massa do componente i 94
Tabela 34 - Dispersão axial efetiva de calor e coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido adsorvente 95
Tabela 35 - Avaliação da discretização para validação do modelo a partir dos dados da planta 96
Tabela 36 – Efeito da dispersão axial de massa na validação do modelo a partir dos dados da planta.....98
Tabela 37 – Sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa na predição do tempo de *breakthrough*.....99
Tabela 38 - Comparação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados da planta.....104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
DRMP	Desvio Relativo Médio Absoluto Percentual
EDP	Equações Diferenciais Parciais
EQM	Erro Quadrático Médio
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
LDF	*Linear Drive Force*
MME	Ministério de Minas e Energia
NL2SOL	Algoritmo adaptativo de mínimos quadrados não lineares
PSA	*Pressure-Swing Adsorption*
TSA	*Temperature Swing Adsorption*
SQE	Soma dos Quadrados dos Erros
UDS1	*Upwind Differencing Scheme1*
ZTM	Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SIMBOLOS

a_s	razão entre a área superficial externa da partícula e o volume da partícula
b	parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato
b_i	parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato do componente i
b_j	parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato do componente j
b_{i1}	parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato no sítio de adsorção 1
b_{i2}	parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato no sítio de adsorção 2
c_0	concentração na temperatura do gás de alimentação
c_i	concentração do componente i no tempo t maior que zero ou concentração do componente i na fase gás
c_{oi}	concentração do componente i no tempo t igual a zero
C_{pg}	calor específico do gás a pressão constante
C_{ps}	capacidade calorífica do adsorvente
D	diâmetro interno da coluna de adsorção
D_{ki}	difusão de Knudsen do componente i
D_{mi}	difusividade molecular do componente i na mistura
D_{pi}	coeficiente de difusividade efetivo do macroporo do componente i
D_{zi}	coeficiente de dispersão axial de massa
D_{1j}	difusividade molecular de um componente em um sistema gasoso binário
$D_{discretização}$	variação percentual da discetrização ou desvio percentual da discretização
$D_{dispersão}$	variação percentual da dispersão ou desvio percentual da dispersão
$D_{mod,exp}$	desvio percentual do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais.

$D_{mod,real}$	desvio percentual do tempo de *breakthrough* ajustado e o tempo de *breakthrough* dos dados da planta.
$DA_{mod,exp}$	desvio absoluto do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais.
$DA_{mod,real}$	desvio absoluto do tempo de *breakthrough* ajustado e o tempo de *breakthrough* dos dados da planta.
$D_{CoefMassa}$	variação percentual do coeficiente global de transferência de massa ou desvio percentual do coeficiente global de transferência de massa comparando a sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa
$F_{e,efetivo}$	fator de envelhecimento efetivo do material adsorvente
$F_{e,empirico}$	fator de envelhecimento empírico do material adsorvente
$h_{g,s}$	coeficiente de transferência de calor entre o gás e o adsorvente
k	representa o passo na simulação
K_F	constante da capacidade de adsorção de Freundlich
k_{fi}	coeficiente de transferência de massa do filme de fluido externo do componente i
k_g	condutividade térmica da fase gás
k_{mi}	coeficiente global de transferência de massa do componente i
K_z	dispersão axial efetiva de calor ou condutividade térmica axial efetiva
L	altura do leito adsorvente
n_c	número de componentes
n_d	números de dados experimentais analisados
n_s	constante relacionada à heterogeneidade da superfície
M	massa molar do gás
M_1	massa molar do componente 1
M_2	massa molar do componente 2
MD_{ip}	distância de Mahalanobis
Nu	número de Nusselt
P	pressão
P_i	pressão do componente i na mistura gasosa
P_j	pressão do componente j na mistura gasosa

P_{pi}	pressão parcial do componente i
Pr	número de Prandtl
q^*_{exp}	quantidade adsorvida experimental
q_i	quantidade média do componente i na partícula adsorvente por massa de adsorvente
q^*_i	quantidade do componente i adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio
q^*_s	quantidade de gás adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio
q^*_{imax}	quantidade máxima adsorvida do componente i por massa de adsorvente
q^*_{sim}	quantidade adsorvida predita pelo modelo
q^*_{imax1}	quantidade máxima adsorvida do componente i no sítio 1 por massa de adsorvente
q^*_{imax2}	quantidade máxima adsorvida do componente i no sítio 2 por massa de adsorvente
q^*_{mexp}	média dos dados da quantidade adsorvida experimental
q^*_o	valor q^*_o no equilíbrio com a concentração c_0 (kmol/m^3) na temperatura do gás de alimentação
R^2	coeficiente de determinação
Re	número de Reynolds
R_p	raio da partícula
r_p	raio médio do poro
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
s_p	desvio padrão da variável *p*
S_x	inversa da matriz de covariância das variáveis independentes na amostra.
T	temperatura
T_g	temperatura global do gás
T_s	temperatura da fase sólida
T_{g0}	temperatura do gás na alimentação.

t	tempo
$t_{b,ajust}$	tempo de *breakthrough* ajustado
$t_{b,exp}$	tempo de *breakthrough* experimental
$t_{b,sim}$	tempo de *breakthrough* predito pelo modelo
$t_{b,sim,x}$	tempo de *breakthrough* simulado com x nós
$t_{b,sim,y}$	empo de *breakthrough* simulado com y nós
$t_{b,sim,coefmassaX}$	tempo de *breakthrough* simulado com variação do coeficiente global de transferência de massa
$t_{b,sim,coefmassaY}$	tempo de *breakthrough* simulado com coeficiente global de transferência de massa calculado pela equação (3.30)
$t_{b,sim,com\ dispersão}$	tempo de *breakthrough* simulado considerando a dispersão axial de massa
$t_{b,sim,sem\ dispersão}$	tempo de *breakthrough* simulado desconsiderando a dispersão axial de massa
$t_{b,real}$	tempo de *breakthrough* encontrado na planta
v_g	velocidade superficial do gás
V_1	volume difusivo do componente 1
V_2	volume difusivo do componente 2
x_{ip}	observação i da variável p
$\overline{x_p}$	média da variável p
y_i	fração molar do componente i
z	coordenada axial do leito
IP_1	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
IP_2	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
IP_3	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
IP_4	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
IP_5	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente

IP_6	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
IP_7	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
IP_8	parâmetro da isoterma determinado a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente
ρ_g	densidade molar do gás
ρ_p	densidade do adsorvente
ε_b	porosidade do leito
ε_p	porosidade da partícula
ΔH_i	entalpia de adsorção do componente i
ψ	esfericidade da partícula
μ_g	viscosidade do gás
τ	fator de tortuosidade
Γ	qualquer grandeza dentro de derivada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. PRÉ-SAL BRASILEIRO 1
1.2. PRODUÇÃO DO PETRÓLEO E GÁS NATURAL NO BRASIL 2
1.3. GÁS NATURAL 3
1.4. PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL 4
1.5. IMPORTÂNCIA DA DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL 6
1.6. PROCESSOS DE DESIDRAÇÃO DE GÁS NATURAL 7
1.7. MOTIVAÇÃO 10
1.8. OBJETIVOS 11
1.9. ESTRUTURA DO TRABALHO 11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
2.1. FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO 13
2.1.1. Materiais Adsorventes 14
2.1.1.1. Peneira Molecular 17
2.1.2. Cinética da Adsorção 18
2.1.2.1. Curva de Ruptura 20
2.1.3. Equilíbrio de Adsorção 22
2.1.3.1. Isoterma de Langmuir 24
2.1.3.2. Isoterma de Freundlich 25
2.1.3.3. Isoterma Langmuir-Freundlich 26
2.1.3.4. Isoterma Estendida de Langmuir 27
2.1.3.5. Isoterma de Langmuir com Dois Sítios 28
2.1.4. Métodos de Regeneração do Adsorvente 29
2.2. PROCESSO INDUSTRIAL DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO ADSORVENTE. 30
2.2.1. Desempenho do Material Adsorvente 32
2.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO 34
2.3.1. Trabalho de Modelagem do Processo de Adsorção 37
3. METODOLOGIA 40
3.1. PROPOSTA DE TRABALHO 40
3.2. AVALIAÇÃO DO MODELO DE EQUILÍBRIO 41
3.2.1. Estimativa dos Parâmetros das Isotermas de Adsorção 42
3.3. SIMULADOR DE PROCESSO DE ADSORÇÃO 44

3.3.1. Aspen Adsorption 44
3.4. ELABORAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO 45
3.4.1. Dados de Entrada 46
3.4.2. Premissas Adotadas 47
3.4.3. Modelo Termodinâmico 47
3.4.4. Balanço da Massa 48
3.4.5. Balanço de Energia 49
3.4.5.1. Balanço de Energia no Gás 49
3.4.5.2. Balanço de Energia no Sólido 50
3.4.6. Balanço de Momento 50
3.4.7. Modelos Cinéticos 51
3.4.8. Estimativa dos Parâmetros do Modelo de Adsorção 51
3.4.8.1. Difusividade Molecular Binária 51
3.4.8.2. Difusividade Molecular na Mistura 52
3.4.8.3. Dispersão Axial de Massa 52
3.4.8.4. Dispersão Axial Efetiva de Calor 53
3.4.8.5. Coeficiente de Transferência de Calor da Fase Gás para a Fase Sólida..... 53
3.4.8.6. Coeficiente de Transferência de Massa do Filme Externo 53
3.4.8.7. Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo no Macroporo 54
3.4.8.8. Coeficiente Global de Transferência de Massa 54
3.4.9. Avaliação da Sensibilidade do Método Numérico 55
3.4.10. Avaliação da Sensibilidade da Dispersão Axial de Massa 57
3.4.11. Avaliação da Sensibilidade do Coeficiente Global de Transferência de Massa 58
3.5. VALIDAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA 58
3.5.1. Dados Experimentais da Literatura 59
3.5.2. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura 60
3.6. VALIDAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR DE DADOS DA PLANTA 61
3.6.1. Dados da Planta 63
3.6.2. Tratamento dos dados 65
3.6.3. Determinação da Quantidade de Água no Gás Natural 67
3.6.4. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta 67

3.6.5. Construção da Curva de Envelhecimento do Material Adsorvente 68
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 70
4.1. AJUSTE DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO 70
4.1.1. Isoterma de Adsorção da H_2O 70
4.1.2. Isoterma de Adsorção do CO_2 72
4.1.3. Isoterma de Adsorção do CH_4 74
4.2. VALIDAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR OS DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA 77
4.2.1. Estimativa dos Parâmetros do Modelo de Adsorção para Validação do Modelo a partir dos Dados Experimentais da Literatura 77
4.2.2. Avaliação do Método Numérico para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura 78
4.2.3. Avaliação da Dispersão Axial de Massa para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura 80
4.2.4. Avaliação do Coeficiente Global de Transferência de Massa para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura 83
4.2.5. Perfil de Temperatura do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura 86
4.2.6. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura 88
4.3. VALIDADAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR DOS DADOS DA PLANTA 91
4.3.1. Tratamento dos Dados 91
4.3.2. Determinação da Quantidade de Água Saturada no Gás 92
4.3.3. Estimativa dos Parâmetros do Modelo de Adsorção 92
4.3.4. Avaliação do Método Numérico para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta 95
4.3.5. Avaliação da Dispersão Axial de Massa para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta 97
4.3.6. Avaliação do Coeficiente Global de Transferência de Massa para Validação Dados de Planta 98
4.3.7. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta 104
4.3.8. Construção da Curva de Envelhecimento dos Leitos Adsorventes 105
5. CONCLUSÕES 108
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 110
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 111

1. INTRODUÇÃO

1.1. PRÉ-SAL BRASILEIRO

O pré-sal é uma sequência de rochas sedimentares formadas há mais de 100 milhões de anos com a separação do antigo continente Gondwana nos atuais continentes sul-americano e africano (PPSA, 2021).

À medida que ocorria a separação dos continentes sul-americano e africano, os materiais orgânicos então acumulados nesse novo espaço foram cobertos pelas águas do Oceano Atlântico, iniciando assim, a formação de uma camada de sal que atualmente chega a 2 mil metros de espessura. Essa camada de sal depositou-se sobre a matéria orgânica acumulada, retendo-a por milhões de anos, até que processos termoquímicos transformassem a camada orgânica em hidrocarbonetos (petróleo e gás natural) (PETROBRAS, 2021).

O pré-sal brasileiro está localizado em uma área de aproximadamente 149 mil quilômetros quadrados no mar territorial entre os estados de Santa Cantarina e Espírito Santo (PPSA, 2021). As reservas do pré-sal brasileiro estão localizadas a aproximadamente 300 quilômetros da região Sudeste do Brasil e a profundidades de aproximadamente 5 mil metros, sendo 2 mil metros de lâmina d’água, mil metros de sedimentos e 2 dois mil metros de sal (PETROBRAS, 2021). A Figura 1 mostra o esquemático da região do pré-sal.

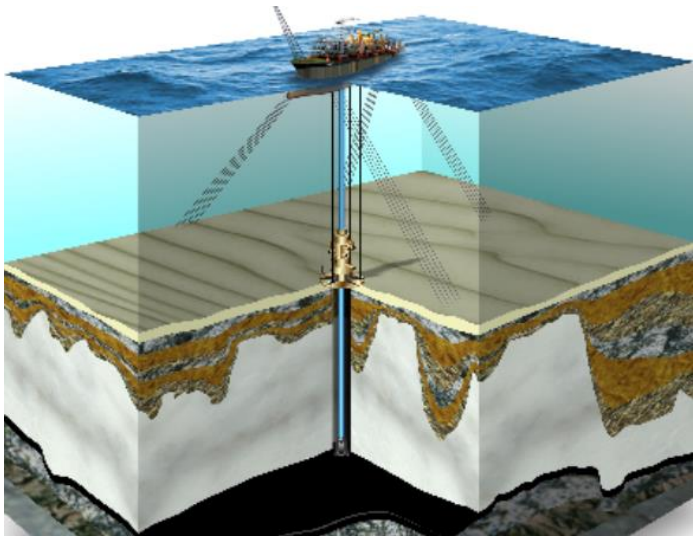

Figura 1 - Esquemático do pré-sal brasileiro
Fonte: PPSA (2021).

1.2. PRODUÇÃO DO PETRÓLEO E GÁS NATURAL NO BRASIL

A produção de petróleo e gás-natural vem crescendo nos últimos anos no Brasil, principalmente devido ao aumento da produção na região do pré-sal.

Entre 2011 a 2020, a produção de petróleo no Brasil cresceu 40,23 % e a produção de gás natural no Brasil cresceu 93,65 %. Em 2020, a produção de petróleo no pré-sal correspondeu a 69,36 % da produção nacional e a produção de gás natural no pré-sal correspondeu a 65,71 % da produção nacional, conforme observado na Figura 2 e na Figura 3.

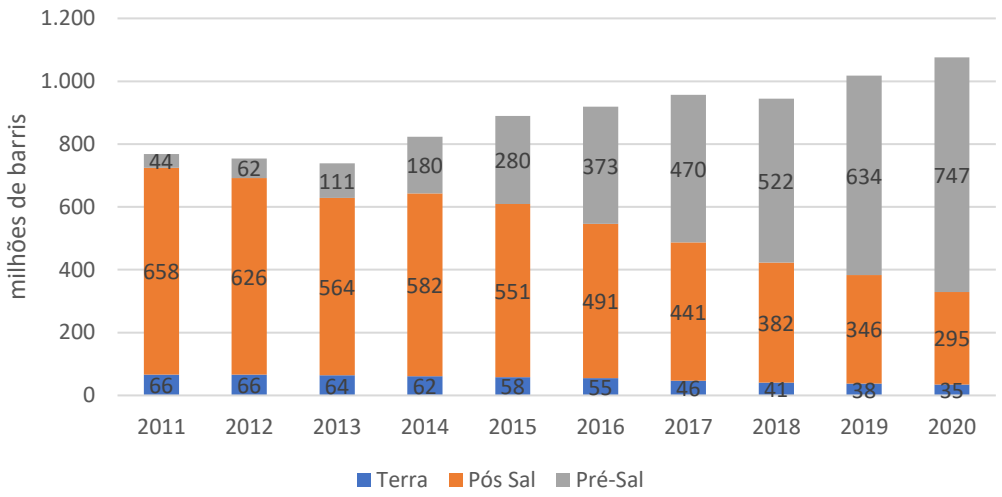

Figura 2 - Produção de petróleo no Brasil
Fonte: MME (2021).

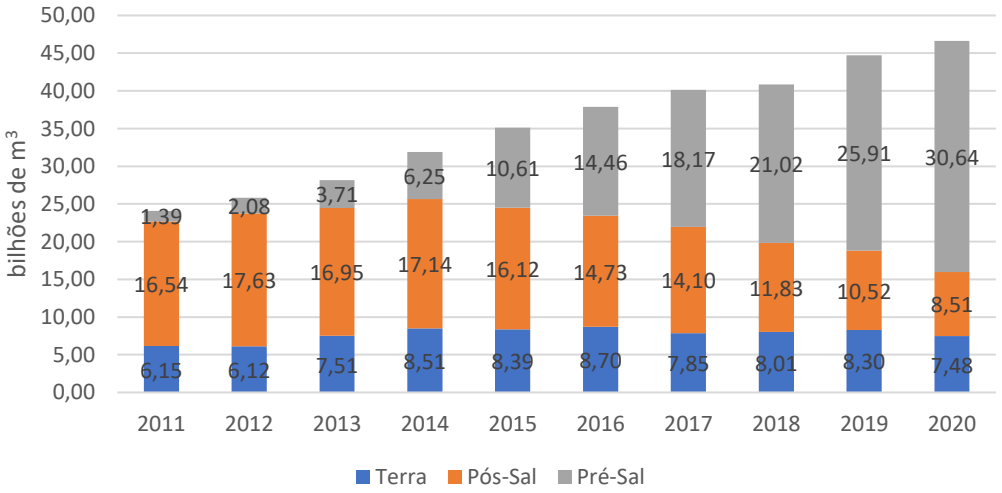

Figura 3 - Produção de gás natural no Brasil
Fonte: MME (2021).

1.3. GÁS NATURAL

O artigo 6º da Lei 9.478, de 06/08/1997, define gás natural como todo hidrocarboneto que permanece em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gasíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e raros.

De acordo com Vaz, Maia, Santos (2008), o gás natural é a porção do petróleo que existe na fase gasosa ou em solução no óleo, nas condições do reservatório, e que permanece no estado gasoso nas condições atmosféricas de pressão e temperatura.

O gás natural é composto principalmente de metano (CH_4), mas possui quantidades significativas de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e pentano (C_5H_{12}), como também traços de hexano (C_6H_{14}), hidrocarbonetos pesados e contaminantes (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

Dentre os contaminantes no gás natural, podemos destacar (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008):

a) água (H_2O): além de formar um meio líquido corrosivo com gases ácidos (CO_2 e H_2S) que causam danos em instalações de processo, pode se transformar em hidratos, compostos cristalinos com capacidade de bloquear tubulações ou equipamentos;
b) dióxido de carbono (CO_2): gás ácido, que na presença de água livre forma solução ácida corrosiva, podendo provocar danos em tubulações e em equipamentos;
c) nitrogênio (N_2): gás inerte, que não possui valor energético, quando presente em alta quantidade, pode acarretar redução significativa do poder calorífico da mistura gasosa;
d) sulfeto de hidrogênio (H_2S): gás ácido e de alta toxicidade, da mesma maneira que o CO_2, na presença de água livre forma solução ácida corrosiva, podendo gerar danos na planta de processo.

O gás natural oriundo do pré-sal brasileiro possui teores variáveis de CO_2, a depender do reservatório e do processo de migração dos fluidos. Por vezes, em um mesmo reservatório, o teor de CO_2 é variável lateral ou verticalmente. Na jazida compartilhada de Tupi, os teores de CO_2 no gás produzido variam de 8 % a 25 %. No

entanto, na jazida de Iracema, que faz parte do Campo de Tupi, o teor de CO_2 no gás natural é menor que 1 % (ANP, 2020).

1.4. PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL

Com o aumento da produção de petróleo e gás natural no pré-sal, surgem desafios para o processamento dos fluidos produzidos (óleo, gás e água) nas plataformas de produção de petróleo e gás natural, também conhecidas simplesmente como plataformas de produção.

Os fluidos produzidos nas plataformas de produção passam por etapas de tratamentos, antes de ser enviados para os destinos finais.

O tratamento do óleo é constituído de processos físicos e químicos. O óleo para ser comercializado não deverá possuir quantidades excessivas de sedimentos ou de água emulsionada. O teor máximo de água dependerá do destino do óleo, podendo variar de 0,5 % a 1 %. A salinidade do óleo é um outro requisito que precisa ser controlado, com variação de 250 mg/L a 570 mg/L, a depender do destino e da densidade do óleo. Após corretamente especificado, o óleo é enviado para terra através de navios (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008).

Segundo Vaz, Maia, Santos (2008), as etapas de tratamento da corrente gasosa em uma plataforma de produção podem ser divididas da seguinte forma:

a) adoçamento: para remover contaminantes (H_2S ou CO_2) que conferem ao gás natural a característica ácida;
b) compressão: para fornecer a pressão necessária para o envio do gás natural ao seu destino final;
c) depuração: para extrair gotículas de líquidos carreadas pelo gás natural ou condensados que tenham se formado no processo;
d) desidratação: para reduzir o teor de água presente no gás natural sob a condição de vapor;
e) ajuste de ponto de orvalho: tem a finalidade de condensar os hidrocarbonetos mais pesados presentes no gás natural.

De acordo com Nguyen, de Oliveira Júnior (2018), o gás natural produzido nas plataformas de produção pode ser direcionado para os seguintes destinos:

a) exportação para terra através de gasodutos;
b) consumo interno na plataforma de produção;

c) realização de *gas-lift* para auxiliar a produção de petróleo;

d) injeção no reservatório para aumentar o fator de recuperação de petróleo.

A água produzida junto ao petróleo apresenta sais, microrganismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão. O tratamento da água produzida tem o objetivo de reduzir o teor de óleos e graxas presentes na água para possibilitar o descarte da água ao mar, de acordo com as normas ambientais (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008).

A Figura 4 ilustra as etapas do processamento dos fluidos produzidos em uma plataforma de produção que opera no pré-sal brasileiro. A mistura (óleo, gás e água) oriunda dos poços produtores, chega à plataforma de produção por meio de dutos, sendo direcionada para o sistema de separação trifásico. Após a separação trifásica, o óleo passa por etapas de tratamento antes de ser enviado para terra através de navios. A água, oriunda da separação trifásica e do tratamento de óleo, é direcionada para as etapas de tratamento específico, antes de ser enviada para descarte no mar. O gás que é direcionado à etapa de tratamento, oriundo da separação trifásica e do tratamento de óleo, passa inicialmente por uma etapa de compressão, para aumentar a pressão até o valor desejado da operação unitária a jusante. Posteriormente, o gás é enviado para a etapa de desidratação, que tem a função de reduzir a quantidade de água presente no gás. Depois, o gás segue para a etapa de ajuste de ponto de orvalho, com o intuito de separar os hidrocarbonetos mais pesados. Na sequência, o gás é enviado para a separação de CO_2, com a finalidade de reduzir o teor de CO_2 do gás de entrada. A corrente de gás rica em CO_2 é enviada para um compressor, antes de ser injetada no reservatório. Parte da corrente pobre em CO_2 é enviada para consumo interno como gás combustível e parte é enviada para um compressor, para elevar a pressão até a pressão desejada de exportação para terra e/ou realização de *gas-lift*. A outra parte do gás pobre em CO_2 passa por mais uma etapa de compressão, antes de ser direcionado para a injeção de gás no reservatório, com o objetivo de aumentar o fator de recuperação de petróleo.

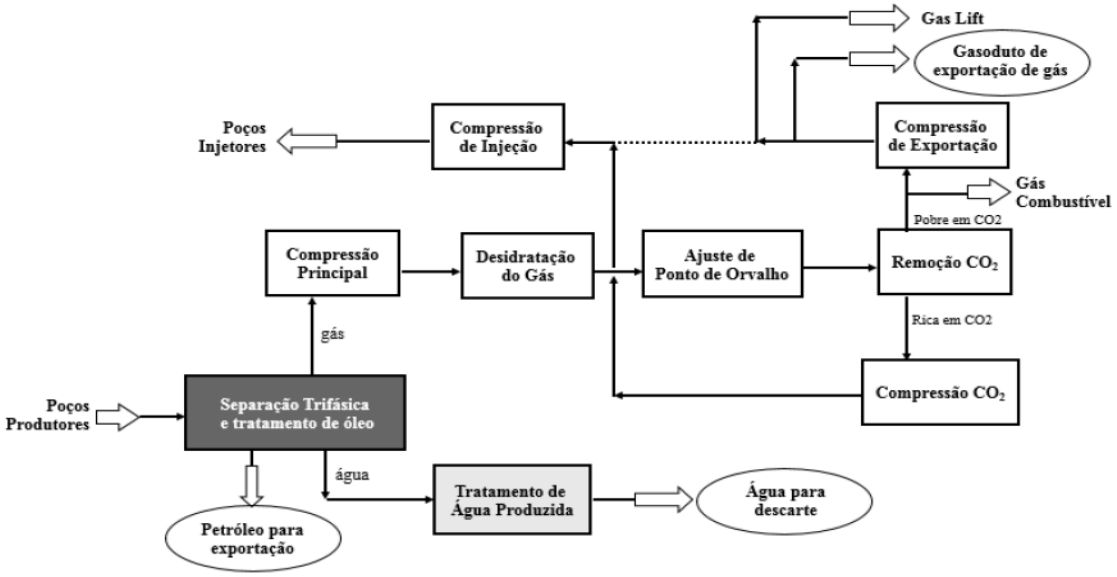

Figura 4 - Esquemático das etapas de processamento de uma plataforma de produção do pré-sal
Fonte: CARVALHO (2018).

1.5. IMPORTÂNCIA DA DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL

A corrente de gás natural produzida nos campos de petróleo está saturada com vapor de água. A água presente no gás, em seu estado líquido, poderá formar hidratos, caso a temperatura do gás natural atinja valores abaixo da temperatura de formação do hidrato. Os hidratos são sólidos que podem aglomerar e bloquear uma linha ou um equipamento, parando a produção de petróleo e gás natural. Além disso, os vapores de água saturados no gás podem condensar em equipamentos e/ou tubulações, resultando em erosão e/ou corrosão, quando na presença de gases ácidos (H_2S ou CO_2) (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

A especificação do gás natural de origem nacional ou importado, a ser comercializado em todo o território brasileiro, é estabelecida pela Resolução ANP número 16 de 17/06/2008. As especificações estabelecidas para o gás natural constituem um balizador do limite máximo ou mínimo de algumas propriedades e componentes para o gás natural que será comercializado. O limite máximo do ponto de orvalho de água no gás natural determinado pela Resolução ANP número 16 de 17/06/2008 é de -39 °C para as regiões Nordeste e Norte e -45 °C para as regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul.

Desta forma, para atendimentos aos requisitos de comercialização do gás natural e, também, para evitar problemas de hidratos e/ou corrosão nas instalações, o gás natural precisa ser desidratado abaixo do ponto de orvalho de água.

1.6. PROCESSOS DE DESIDRAÇÃO DE GÁS NATURAL

Entre os principais métodos para desidratação de gás natural aplicados em escalas industriais estão:

a) absorção com glicol;
b) adsorção em leito fixo;
c) condensação.

De acordo com Vaz, Maia, Santos (2008), o método de absorção com glicol é dividido entre duas etapas:

a) sistema de absorção: ocorre a secagem do gás, ou seja, o glicol usado remove uma determinada quantidade de água contida no gás;
b) sistema de regeneração: ocorre a remoção de boa parte da água absorvida pelo glicol, tornando o processo regenerativo.

A Figura 5 ilustra o processo de desidratação de gás natural por absorção com glicol. O gás natural úmido entra na etapa de absorção e, consequentemente, ocorre o contato em contracorrente entre este fluido e a solução de glicol proveniente do sistema de regeneração, chamado de glicol pobre. O contato entre o gás e a solução de glicol se dá intimamente através de uma coluna absorvedora, e à medida que esta solução de glicol desce pela coluna, absorve a umidade do gás natural. O glicol que absorve a umidade do gás (glicol rico) sai pelo fundo da coluna e é encaminhado para o sistema de regeneração de glicol, de onde é retirada a água absorvida. Após passar pela etapa de regeneração, a corrente de glicol, com quantidade residual de água adsorvida (glicol pobre), segue para a coluna absorvedora para entrar em contato com o gás natural úmido. O gás natural seco sai no topo da coluna absorvedora.

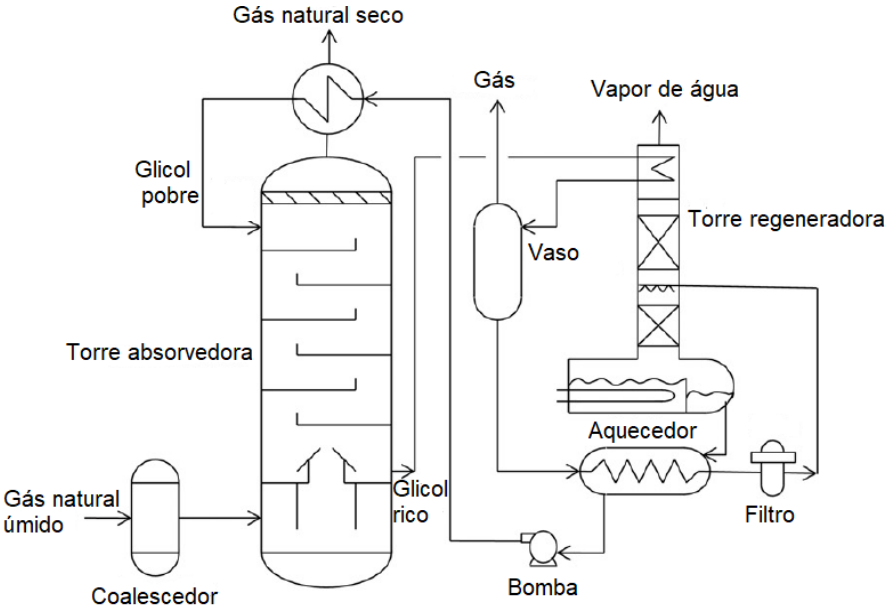

Figura 5 - Esquemático do processo de desidratação de gás por absorção
Fonte: adaptada de Netusil, Ditl (2011).

O método de adsorção em leito fixo é realizado através do contato do gás com um leito fixo adsorvente. De acordo com Campbell (2014), esse método é dividido entre duas etapas:

a) etapa de adsorção: as moléculas de água presentes no gás ficam retidas na superfície do sólido adsorvente;
b) etapa de regeneração: as moléculas de água são removidas da superfície do adsorvente.

A Figura 6 ilustra o processo de desidratação de gás natural por adsorção em leito fixo. Na Figura 6, o vaso A está na etapa de adsorção e o vaso B está na etapa de regeneração. Na etapa de adsorção, o gás úmido fluindo de cima para baixo, entra em contato com o material adsorvente e as moléculas de água presentes no gás ficam retidas na superfície do sólido adsorvente, saindo o gás seco no fundo do vaso. Na etapa de regeneração, o gás fluindo de baixo para cima, aquece o leito adsorvente com o intuito de remover a água retida no sólido adsorvente durante a etapa de adsorção. Posteriormente, o gás de regeneração é resfriado, provocando a condensação de água e de hidrocarbonetos, e retorna para o início do processo. Na revisão bibliográfica serão apresentados mais detalhes a respeito do processo de adsorção em leito fixo.

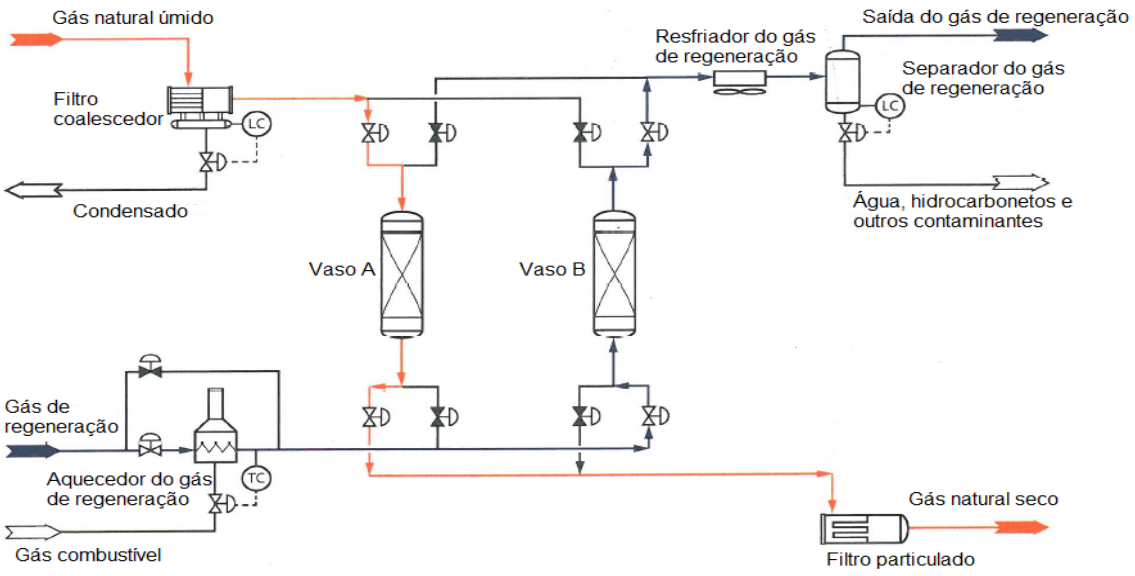

Figura 6 - Esquemático do processo de desidratação de gás por adsorção em leito fixo
Fonte: adaptada de Campbell (2014).

O método de condensação promove a desidratação do gás natural através da redução da temperatura da corrente gasosa a ponto de condensar as moléculas de água.

A Figura 7 apresenta um esquema do processo de desidratação de gás natural utilizando o método de condensação. Inicialmente, o gás úmido é resfriado até uma temperatura desejada. Posteriormente, o gás passa por uma expansão através de uma válvula, em que a temperatura é reduzida devido ao efeito *Joule-Thomson*. O condensado formado é então recuperado em um vaso separador e o gás passa por mais uma etapa de resfriamento. Por último, o condensado é recuperado em outro vaso separador e o gás seco é enviado para o processo a jusante.

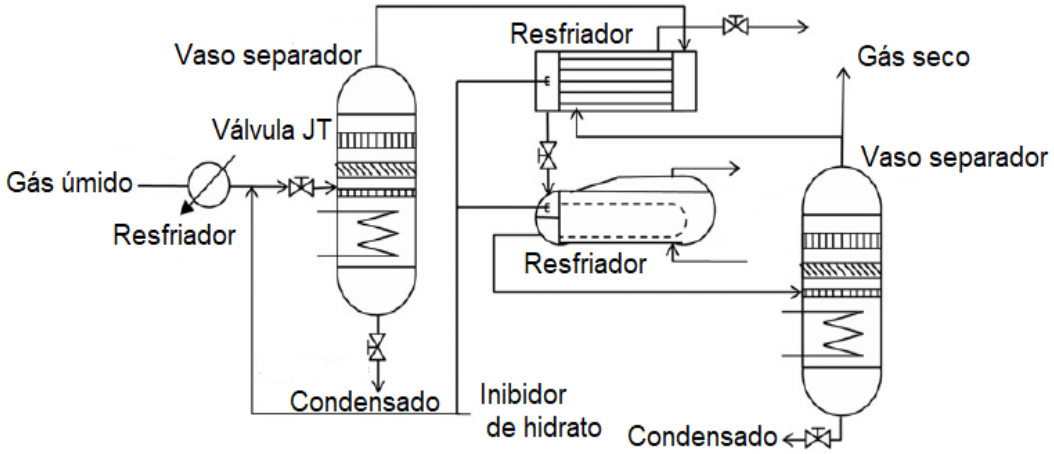

Figura 7 - Esquemático do processo de desidratação de gás por condensação
Fonte: adaptada de Netusil, Ditl (2011).

A Figura 8 ilustra a comparação dessas três tecnologias de desidratação de gás natural em relação ao ponto de orvalho de água na corrente de gás seco. Verifica-se, dentre as tecnologias de desidratação de gás natural, que a adsorção em leito fixo de peneira molecular é a que consegue atingir os menores níveis de ponto de orvalho de água no gás seco.

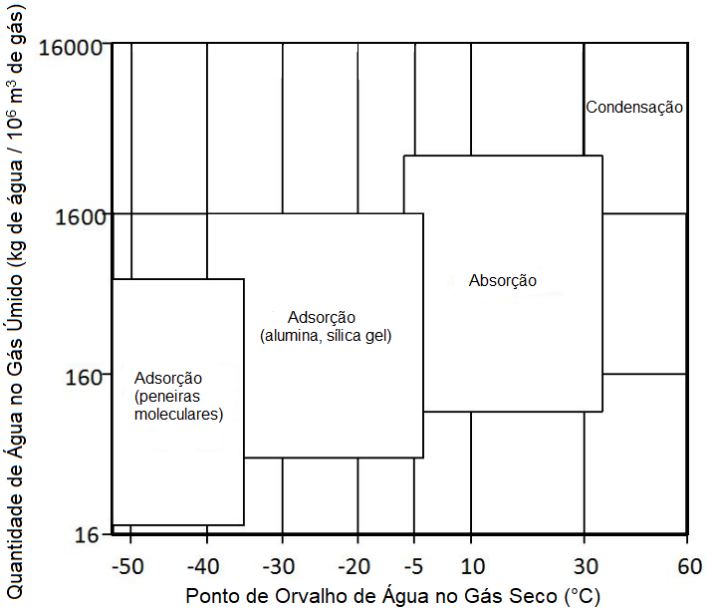

Figura 8 - Comparação das tecnologias de desidratação de gás natural
Fonte: adaptada de Netusil, Ditl (2012).

Segundo Campbell (2014), preferencialmente devem-se utilizar peneiras moleculares em aplicações de desidratação de gás de natural que necessitem que a concentração de água na saída do processo esteja abaixo de 1 ppm_v.

1.7. MOTIVAÇÃO

A desidratação do gás natural através do processo de adsorção em leito fixo de peneira molecular tem ganhado importância devido à rígida especificação para o teor de água no gás natural produzido nas plataformas de produção. A especificação rígida ocorre devido às condições necessárias, altas pressões e baixas temperaturas, para o escoamento do gás natural produzido das plataformas de produção do pré-sal para as instalações terrestres. Com isso, torna-se cada vez mais necessário o entendimento detalhado dessa operação unitária, com o intuito de evitar perdas de

produção associadas a baixas eficiências ou a paradas do sistema de desidratação de gás natural.

Nesse contexto, a utilização de modelagem e simulação de processo com o enfoque na melhoria do suporte operacional é uma ferramenta poderosa para rapidez nas tomadas de decisões e acompanhamento do desempenho do processo de adsorção em leito fixo.

1.8. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a operação de desidratação de gás natural através da tecnologia de adsorção em leito fixo de peneiras moleculares, com enfoque na construção de um modelo que represente de forma fidedigna um sistema de desidratação de gás natural com peneiras moleculares instalado em uma plataforma de produção que opera no pré-sal do Brasil.

Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

a) avaliar o modelo de isoterma de adsorção que melhor ajusta os dados experimentais disponíveis na literatura para adsorção dos componentes (CH_4, CO_2 e H_2O) em peneiras moleculares do tipo 4A;
b) desenvolver o modelo fenomenológico multicomponente (CH_4, CO_2 e H_2O) do processo de adsorção em leito fixo de peneiras moleculares;
c) validar o modelo de adsorção usando dados experimentais disponíveis na literatura;
d) validar o modelo de adsorção através de dados de um sistema de desidratação de gás com peneiras moleculares instalado em uma plataforma de produção que opera no pré-sal brasileiro.

1.9. ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação foi dividida da seguinte forma: no presente capítulo, foram apresentados os conceitos do pré-sal, os conceitos de gás natural, os dados de produção de petróleo e gás natural no Brasil, as etapas de processamento de petróleo e gás natural, a importância da desidratação do gás natural, os principais métodos de desidratação de gás natural, a motivação e os objetivos deste trabalho; no capítulo 2, desenvolve-se a revisão bibliográfica, abrangendo os fundamentos teóricos do

processo de adsorção, detalhamento do processo industrial de desidratação de gás natural com leito fixo e informações essenciais para a elaboração de um modelo matemático do processo de adsorção; no capítulo 3, apresenta-se a metodologia utilizada na realização deste trabalho; no capítulo 4 são detalhados os resultados e as discussões do presente trabalho; no capítulo 5 estão as conclusões deste trabalho; no capítulo 6, encontram-se as sugestões para trabalhos futuros; e por fim, no capítulo 7 estão as referências bibliográficas usadas neste trabalho e citadas nesta dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Quando um sólido é exposto a um gás, algumas moléculas do gás podem ficar retidas na sua superfície do sólido, devido à descontinuidade energética presente na estrutura do sólido. Este fenômeno é chamado de adsorção (YANG, 1987).

A substância que se acumula na superfície do material sólido é chamada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química, conforme a natureza da ligação entre a molécula adsorvida e a superfície do sólido. A adsorção química envolve a transferência de elétrons e é essencialmente uma reação química em duas dimensões, enquanto que a interação formada na adsorção física é devida às forças de Van der Waals e às forças eletrostáticas (YANG, 1987).

A adsorção física é um processo exotérmico ($\Delta H<0$). Uma vez que a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção é necessariamente negativa ($\Delta S<0$). A adsorção física é um fenômeno espontâneo, relacionado, portanto, a uma diminuição da energia livre superficial ($\Delta G<0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia (ΔH) deve ser negativa (RUTHVEN, 1984), o que é condizente com a transferência de uma molécula de uma fase gás a uma fase densa.

O processo de adsorção é baseado em três mecanismos distintos (DO, 1998):

a) mecanismo estérico: baseado no fato de que sólidos porosos têm poros que possuem dimensões que permitem a entrada de moléculas pequenas, enquanto excluem a entrada de moléculas maiores;
b) mecanismo de equilíbrio: baseado no fato do sólido ter diferentes habilidades para acomodar diferentes espécies;
c) mecanismo cinético: baseado nas diferentes taxas de difusão de diferentes espécies nos poros do adsorvente.

O mecanismo estérico de separação ocorre unicamente em peneira moleculares, por causa da uniformidade do tamanho de abertura da estrutura cristalina (YANG, 1987).

O processo de adsorção pode ser influenciado por diversos fatores, entre os quais podemos destacar:

a) área superficial: a intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004; NASCIMENTO *et al.*, 2014);
b) propriedades do adsorvente: a natureza físico-química do adsorvente é um fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, da porosidade, do volume específico de poros, da distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014);
c) propriedades do adsorvato: o tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014);
d) temperatura do sistema: o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004; NASCIMENTO *et al*., 2014);
e) pressão do sistema: a pressão tem importância no processo de adsorção e no processo de regeneração. A etapa de adsorção é favorecida em pressão mais alta e a etapa de regeneração é favorecida em pressão mais baixa. O método de regeneração chamado *Pressure Swing Adsorption* (PSA) utiliza o mecanismo de redução de pressão para promover a regeneração do adsorvente.

2.1.1. Materiais Adsorventes

O processo de adsorção depende do tamanho dos poros, além de outras propriedades do material adsorvente. De acordo com a IUPAC (1985), os poros dos materiais adsorventes podem ser classificados como:

a) microporos (diâmetro < 2 nm);

b) mesoporos (2 < diâmetro < 50 nm);
c) macroporos (diâmetro > 50 nm).

Segundo Campbell (2014), para serem usados em escala industrial, os materiais adsorventes devem apresentar as seguintes características:

a) grande área superficial e volume de poros para altas capacidades;
b) elevada seletividade para o componente que será removido;
c) alta taxa de transferência de massa, que significa zona de transferência de massa pequena;
d) fácil e economicamente regenerável;
e) alta resistência mecânica para resistir a formação de pó e danos devido aos ciclos térmicos;
f) custo baixo, não corrosivo, não tóxico, quimicamente inerte;
g) não apreciável a mudanças de volume durante a adsorção e a regeneração;
h) comercialmente disponível.

De acordo com Campbell (2014), os principais materiais adsorventes aplicados no processo de desidratação de gás natural em escala industrial são:

a) alumina ativada;
b) sílica gel;
c) peneira molecular.

A alumina ativada é um material altamente poroso formado por óxido de alumínio, fabricado diretamente da bauxita ou monoidratado por desidratação e recristalização em elevadas temperaturas (RUTHVEN, 1984).

A sílica gel é uma sílica amorfa sintética. Comercialmente, a sílica gel é preparada com a mistura de uma solução de silicato de sódio com um ácido mineral, como ácido sulfúrico ou clorídrico (YANG, 1987).

As peneiras moleculares ou zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos compostos por conjuntos de tetraedros SiO_4 e AlO_4 unidos através da ligação entre os átomos de oxigênio (RUTHVEN, 1984).

A seleção do adsorvente para uma aplicação depende de diversos fatores, dentre os quais podemos destacar (CAMPBELL, 2014):

a) especificação do ponto de orvalho de água;
b) presença de contaminantes (especialmente componentes sulfurados);
c) coadsorção de materiais pesados;
d) custo.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos principais materiais adsorventes aplicados no processo de desidratação de gás natural em escala industrial.

Tabela 1 - Propriedade dos principais adsorventes

Propriedades	**Sílica Gel**	**Alumina Ativada**	**Peneira Molecular**
Diâmetro dos poros (Å)	10 – 90	15	3, 4, 5, 10
Ponto de orvalho de água (°C)	-40 – -51	-51 – -67	-100 – -184
Densidade (kg/m^3)	720	705 – 769	689 – 753
Capacidade calorífica [J/(kg.K)]	1100	1200	1150
Capacidade (kg H_2O/100 kg adsorvente)	4 – 20	11 – 15	8 – 16
Temperatura de regeneração (°C)	149 – 260	177 – 260	218 – 287

Fonte: adaptada de Mokhatab, Poe, Mak (2019).

É comum a utilização de combinações de tamanhos e/ou de tipos de adsorventes nos vasos de adsorção industrial. Esta combinação aumenta a capacidade útil do leito adsorvente por aumentar a capacidade do equilíbrio e/ou diminuir a zona de transferência de massa. Um exemplo comum de leitos adsorventes compostos é o uso de adsorvente de maior tamanho no topo do vaso (o que minimiza a queda de pressão) e de adsorvente de menor tamanho no fundo do vaso, resultando em ciclos maiores de adsorção ou menor comprimento do leito (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

Outra aplicação de leito adsorvente composto envolve o uso de sílica gel ou alumina ativa no topo do leito de peneiras moleculares. Isso é usado pois tanto a sílica gel quanto a alumina ativada tem maior resistência aos problemas provocados pelo arraste de líquido dos processos de separação a montante ou pela existência de condensação retrógrada (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

O leito adsorvente analisado neste trabalho possui uma camada de sílica gel e duas camadas de peneiras moleculares de diferentes diâmetros. No entanto, a modelagem e simulação considerou apenas as camadas de peneiras moleculares. Desta forma, a seguir são apresentadas de forma mais detalhada as características das peneiras moleculares.

2.1.1.1. Peneira Molecular

As peneiras moleculares possuem estrutura estequiométrica representada por $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]z_aH_2O$, onde x e y são inteiros com y/x igual ou maior que 1, n é o número de valência do cátion M e z_a é o número de moléculas de água em cada unidade de célula (YANG, 1987). A Figura 9 apresenta a estrutura dos tipos de zeólitas A e X.

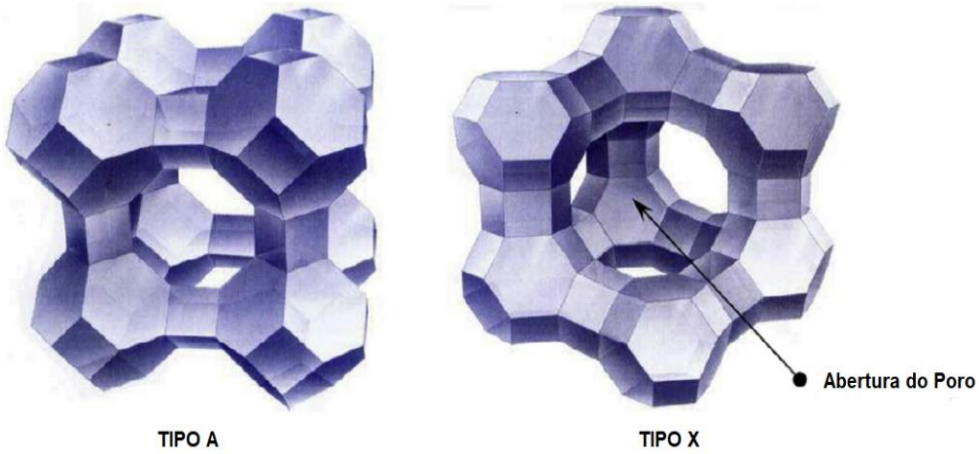

Figura 9 - Tipos de peneiras moleculares
Fonte: adaptada de Mokhatab, Poe, Mak (2019).

As cavidades (ou gaiolas) estão contidas na estrutura de uma zeólita e são conectadas por canais regulares (poros) que possuem dimensões em que moléculas de adsorvato podem penetrar (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

O processo de separação em peneiras moleculares é baseado em dois princípios: separação por afinidade química entre o adsorvato e o adsorvente e separação por diferença de tamanho entre a molécula de adsorvato e os poros do adsorvente (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

As peneiras moleculares possuem cargas elétricas nas superfícies das cavidades cristalinas, que atraem cargas diferentes de moléculas polares. Moléculas como água, sulfeto de hidrogênio, amônia, dióxido de carbono, são adsorvidos preferencialmente em peneiras moleculares do que as moléculas apolares (CAMPBELL, 2014).

A capacidade seletiva das peneiras moleculares para realizar a separação por diferentes tamanhos de moléculas é de grande importância. Percebe-se, na Tabela 2 e na Tabela 3, que as zeólitas dos tipos 3A e a 4A são as mais indicadas para o

processo de desidratação de gás natural, pois elas possuem tamanhos de poros maiores que o diâmetro nominal da molécula de água e menores que o diâmetro nominal de hidrocarbonetos.

Tabela 2 - Diâmetro nominal de algumas moléculas

Molécula	Diâmetro Nominal (Å)
Água	2,65
Dióxido de Carbono	3,30
Sulfeto de hidrogênio	3,60
Nitrogênio	3,65
Metano	4,00
Propano	4,30

Fonte: adaptada de Malino (2012).

Tabela 3 – Características de algumas peneiras moleculares

Tipo de Peneiras Moleculares	Cátion	Tamanho Nominal dos Poros (Å)
3A	K^+	3
4A	Na^+	4
5A	Ca^{2+}	5
10X	Ca^{2+}	8
13X	Na^+	10

Fonte: adaptada de Yang (1987).

2.1.2. Cinética da Adsorção

A cinética de adsorção representa a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Ela depende da cinética de diferentes etapas, conforme ilustrado na Figura 10 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

a) transferência de massa no filme externo: ocorre devido à transferência de massa do adsorvato presente na fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente;
b) difusão nos poros: provocada pela difusão do adsorvato no fluido para o interior dos poros;
c) difusão na superfície: ocasionada pela difusão do adsorvato totalmente adsorvido ao longo da superfície do poro.

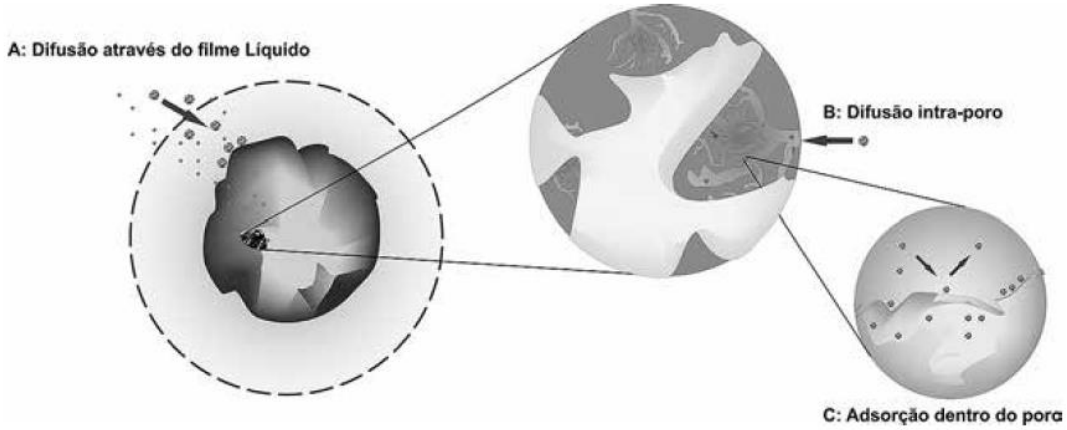

Figura 10 - Etapas da cinética de adsorção
Fonte: Nascimento *et al.* (2014).

A difusão da fase gás resulta do processo de colisão, que é dominante quando a difusão ocorre em poros muito grandes, cujo mecanismo é chamado de difusão molecular. Quando os poros são menores, a colisão entre as moléculas e as paredes dos poros se torna muito importante. Em poros muito pequenos, a colisão com a parede se torna dominante, e o processo de difusão assume um mecanismo chamado de difusão de Knudsen (YANG, 1987).

O fluxo total de massa para um adsorvato entrar em uma estrutura porosa é a soma do fluxo devido à difusão do gasosa (difusão molecular e difusão de Knudsen), à difusão convectiva (ocasionada pela substituição de uma molécula por outra), à difusão de superfície (na qual moléculas são transportadas através de uma superfície em vez da fase gasosa contida nos poros do material) e ao fluxo viscoso (normalmente negligenciável na adsorção física) (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Segundo Yang (1987), a difusão no macroporo ocorre devido à atuação conjunta dos mecanismos de difusão molecular e da difusão de Knudsen.

A difusão na superfície corresponde ao transporte através da camada adsorvida na superfície do macroporo, sendo significativa para espécies fortemente adsorvidas e em temperaturas baixas (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Em materiais microporosos, a cinética pode ser estudada considerando as seguintes resistências a transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

a) no filme externo entre o gás e o sólido adsorvente;
b) no exterior da partícula adsorvente, através da difusão externa;
c) no interior da partícula, através da difusão no poro.

2.1.2.1. Curva de Ruptura

Os sólidos adsorventes têm capacidade finita para adsorver as moléculas da fase fluida. Portanto, um contato estendido entre a fase fluida e o adsorvente vai, em última análise, levar à criação de um equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida e fluida (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A Figura 11 ilustra as zonas teóricas existentes dentro do vaso durante o ciclo de adsorção.

Na zona de equilíbrio (ZE), o adsorvente está completamente cheio de adsorvato (água, no caso da desidratação de gás). Nesta zona é estabelecido o equilíbrio entre a pressão parcial da água no gás e a quantidade de água aderida no adsorvente (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

A zona de transferência de massa (ZTM) é conhecida como o comprimento do leito de adsorção no qual a concentração da água é reduzida do valor de entrada no leito para o valor de saída do leito. Na ZTM, um componente transfere massa da corrente do gás para a superfície do sólido adsorvente (MOKHATAB; POE; MAK, 2019).

Na zona ativa, o adsorvente tem capacidade total para adsorver a água e possui apenas uma quantidade residual de água remanescente do ciclo anterior de regeneração (CAMPBELL, 2014).

Figura 11 - Zonas de adsorção
Fonte: adaptada de Campbell (2014).

Conforme o fluxo de gás continua, a ZTM se desloca no sentido descendente através do leito. Com isso, a água vai substituindo o gás adsorvido previamente até o instante em que o leito esteja inteiramente saturado com vapor de água. Quando a ZTM atinge o final do leito, a ruptura acontece, conforme mostrado na Figura 12. Neste momento, o leito adsorvente deve entrar no modo de regeneração (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). A ruptura no final da ZTM é também conhecida pelo termo em inglês "*breakthrough*".

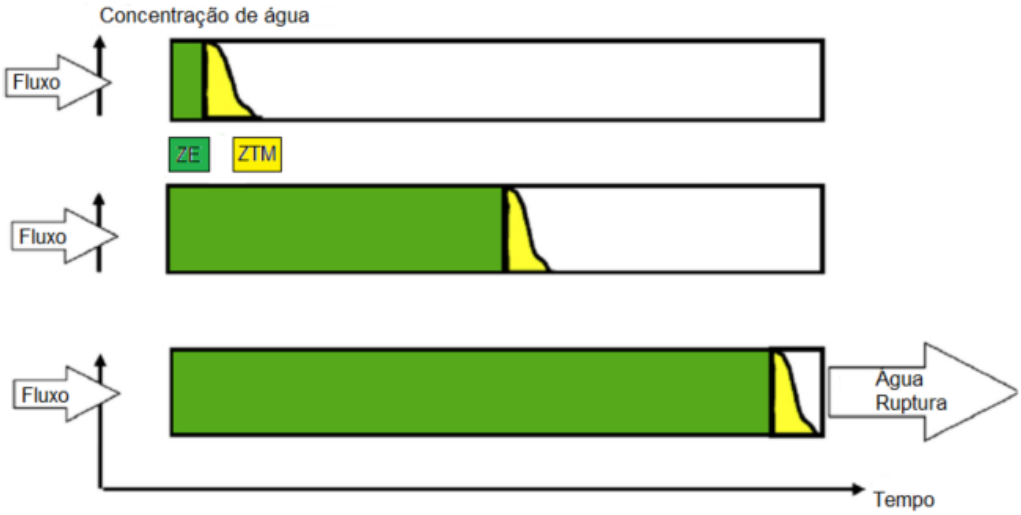

Figura 12 - Variação da zona de adsorção com o tempo
Fonte: adaptada de Mokhatab, Poe, Mak (2019).

A Figura 13 apresenta a curva de *breakthrough* para um adsorvato em um processo de adsorção em leito fixo. O tempo de *breakthrough* surge em um tempo t_b, quando a concentração do adsorvato atinge um certo nível, c_e. Este pode ser o nível de concentração para o adsorvato ou pode ser a concentração máxima permitida pelos processos a jusante. Com o avanço do processo, a concentração do adsorvato na saída do vaso de adsorção aumenta gradualmente e no tempo t_e atinge o valor da concentração do adsorvato na alimentação, c_o. Quando isso ocorre, o leito adsorvente está completamente saturado. Na prática operacional, o passo de adsorção deve ser finalizado no tempo próximo ao t_b (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Geralmente, o tempo de *breakthrough* é definido como tempo em que a concentração de adsorvato no gás de saída fica em torno de 2 % a 5 % da concentração do adsorvato no gás de entrada, ou uma quantidade mínima detectável ou permitida de adsorvato (TAVAN *et al*., 2019).

O formato da curva de ruptura ou curva de *breakthrough* é dependente de fatores hidrodinâmicos (dispersão axial) e cinético (taxa de transporte finito) (YANG, 1987).

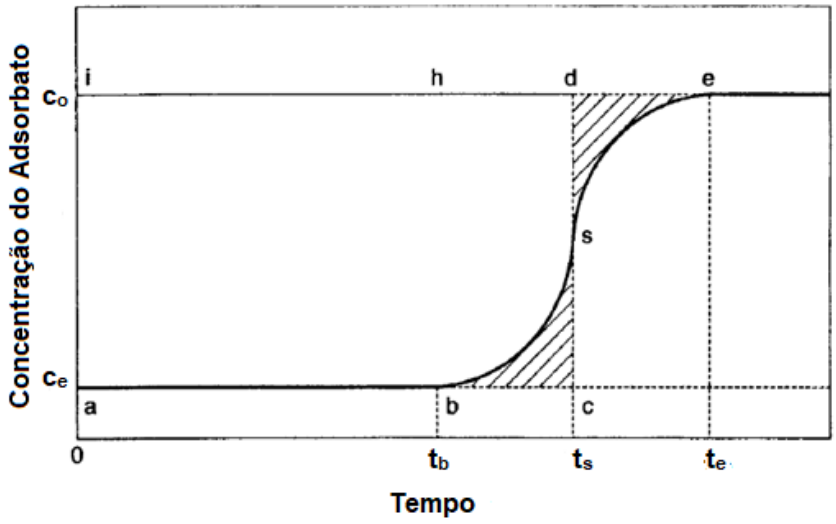

Figura 13 - Curva típica de *breakthrough*
Fonte: adaptada de Thomas, Crittenden (1998).

2.1.3. Equilíbrio de Adsorção

Para um dado par gás monocomponente e sólido, a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio é descrita fenomenologicamente pela equação (2.1) (YANG, 1987).

$$q_s^* = f(P, T) \tag{2.1}$$

em que q_s^* é a quantidade de gás adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio; P é a pressão; T é a temperatura.

A medida da quantidade do componente gasoso adsorvido sobre um faixa de pressões parciais a uma temperatura fixa resulta em um gráfico conhecido como isoterma de adsorção, que possui muitos formatos, dependendo do tipo de adsorvente, do tipo de adsorvato e das interações intermoleculares entre o adsorvente e o adsorvato (MOKHATAB; POE; MAK, 2019). A isoterma de adsorção experimental ou isoterma de equilíbrio experimental é usualmente representada na forma gráfica, conforme mostrado na Figura 14.

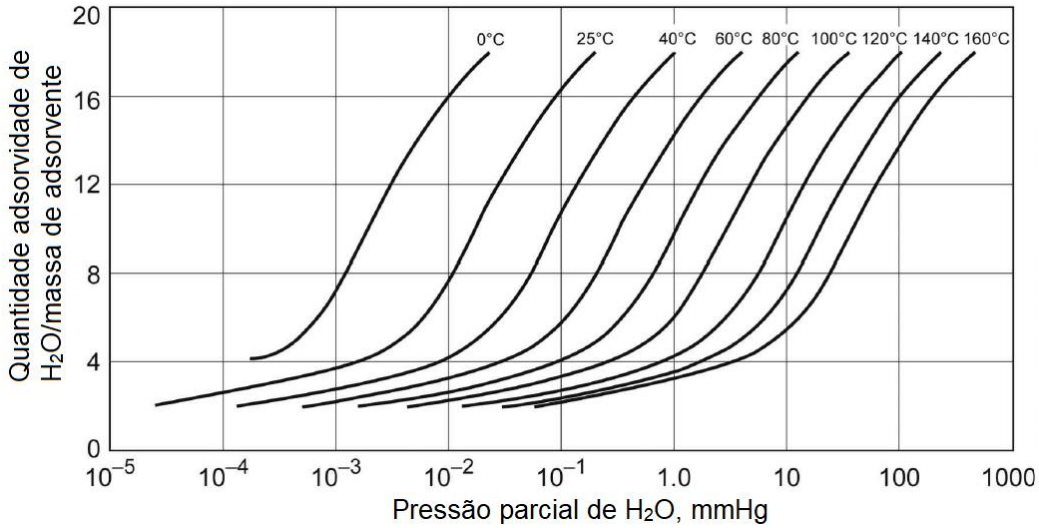

Figura 14 - Exemplo de uma isoterma de adsorção de água
Fonte: adaptada de Rouquerol *et al.* (2012).

Uma variedade de diferentes equações de isotermas de adsorção tem sido proposta ao longo dos anos. Algumas delas tem uma fundamentação teórica e outras são mais de natureza empírica (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Inicialmente Brunauer *et al*. (1940) identificou cinco formatos de isotermas de equilíbrio. Posteriormente, a IUPAC (1985) classificou as isotermas de adsorção em seis tipos. Atualmente, Rouquerol *et al*. (2012) estendeu a classificação para nove tipos de isotermas de equilíbrio, conforme mostrado na Figura 15.

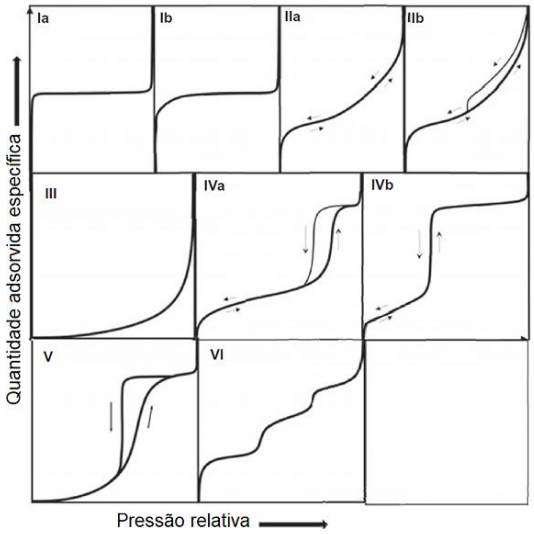

Figura 15 – Classificação das isotermas de adsorção
Fonte: adaptada de Rouquerol *et al*. (2012).

Rouquerol *et al*. (2012) descreve os nove tipos de isotermas de adsorção como:

a) isotermas do tipo Ia e Ib são obtidas com adsorventes microporosos. As isotermas do tipo Ia correspondem ao enchimento de microporos mais estreitos, enquanto as isotermas do tipo Ib indicam a presença de microporos mais largos. O limitante da adsorção para as isotermas Ia e Ib é o volume disponível de microporos;
b) isotermas do tipo IIa e IIb são obtidas com adsorventes não porosos ou macroporosos, que permitem adsorção multimolecular irrestrita;
c) isotermas do tipo III são indicativos de interação fraca entre o adsorvente e o adsorvato e ocorrem em adsorventes não porosos ou macroporosos;
d) isotermas do tipo IV são obtidas com adsorventes com mesoporos. As isotermas do tipo IVa são comuns. As isotermas do tipo IVb são completamente reversíveis e são dadas por alguns mesoporos de estrutura ordenada;
e) isotermas do tipo V são obtidas em adsorventes com microporos ou mesoporos;
f) as isotermas do tipo VI são relativamente raras e estão associadas à adsorção camada por camada em uma superfície altamente uniforme.

A seguir, são apresentados alguns dos principais modelos de isotermas de adsorção encontradas na literatura. Alguns desses modelos possuem uma base termodinâmica, enquanto outros são modelos empíricos.

2.1.3.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918), equação (2.2), descreve a isoterma de tipo I e parte das seguintes premissas (RUTHVEN, 1984):

a) as moléculas são adsorvidas em um número fixo e definido de sítios ativos;
b) cada adsorvato ocupa somente um sítio;
c) a energia de adsorção é a mesma em todos os sítios;
d) não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas com os seus respectivos sítios vizinhos.

$$q_i^* = q_{imax}^* \frac{bP_i}{1 + bP_i} \tag{2.2}$$

em que q_i^* é a quantidade do componente i adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio; q_{imax}^* é a quantidade máxima adsorvida do componente i por massa de adsorvente; P_i é a pressão do componente i na mistura gasosa; b é o parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A isoterma de Langmuir é baseada no conceito de equilíbrio dinâmico entre a taxa de condensação (adsorção) e evaporação (dessorção) (YANG, 1987).

A isoterma de Langmuir se reduz à Lei de Henry, segundo a qual a quantidade adsorvida aumenta linearmente com a pressão, quando a pressão é muito baixa (bP_i<<1). Quando a pressão é suficiente alta, a quantidade de adsorvida alcança a capacidade de saturação, correspondendo à completa cobertura de todos os sítios de adsorção com moléculas adsorvidas (DO, 1998).

Verifica-se, na Figura 16, que quanto maior o valor de b, mais moléculas são adsorvidas, pois ocorre uma forte afinidade da molécula adsorvida com o sólido adsorvente. O aumento da temperatura diminui a quantidade adsorvida a uma dada pressão, o que é condizente com o caráter exotérmico da adsorção (DO, 1998).

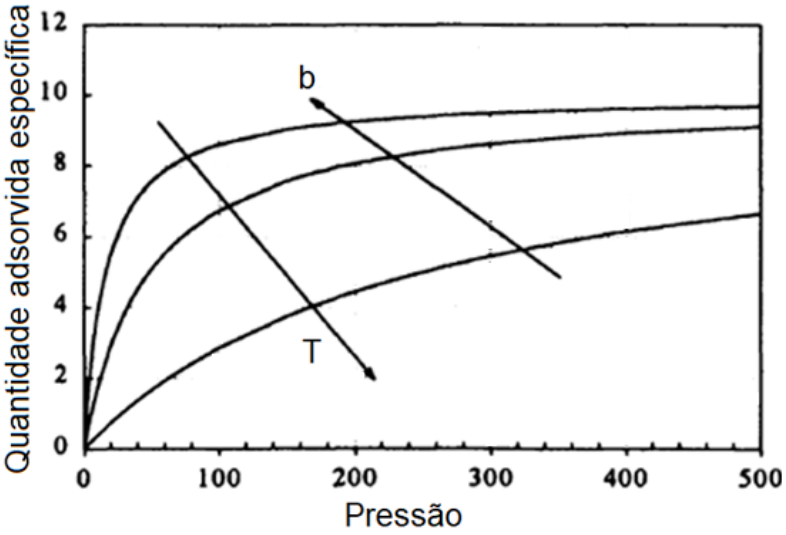

Figura 16 - Comportamento da isoterma de Langmuir
Fonte: adaptada de Do (1998).

2.1.3.2. Isoterma de Freundlich

Freundlich (1906) desenvolveu a primeira equação empírica e não linear de dados de equilíbrio, representada pela equação (2.3).

$$q_i^* = K_F P_i^{1/n_s} \tag{2.3}$$

em que K_F é a constante da capacidade de adsorção de Freundlich e n_s é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A equação de Freundlich não se comporta como a Lei de Henry em baixa pressão e não tem um limite finito quando a pressão é suficientemente alta (DO, 1998).

Percebe-se na Figura 17, que quanto maior o valor de n_s, mais não linear é a isoterma de Freundlich, e, quando n_s se aproxima ao valor de 10, a isoterma de Freundlich se aproxima de uma isoterma retangular, também chamada de isoterma irreversível (DO, 1998).

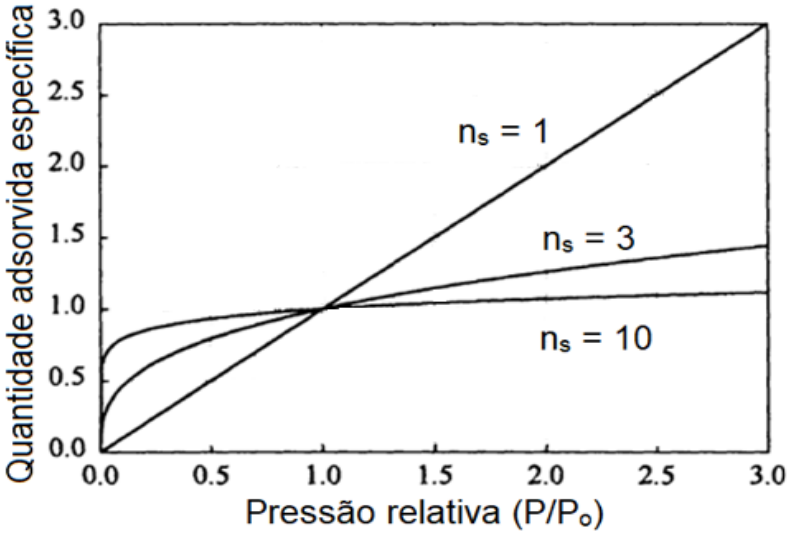

Figura 17 - Comportamento da isoterma de Freundlich
Fonte: adaptada de Do (1998).

2.1.3.3. Isoterma Langmuir-Freundlich

Sips (1948) propôs uma isoterma, equação (2.4), similar à isoterma de Langmuir, mas acrescida com fatores de potência similares aos da isoterma de Freundlich. A equação (2.4) também é conhecida com isoterma de Langmuir-Freundlich.

$$q_i^* = q_{imax}^* \frac{bP_i^{1/n_s}}{1 + (bP_i)^{1/n_s}} \tag{2.4}$$

O comportamento da isoterma de Langmuir-Freundlich é o mesmo que o modelo de Freundlich, exceto que a isoterma de Langmuir- Freundlich possui um limite finito de saturação quando a pressão é suficientemente alta. No entanto, ainda compartilha a mesma desvantagem da isoterma de Freundlich, em que nenhuma delas se comporta com a Lei de Henry a baixas pressões (DO, 1998).

A Figura 18 mostra o comportamento da isoterma de Langmuir- Freundlich em função da pressão.

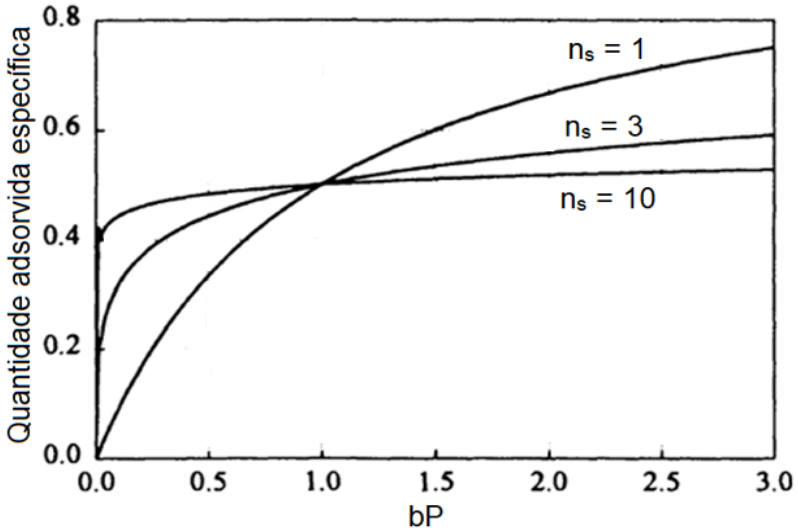

Figura 18 – Comportamento da isoterma de Langmuir-Freundlich
Fonte: adaptada de Do (1998).

2.1.3.4. Isoterma Estendida de Langmuir

O modelo de isoterma estendida de Langmuir, equação (2.5), representa a extensão do modelo de Langmuir para sistemas binários ou multicomponentes (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

$$q_i^* = q_{imax}^* \frac{b_i P_i}{1 + \sum_1^n b_j P_j} \tag{2.5}$$

em que b_i e b_j são os parâmetros de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato do componente i e j, respectivamente; P_j é a pressão do componente j na mistura gasosa.

A isoterma de Langmuir pode ser facilmente estendida para ser aplicada em misturas gasosas simplesmente assumindo, como uma restrição adicional para

aquelas que são explícitas na teoria de Langmuir, que para cada componente gasoso existe um equilíbrio entre a quantidade adsorvida na superfície e a pressão parcial daquele componente na fase do gás (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

A Figura 19 mostra o comportamento da isoterma estendida de Langmuir em uma mistura binária. Nota-se que a presença do componente 2 causa uma redução da quantidade adsorvida do componente 1, e vice-versa, devido à competição entre as espécies pelos sítios vazios.

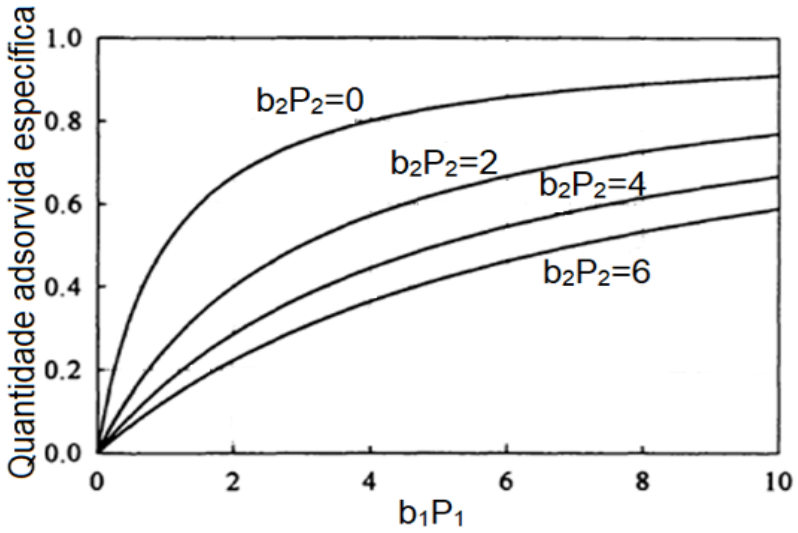

Figura 19 - Comportamento da isoterma estendida de Langmuir
Fonte: adaptada de Do (1998).

2.1.3.5. Isoterma de Langmuir com Dois Sítios

O modelo de dois sítios de adsorção de Langmuir, mostrado na equação (2.6), considera a existência de dois sítios distintos de adsorção no material adsorvente (DO, 1998).

$$q_i^* = q_{imax1}^* \frac{b_{i1}P_i}{1 + \sum_1^n b_{j1}P_j} + q_{imax2}^* \frac{b_{i2}P_i}{1 + \sum_1^n b_{j2}P_j} \tag{2.6}$$

em que q_{imax1}^* é a quantidade máxima adsorvida do componente i no sítio 1 por massa de adsorvente; q_{imax2}^* é a quantidade máxima adsorvida do componente i no sítio 2 por massa de adsorvente; b_{i1} e b_{i2} são os parâmetros de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato nos sítios de adsorção 1 e 2, respectivamente.

A Figura 20 apresenta o comportamento da isoterma de Langmuir de dois sítios. Observa-se que o sítio 2 tem um aumento da quantidade adsorvida mais lento que o sítio 1.

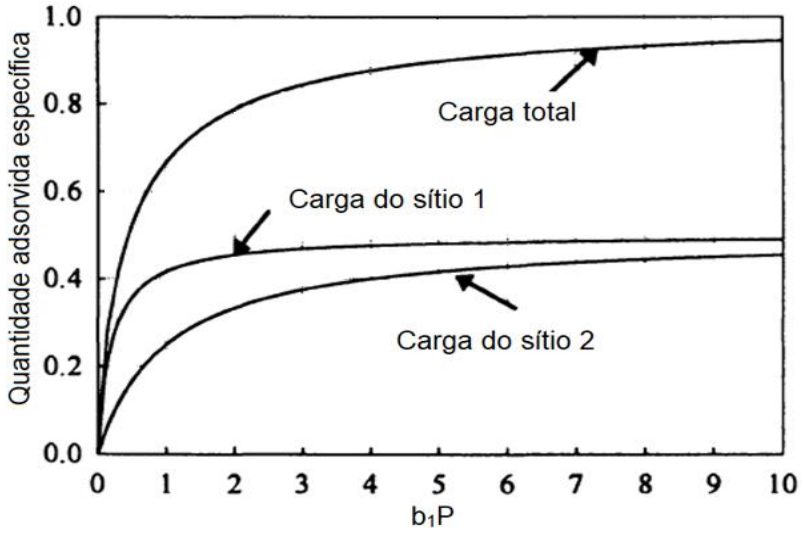

Figura 20 - Comportamento da isoterma de Langmuir com dois sítios
Fonte: adaptada de Do (1998).

2.1.4. Métodos de Regeneração do Adsorvente

Segundo Ruthven (1984), os adsorventes podem ser regenerados através de quatro métodos:

a) *thermal swing adsorption* (TSA): o adsorvente é regenerado por aquecimento, através da passagem de uma corrente de gás quente para que as espécies adsorvidas sejam removidas do leito adsorvente;
b) *pressure swing adsorption* (PSA): as espécies adsorvidas são removidas do adsorvente através da redução da pressão do sistema;
c) *purge gas stripping adsorption* (PGSA): o adsorvente é regenerado a temperatura e pressão constantes através da passagem de um gás inerte;
d) deslocamento químico: utiliza-se uma espécie competitiva com a espécie adsorvida para realizar a regeneração do adsorvente.

De acordo com Mokhatab, Poe, Mak (2019), o método TSA é geralmente aplicado em processo de desidratação de gás natural ou remoção de CO_2 do gás natural. O método PSA é normalmente aplicado para secagem de ar e gases industriais para uso geral, mas não é usado em plantas de gás natural, em que são necessárias especificações mais rigorosas.

A regeneração do adsorvente no processo de desidratação de gás natural estudado neste trabalho ocorre através do processo TSA. Segundo Yang (1987), o método de regeneração por TSA é composto por duas etapas:

a) aquecimento: ocorre o aumento de temperatura do leito adsorvente para remoção dos contaminantes que tenham sidos adsorvidos na etapa de adsorção;
b) resfriamento: ocorre a redução da temperatura do leito adsorvente com a finalidade de prepara-lo para o próximo ciclo de adsorção.

A Figura 21 mostra o ciclo de regeneração de uma peneira molecular em um processo do tipo TSA. No caso exemplificado, durante a etapa aquecimento, o gás é aquecido até aproximadamente 280 °C. A etapa de aquecimento acaba quando a temperatura da saída do gás de regeneração atinge o valor de aproximadamente 260 °C. O aquecimento do gás de regeneração é interrompido e, portanto, se inicia a etapa de resfriamento. O resfriamento é finalizado quando a temperatura de saída do gás de regeneração atinge o valor de aproximadamente 50 °C. Após isso, o leito adsorvente estará pronto para o próximo ciclo de adsorção.

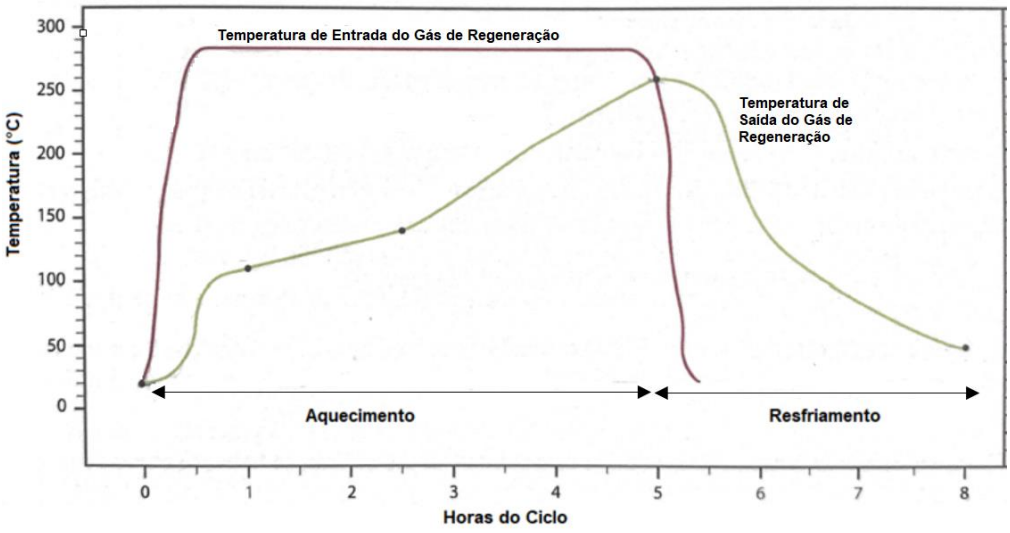

Figura 21 - Típico perfil de temperatura na etapa de regeneração
Fonte: adaptada de Campbell (2014).

2.2. PROCESSO INDUSTRIAL DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO ADSORVENTE

De acordo com Mokhatab, Poe, Mak (2019), em unidades industriais, o processo de adsorção em leito fixo é realizado em um vaso vertical, com gás fluindo de cima para baixo na etapa de adsorção, para que não ocorra a fluidização do leito

adsorvente, devido a alta velocidade que geralmente ocorre nesta etapa, e de baixo para cima na etapa de regeneração, com o intuito de facilitar na remoção dos contaminantes que geralmente estão mais presentes no topo do vaso.

Segundo Campbell (2014), a depender do ponto ótimo entre os custos de projeto e custos operacionais, um projeto de uma unidade de desidratação de gás natural com peneiras moleculares pode conter dois, três ou mais vasos de adsorção.

Na Figura 22, é apresentado um processo de desidratação de gás natural contendo 3 vasos com leitos adsorventes. Na etapa mostrada na Figura 22, dois dos vasos estão na etapa de adsorção (A e B), enquanto o terceiro vaso C está na etapa de regeneração.

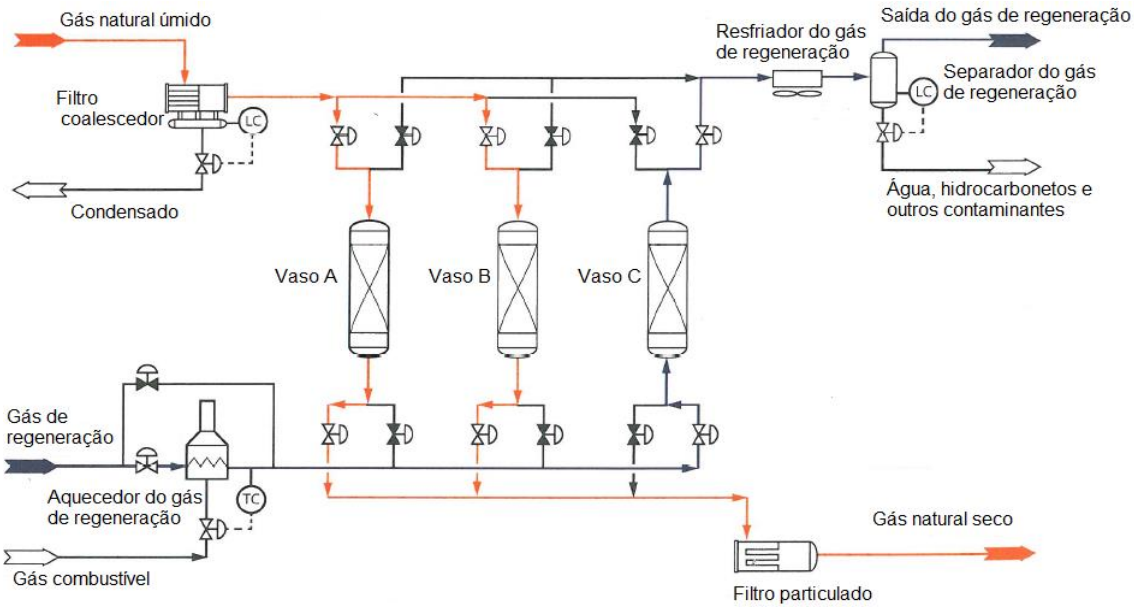

Figura 22 - Esquemático do processo de desidratação de gás por adsorção com três vasos
Fonte: adaptada de Campbell (2014).

No processo mostrado na Figura 22, durante a etapa de regeneração, quando o leito adsorvente atinge a temperatura desejada da etapa de aquecimento, é interrompido o aquecimento do gás para permitir o resfriamento do leito adsorvente até a temperatura desejada da etapa de adsorção. O gás quente que deixa o vaso na etapa de regeneração é resfriado para condensar os componentes (água, hidrocarbonetos e outros contaminantes) removidos do leito adsorvente. Após a separação, o gás regenerado frio retorna a montante dos vasos que estão adsorvendo.

Em um processo com três vasos de adsorção, conforme mostrado na Figura 22, pode-se operar com dois vasos simultaneamente na etapa de adsorção, com duração de 12 horas, enquanto o terceiro vaso ficaria na etapa de regeneração, com duração de 6 horas, totalizando um ciclo completo de 18 horas. A Tabela 4 ilustra o exemplo de um processo com três vasos de adsorção.

Tabela 4 - Passos do ciclo de adsorção/regeneração em um processo com três vasos de adsorção

Vasos /Horas	**1 2 3 4 5 6**	**7 8 9 10 11 12**	**13 14 15 16 17 18**
A	Adsorção	Adsorção	Regeneração
B	Adsorção	Regeneração	Adsorção
C	Regeneração	Adsorção	Adsorção

2.2.1. Desempenho do Material Adsorvente

De acordo com Campbell (2014), a eficiência dos leitos adsorventes sofre um decréscimo à medida em que vai aumentando o número de ciclos de operação. Isso ocorre porque os materiais adsorventes são submetidos a ciclos térmicos durante as etapas de adsorção (temperaturas da ordem de 30 °C) e de regeneração (temperaturas da ordem de 250 °C). A Figura 23 apresenta o fator de envelhecimento das peneiras moleculares em função do número de ciclos de operação para três situações possíveis estados de degradação.

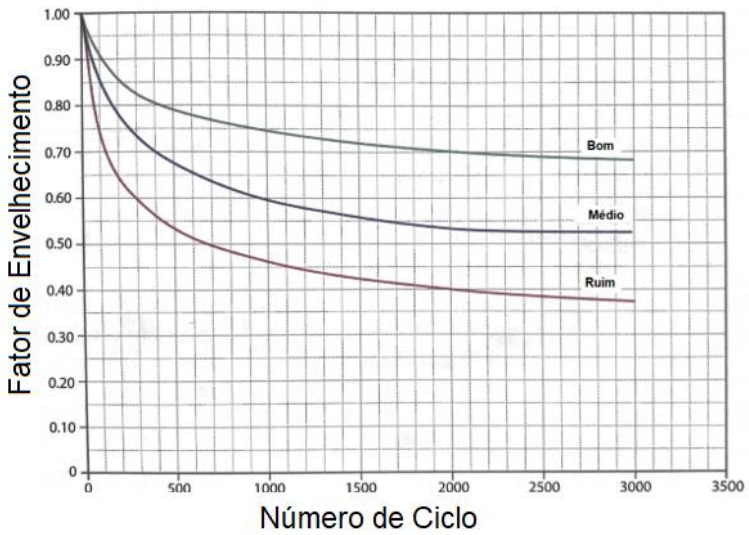

Figura 23 – Curva de envelhecimento de peneiras moleculares
Fonte: adaptada de Campbell (2014).

O comum das três curvas apresentadas na Figura 23 é que as peneiras moleculares possuem uma perda rápida de capacidade nos primeiros ciclos de operação e uma perda mais lenta à medida que o número de ciclos aumenta.

Segundo Bombardieri, Elizondo (2008), quando operado de forma adequada, os leitos de peneiras moleculares têm uma vida útil de aproximadamente 2000 ciclos de adsorção e de regeneração. No entanto, quando operado de forma inadequada, o leito de adsorção pode perder eficiência significativamente, a ponto de provocar danos econômicos à unidade.

Além da perda de eficiência devido aos ciclos térmicos, os leitos adsorventes também podem perder eficiência por diversos motivos. A Figura 24 ilustra um leito adsorvente de peneira molecular danificado. De acordo com Mokhatab, Poe, Mak (2019), as principais causas de perda de desempenho de leito adsorvente são:

a) arraste de líquido de processos a montante;
b) contaminação;
c) falhas de regeneração;
d) presença de produtos corrosivos;
e) presença de água líquida;
f) condensação retrógrada;
g) falha da suportação dos internos;
h) refluxo interno.

Figura 24 – Exemplo de peneiras moleculares danificadas
Fonte: Mokhatab, Poe, Mak (2019).

2.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A modelagem matemática de uma coluna de leito fixo deve considerar todos os fenômenos de transporte importantes para um melhor entendimento do comportamento dos ciclos de adsorção e de dessorção (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

Todos os modelos de adsorção em leito fixo devem incluir: isoterma de adsorção; balanço de massa e de energia na fase gás; balanço de massa e de energia dentro da partícula (YANG, 1987).

A predição de comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo necessita de uma solução simultânea de um conjunto de equações diferencias parciais (EDPs) acopladas que representem os balanços de massa, de energia e de momento sobre condições de contorno apropriadas (HWANG; JUN; LEE, 1995). A Figura 25 ilustra a composição do modelo de adsorção.

.

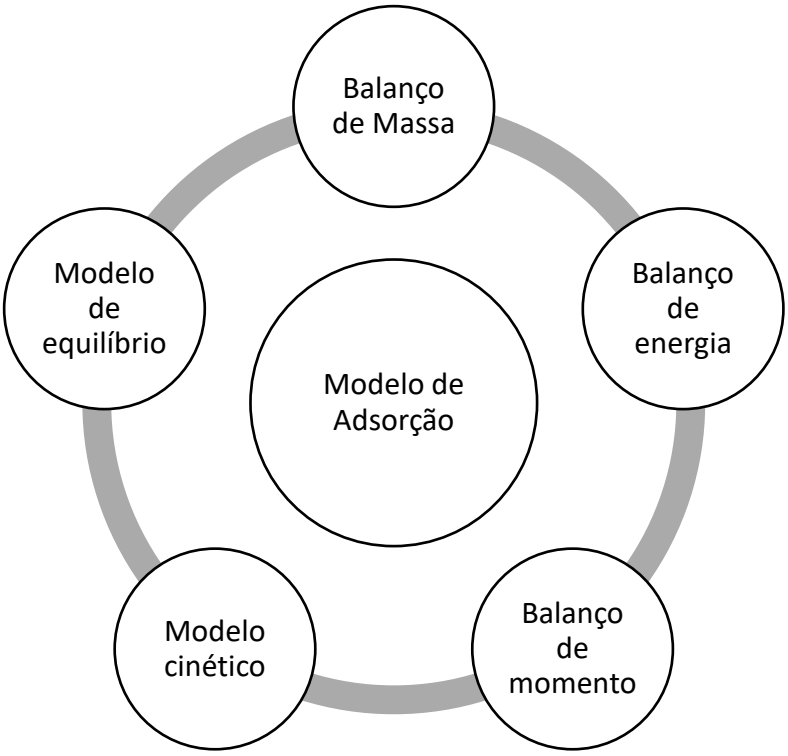

Figura 25 - Esquemático da composição do modelo de adsorção

A dinâmica do processo de adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza da zona de transferência de massa e com a complexidade do modelo matemático necessário para descrever o sistema (RUTHVEN, 1984).

Os modelos matemáticos de leito fixo são usados para predizer o comportamento transiente dos perfis de concentração, de temperatura e de quaisquer mudanças definidas nos parâmetros iniciais, como concentração, temperatura e vazões (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

Quando o padrão de fluxo é modelado como fluxo empistonado, a dispersão axial de massa é desconsiderada do balanço de massa (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014). Esta aproximação é bem aceita para unidades industriais, em que, no balanço de massa, o termo de dispersão axial de massa é bastante inferior ao termo de convecção (SIMO *et al.*, 2009).

A mudança de temperatura durante o processo de adsorção pode afetar as relações de equilíbrio e as taxas de adsorção. Desta forma, os efeitos de transferência de calor no leito adsorvente devem ser considerados na modelagem do processo de adsorção de gás em leito fixo (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

A transferência térmica deve ser considerada em três subsistemas: no gás; no sólido adsorvente; na parede do vaso de adsorção.

A variação de temperatura no gás com relação ao tempo surge da transferência térmica devido ao fluxo de calor axial por condução da fase sólida para a fase gás ao longo da direção axial da coluna, bem como da transferência de energia por convecção devido ao movimento global do gás (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

O balanço de energia na fase sólida leva em conta o termo de acúmulo, o termo de calor transferido pelo filme, e o calor gerado pela adsorção do adsorvato (DO, 1998; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

O balanço de energia na parede do vaso de adsorção leva em conta a transferência de calor entre a fase gasosa no interior e o ambiente externo (SILVA, F.; SILVA, J.; RODRIGUES, 1999; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

Uma queda de pressão devido à perda de energia viscosa e cinética normalmente ocorre durante o fluxo global do gás através dos espaços vazios entre as partículas adsorventes (ALPAY; KENNEY; SCOTT, 1993; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014). Desta forma, o balanço de momento também deve ser incluído no modelo de adsorção.

Na modelagem do processo de adsorção, a escolha do modelo cinético é de suma importância. Os modelos cinéticos de adsorção gás-sólido são classificados da seguinte forma (RUTHVEN, 1984):

a) resistência à transferência de massa desprezível: assume-se a premissa de equilíbrio local;

b) uma resistência à transferência de massa:

- expressões de taxas: assume-se um coeficiente global de transferência de massa com os parâmetros podendo ser agrupados;
- modelo difusivo: a resistência dominante à transferência de massa é a de difusão intrapartícula;

c) duas resistências à transferência de massa:

- resistência devida ao filme externo e devida à difusão intrapartícula;
- resistência devida à partícula (macroporo ou microporo);

d) três resistências à transferência de massa:

- resistência devida ao filme externo;
- resistência devida aos poros dentro da partícula (macroporo);
- resistência devida aos cristais dentro da partícula (microporo).

O modelo de equilíbrio local, como o próprio nome diz, pressupõe a existência de um equilíbrio local instantâneo entre o sólido e o fluido. Esta suposição de equilíbrio local elimina os efeitos de resistência à transferência de massa através da partícula, fazendo com que a quantidade adsorvida seja igual à quantidade no equilíbrio (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

Embora o modelo de resistência à transferência de massa difusiva esteja próximo à realidade, devido à complexidade matemática associada às equações para a descrição exata da difusão intrapartícula, expressões de taxas mais simples são mais desejáveis (CARTA; CINCOTTI, 1998; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

A equação de taxa chamada de força motriz linear, em inglês chamada *linear drive force* (LDF), que foi incialmente proposta por Glueckauf, Coates (1947), é uma das expressões de taxas mais aplicadas na modelagem dos processos de adsorção (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

O modelo LDF propõe que a taxa de adsorção de um componente em um material adsorvente é proporcional à diferença linear entre a concentração do componente na superfície externa da partícula (concentração em equilíbrio) e sua concentração média dentro da partícula (RUTHVEN, 1984; YANG, 1987; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

O modelo LDF agrupa todas as resistências (filme externo, macroporo e microporo) à transferência de massa em um único coeficiente global de transferência de massa (RUTHVEN, 1984; BRAUN, 2018).

2.3.1. Trabalho de Modelagem do Processo de Adsorção

A seguir são detalhados alguns trabalhos de modelagem do processo de adsorção em leito fixo encontrados na literatura.

Aleghafouri, Davoudi (2018) realizaram a modelagem do processo de desidratação de gás natural por adsorção em peneira molecular 3A com o intuito de avaliar o impacto das condições operacionais de uma planta na eficiência do processo. Os resultados mostraram a possibilidade de realização de otimização no sistema de desidratação analisado.

Ambrósio (2014) avaliou a sensibilidade dos paramentos de processo (pressão, temperatura e composição de alimentação) na desidratação de gás em peneira molecular do tipo 4A. Os resultados mostraram que quanto menores a pressão e a temperatura de adsorção, mais rápido o equilíbrio é atingido. Por outro lado, quanto menor a pressão, maior é a quantidade de água na condição de saturação. Consequentemente, para um ciclo de mesma duração e mesmo teor de água na corrente de saída, maior seria a quantidade de adsorvente requerida e maior seria o leito.

Braun (2018) comparou um tradicional guia de projeto de unidade de desidratação de gás por adsorção com peneiras moleculares do tipo 3A baseado em equações empíricas com um método que consiste na modelagem fenomenológica. A análise comparativa entre as duas abordagens apontou uma economia significativa ao realizar o projeto através do uso da modelagem fenomenológica e otimização.

Gholami, Talaie, Roodpeyma (2010) realizaram a modelagem matemática do processo de adsorção multicomponente em leito de peneira molecular do tipo 5A. Os autores concluíram que o tempo de ruptura de H_2O diminui linearmente com o quadrado do diâmetro da partícula e a queda de pressão aumenta linearmente com o inverso do diâmetro da partícula.

Santos (2016) avaliou o processo de desidratação de gás em peneira molecular do tipo 4A com os componentes H_2O, CO_2, CH_4, considerando diversos teores de

CO_2. Os resultados também permitiram gerar dados para dimensionar uma unidade industrial de desidratação de gás natural rico em CO_2.

Tavan *et al.* (2019) realizaram a modelagem matemática da desidratação de etanol em peneira molecular do tipo 3A. Os autores concluíram que a utilização de duas camadas de adsorvente de diferentes diâmetros aumenta o tempo de ruptura.

Vasconcellos (2020) realizou uma simulação dinâmica da desidratação de gás em peneira molecular do tipo 4A com os componentes H_2O, CO_2, CH_4 e C_5H_{12} usando o *software* Aspen Adsorption®. Como resultado, Vasconcellos (2020) propôs um método de controle de temperatura da unidade de desidratação de gás com o intuito de evitar a condensação retrograda dentro do leito de peneira molecular.

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre alguns trabalhos de modelagem do processo de adsorção citados. São mostrados na Tabela 5 o modelo termodinâmico utilizado para predizer as propriedades dos componentes, a isoterma de equilíbrio considerada no estudo, o modelo de fluxo considerando a existência ou não de dispersão axial de massa, o modelo cinético utilizado para determinar a taxa da adsorção e o modelo de momento para calcular a perda de carga no leito fixo.

Nota-se na Tabela 5, que existem diversas formas de realizar a modelagem do processo de adsorção em leito fixo, a depender do nível de robustez que o autor pretende dar ao modelo de adsorção desenvolvido.

Tabela 5 - Comparativo dos trabalhos de modelagem de adsorção

Fonte	Termodinâmico	Isoterma	Fluxo	Cinético	Momento
1	Peng-Robinson	Langmuir Estendido	Dispersão axial	LDF	Ergun
2	Peng-Robinson	Langmuir	Empistonado	LDF	Burke-Plummer
3	Gás Ideal	Langmuir	Empistonado	LDF	Ergun
4	Peng-Robinson	Langmuir 2 sítios	Empistonado	LDF	Ergun
5	Peng-Robinson	Langmuir	Empistonado	LDF	Ergun
6	Peng-Robinson	Langmuir	Empistonado	LDF	Ergun
7	Peng-Robinson	Langmuir	Dispersão axial	LDF	Ergun

Fonte: 1 – Aleghafouri, Davoudi (2018); 2 - Ambrosio (2014); 3 - Braun (2018); 4 - Gholami, Talaie, Roodpeyma (2010); 5 - Santos (2016); 6 - Tavan *et al.* (2019); 7 - Vasconcellos (2020).

Além dos parâmetros mostrados na Tabela 5, o método numérico de resolução é um dos pontos de grande importância na elaboração de um modelo de adsorção. Dentre os trabalhos apresentados, Ambrósio (2014), Santos (2016), Aleghafouri,

Davoudi (2018), Tavan *et al.* (2019) e Vasconcellos (2020) utilizaram o método numérico de diferenças finitas para a resolução das equações diferenciais.

3. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para o desenvolvimento desse trabalho. Ele está dividido da seguinte forma: descrição da proposta de trabalho; apresentação do simulador de processo utilizado para as simulações dinâmicas (Aspen Adsorption®); estimativa dos parâmetros das isotermas de equilíbrio; validação do modelo a partir de dados experimentais da literatura; validação do modelo a partir de dados de planta.

3.1. PROPOSTA DE TRABALHO

Esse trabalho se propôs a estudar o processo de adsorção em leito de peneira molecular do tipo 4A, com a finalidade de elaborar um modelo de adsorção que representasse de forma satisfatória um vaso de adsorção industrial. A Figura 26 apresenta o fluxo do trabalho.

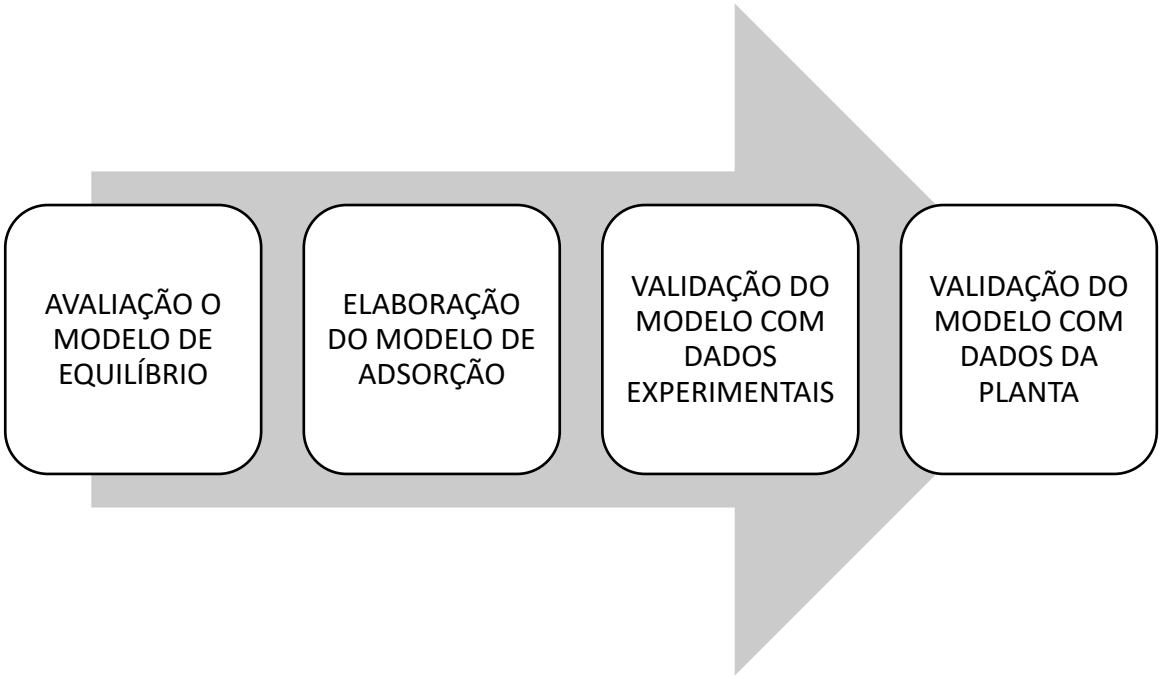

Figura 26 - Fluxo do trabalho

A avaliação do modelo de equilíbrio tem o intuito de verificar quais isotermas de equilíbrio, dentre as avaliadas, se ajusta de maneira mais adequada aos dados experimentais disponíveis na literatura.

A elaboração do modelo de adsorção seguiu as seguintes verificações:

a) detalhamento das premissas para a realização dos balanços de massa, de energia e de momento;
b) escolha do modelo termodinâmico para a predição das propriedades dos componentes utilizados nas simulações;
c) escolha do modelo de equilíbrio;
d) estimativa dos parâmetros importantes para o modelo de adsorção através de equações da literatura;
e) avaliação do método numérico;
f) avaliação da sensibilidade da dispersão axial de massa na predição do tempo de ruptura;
g) avaliação da sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa na predição do tempo de ruptura.

Na construção de um modelo é importante que ele seja validado a partir de dados experimentais, dados de outros modelos anteriormente comprovados, ou dados de plantas industriais. O modelo de adsorção proposto nesse trabalho foi validado com dados experimentais da literatura e com dados de uma unidade industrial.

A seguir, são detalhados cada etapa do fluxo de trabalho.

3.2. AVALIAÇÃO DO MODELO DE EQUILÍBRIO

O processo de adsorção de leito fixo opera em ciclos de adsorção e de regeneração. Por conta disso, é importante ressaltar que a isoterma de equilíbrio escolhida para o modelo de adsorção seja capaz de predizer de forma satisfatória a capacidade de adsorção em todo o intervalo de temperatura em que operam os ciclos de adsorção e de regeneração.

Os seguintes modelos de isoterma de adsorção foram escolhidos para avaliação do melhor ajuste dos dados experimentais analisados neste trabalho:

a) Langmuir, representado pela equação (3.1) e chamada no Aspen Adsorption® de Langmuir II;
b) Freundlich, representado pela equação (3.2) e chamado no Aspen Adsorption® de Freundlich II;
c) Langmuir-Freundlich, representado pela equação (3.3);
d) Langmuir com 2 sítios de adsorção, representado pela equação (3.4).

$$q_i^* = \frac{IP_1 e^{IP_2/T_s} P_{pi}}{1 + IP_3 e^{IP_4/T_s} P_{pi}} \tag{3.1}$$

$$q_i^* = IP_1 e^{IP_3/T_s} P_{pi}^{IP_2} \tag{3.2}$$

$$q_i^* = \frac{IP_1 IP_2 P_{pi}^{IP_3} e^{IP_4/T_s}}{1 + IP_5 P_{pi}^{IP_3} e^{IP_6/T_s}} \tag{3.3}$$

$$q_i^* = \frac{IP_1 e^{IP_2/T_s} P_{pi}}{1 + \sum IP_3 e^{IP_4/T_s} P_{pi}} + \frac{IP_5 e^{IP_6/T_s} P_{pi}}{1 + \sum IP_7 e^{IP_8/T_s} P_{pi}} \tag{3.4}$$

em que IP_1, IP_2, IP_3, IP_4, IP_5, IP_6, IP_7, IP_8 são os parâmetros das isotermas determinados a partir de dados experimentais de adsorção de monocomponente; P_{pi} (bar) é a pressão parcial do componente i; T_s (K) é a temperatura da fase sólida. As equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4) estão escritas da forma como se apresenta no Aspen Adsorption®.

3.2.1. Estimativa dos Parâmetros das Isotermas de Adsorção

É fundamental para a modelagem do processo de adsorção que os parâmetros do modelo de isoterma utilizado sejam estimados corretamente, de forma a obter resultados satisfatórios na modelagem do sistema.

Os dados experimentais da literatura utilizados para ajustes dos parâmetros das isotermas de adsorção foram:

a) Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004) para ajuste da isoterma de adsorção de H_2O;
b) Wynnyk *et al*. (2017) para o ajuste da isoterma de adsorção de CO_2;
c) Jensen *et al*. (2012) para ajuste da isoterma de adsorção de CH_4.

Os modelos de isotermas de equilíbrio avaliados neste trabalho têm a semelhança de serem modelos não lineares. Com isso, utilizou-se uma regressão não linear para a estimativa dos parâmetros.

Uma regressão não linear usualmente envolve uma minimização de um erro distribuído entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo através de um critério de convergência (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

Entre as diversas funções erros possíveis para ajuste de parâmetros de equações não lineares a partir de dados experimentais, utilizou-se a soma dos quadrados dos erros (SQE), equação (3.5), por ser uma das funções erros mais utilizadas na literatura (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

$$SQE = \sum \left(q_{exp}^{*} - q_{sim}^{*}\right)^{2} \tag{3.5}$$

em que q_{exp}^{*} é a quantidade adsorvida experimental; q_{sim}^{*} é quantidade adsorvida predita pelo modelo.

Os parâmetros dos modelos de isotermas analisados foram determinados com a utilização método GRG (gradiente reduzido generalizado), disponível na ferramenta *Solver* do *software* Microsoft Excel®.

Os modelos ajustados foram comparados através do coeficiente de determinação (R^2), do desvio relativo médio percentual (DRMP) e do erro quadrático médio (EQM), mostrados nas equações (3.6), (3.7) e (3.8), respectivamente. Quanto maior o valor de R^2, menor o valor do % DRMP e menor o valor do EQM, mais estável estatisticamente é o modelo de isoterma de adsorção, o que demostra superioridade sobre os demais modelos de isotermas avaliados (DASHTI *et al*., 2018).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{1}^{nd}\left(q_{exp}^{*} - q_{sim}^{*}\right)^{2}}{\sum_{1}^{n_d}\left(q_{exp}^{*} - q_{mexp}^{*}\right)^{2}} \tag{3.6}$$

$$DRMP = \left|\frac{100}{n_d}\sum_{1}^{n_d}\left(\frac{q_{sim}^{*} - q_{exp}^{*}}{q_{exp}^{*}}\right)\right| \tag{3.7}$$

$$EQM = \frac{1}{n_d}\sum_{1}^{n_d}\left(q_{exp}^{*} - q_{sim}^{*}\right)^{2} \tag{3.8}$$

em que n_d é o número de dados experimentais analisados; q^*_{mexp} é a média dos dados da quantidade adsorvida experimental.

3.3. SIMULADOR DE PROCESSO DE ADSORÇÃO

A modelagem de processo em engenharia química geralmente é realizada através da modelagem matemática utilizando *software* de programação ou através da modelagem matemática utilizando um simulador de processo. A grande vantagem da utilização de simuladores de processo é a rapidez no desenvolvimento da análise a ser realizada, pois não é necessário o investimento na programação do modelo matemático do processo de interesse.

Entre os diversos tipos de simuladores de processo, destacam-se: Aspen HYSYS® (Aspen Tech); Aspen PLUS® (Aspen Tech); Aspen Adsorption® (Aspen Tech); ChemCad® (Chemstations); Design II® (WinSim); gPROMS® (Process System Enterprise); Petro-Sim® (KBC); SimSci PRO/II® (Schneider Electric); UniSim Design® (Honeywell).

A modelagem e a simulações do processo de adsorção em leito fixo elaborados neste trabalho foram realizadas no Aspen Adsorption®, versão 11.

3.3.1. Aspen Adsorption

O Aspen Adsorption® é um simulador de processo desenvolvido pela Aspen Tech para análise, projeto, simulação, e otimização do processo industrial de adsorção de gás ou líquido (WOOD ; LIU; YU, 2018).

O Aspen Adsorption® fornece a possibilidade da modelagem do processo de adsorção de forma simplificada ou não, a depender do usuário. Dentre as possibilidades, têm-se (WOOD ; LIU; YU, 2018):

a) a fase gás poderá ser considerada ideal ou real;
b) a pressão na fase gás poderá ser constante, ou variar de acordo com o balanço de momento;
c) a transferência de massa pode ser descrita usando uma resistência global, ou por um modelo que considera separadamente os efeitos nos microporos e macroporos. A força motriz pode ser baseada na fase gás ou fase sólida. O

coeficiente de transferência de massa pode ser considerado constante, ou variar com as condições locais;

d) fluxo com ou sem dispersão axial de massa;

e) as isotermas de adsorção são disponíveis para adsorção monocomponente ou multicomponente;

f) operação isotérmica ou não-isotérmica;

g) o sistema pode ou não ser bem misturado na direção radial.

Para realização da modelagem do processo de adsorção, necessita-se que algumas propriedades sejam preditas. Para isso, o Aspen Adsorption® utiliza o Aspen Properties®, também desenvolvido pela Aspen Tech, que é um banco de dados de propriedades físicas disponível nesta ferramenta de simulação.

O Aspen Adsorption® também permite, através da ferramenta *Estimation*, a predição dos parâmetros do modelo de adsorção para melhor ajuste entre os dados experimentais obtidos em laboratório, planta piloto ou unidade industrial e os dados simulados pelo modelo proposto.

Dentre os trabalhos de modelagem do processo de adsorção que utilizaram o Aspen Adsorption®, destacam-se Fonseca (2011), que validou a utilização do Aspen Adsorption® a partir da comparação dos dados simulados com os dados experimentais e Peixoto (2015), que realizou a modelagem da separação de CO_2 em processos de pós-combustão por PSA. No processo de desidratação de gás natural, destacam-se Ambrósio (2014), Santos (2016) e Vasconcellos (2020), que utilizaram o Aspen Adsorption® para a avaliação do processo de desidratação de gás natural com peneiras moleculares.

3.4. ELABORAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO

Esta etapa detalha a elaboração do modelo de adsorção. A Figura 27 mostra o fluxo do modelo. Inicialmente, são descritos os dados de entrada do modelo. Posteriormente, são mostradas as premissas adotadas para realização dos balanços de massa, de energia e de momento, a escolha do modelo termodinâmico e do modelo cinético. Depois, são apresentadas as equações da literatura usadas para estimativa dos parâmetros do modelo de adsorção. Na sequência, realizou-se uma avaliação de sensibilidade do método numérico e de sensibilidade dos parâmetros do modelo de adsorção (dispersão axial de massa e coeficiente global de transferência de massa).

A avaliação da sensibilidade do modelo numérico e de parâmetros do modelo de adsorção foram realizadas na etapa de validação do modelo com dados experimentais da literatura e na etapa de validação do modelo com dados da planta.

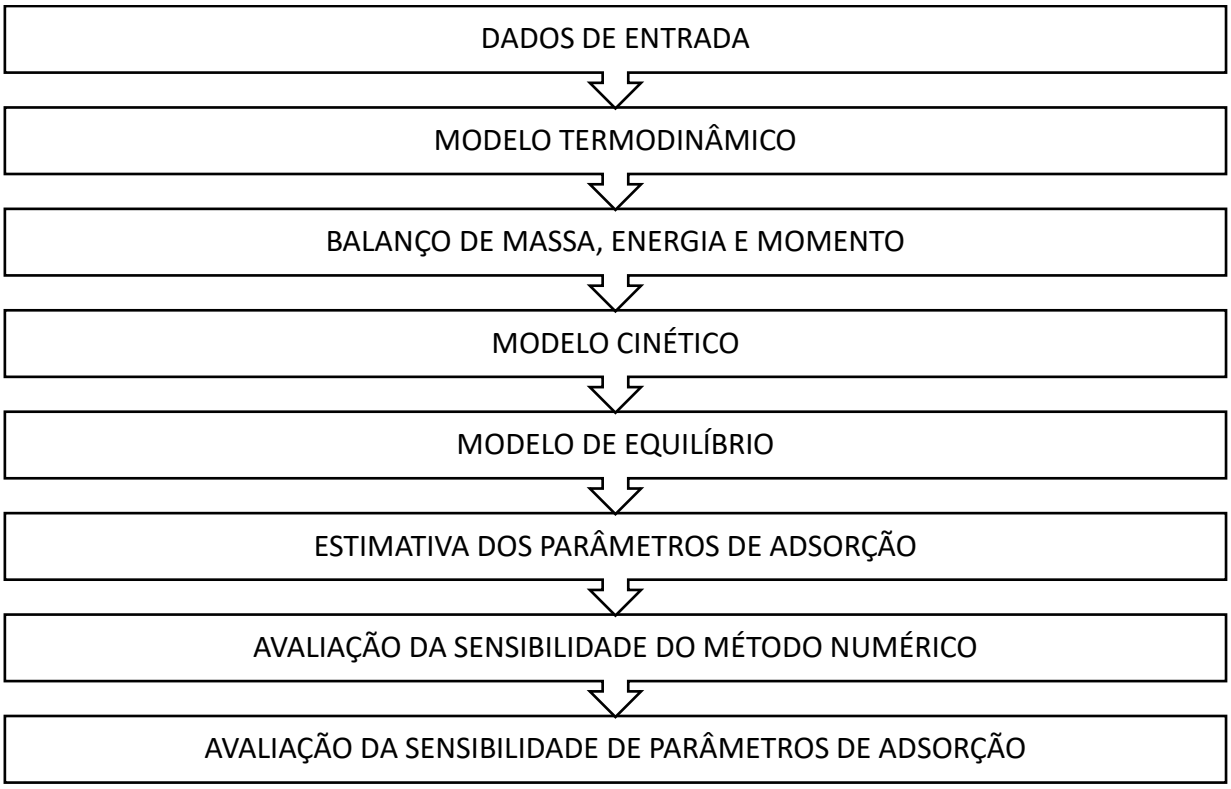

Figura 27 - Esquemático do modelo de adsorção

3.4.1. Dados de Entrada

Todo modelo necessita da entrada de dados para executar as simulações desejadas. Os dados de entrada do modelo são considerados as variáveis independentes do modelo de adsorção. Os dados de entrada para esse trabalho podem ser divididos da seguinte forma:

a) condições de processo:
   - composição;
   - pressão;
   - temperatura;
   - vazão;

b) parâmetros do vaso de adsorção:
   - altura do vaso;

- densidade leito do adsorvente;
- diâmetro do vaso;
- porosidade do leito adsorvente;

c) parâmetros do adsorvente:
- capacidade calorífica;
- densidade da partícula;
- porosidade da partícula;
- raio da partícula;
- raio do macroporo.

3.4.2. Premissas Adotadas

O modelo de adsorção em leito fixo proposto neste trabalho considerou as seguintes premissas:

a) gás não ideal;
b) variação de composição, pressão e temperatura apenas na direção axial;
c) inexistência de reação química;
d) vaso de adsorção vertical;
e) inexistência de fonte de calor interna;
f) sistema não isotérmico;
g) sistema adiabático;
h) coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido considerado constante;
i) condutividade térmica axial efetiva na fase gás considerado constante;
j) condução apenas na fase gás;
k) entalpia de adsorção constante.

3.4.3. Modelo Termodinâmico

Devido as altas pressões envolvidas nas simulações, a corrente de gás não se comporta como um gás ideal. Com isso, utilizou-se o modelo de Peng-Robinson, proposta originalmente por Peng, Robinson (1976), para predição das propriedades termodinâmicas dos componentes utilizados no modelo.

3.4.4. Balanço da Massa

O balanço de massa transiente por componente na fase gás em termos de volume de controle diferencial de uma coluna de adsorção, desprezando os gradientes radiais, é dado pela equação (3.9) (RUTHVEN, 1984; YANG, 1987; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{zi}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z}\left(v_g c_i\right) - \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)\rho_p\frac{\partial q_i}{\partial t} \tag{3.9}$$

em que c_i é a concentração do componente i na fase gás; q_i é a quantidade média do componente i na partícula adsorvente por massa de adsorvente; z é a coordenada axial do leito; t é o tempo; v_g é a velocidade superficial do gás; ρ_p é a densidade do adsorvente; ε_b é a porosidade do leito; D_{zi} é o coeficiente de dispersão axial de massa.

O termo à esquerda da igualdade da equação (3.9) representa o acúmulo na fase fluida, o primeiro termo à direita da igualdade da equação (3.9) é o termo de difusão que inclui a dispersão axial de massa, o segundo termo à direita da igualdade da equação (3.9) é o termo do fluxo convectivo e o terceiro à direita da igualdade da equação (3.9) é o termo fonte do processo de adsorção nas partículas adsorventes (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

A condição inicial e condições de contorno de Danckwert's para resolução da equação (3.9) são dadas nas equações (3.10), (3.11) e (3.12) (SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$t = 0 \quad c_i = 0 \;\; q_i = 0 \;\; (0 \le z \le L) \tag{3.10}$$

$$z = 0 \quad D_{zi}\frac{\partial c_i}{\partial z} = -v_g(c_{oi} - c_i) \tag{3.11}$$

$$z = L \quad \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \tag{3.12}$$

em que c_{oi} é a concentração do componente i no tempo t igual a zero; c_i é a concentração do componente i no tempo t maior que zero; L é a altura do leito adsorvente.

3.4.5. Balanço de Energia

Nos processos em escala industrial, em que a razão do comprimento pelo diâmetro da coluna não é muito grande, o calor perdido através da parede e o calor acumulado na parede são considerados desprezíveis em comparação com a variação de entalpia relacionada à adsorção, resultando em um processo com comportamento próximo do adiabático (LEE; YANG; AHN, 1999). Desta forma, considerou-se a transferência de calor apenas em dois sistemas: gás e sólido.

3.4.5.1. Balanço de Energia no Gás

O balanço de energia na fase gasosa, em termos de volume de controle diferencial de uma coluna de adsorção, desprezando os gradientes radiais, é dado pela equação (3.13) (RUTHVEN, 1984; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$K_z \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \rho_g C_{pg} \frac{\partial (v_g T_g)}{\partial z} + \rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} h_{g,s} a_s (T_g - T_s) = 0 \tag{3.13}$$

em que K_z é a dispersão axial efetiva de calor, também conhecida como condutividade térmica axial efetiva; T_g é a temperatura global do gás; C_{pg} é o calor específico do gás à pressão constante; $h_{g,s}$ é o coeficiente de transferência de calor entre o gás e o adsorvente; a_s é a razão entre a área superficial externa da partícula e o volume da partícula; T_s é a temperatura do sólido; D é o diâmetro interno da coluna de adsorção.

As condições de contorno para resolução da equação (2.10) são mostradas nas equações (3.14) e (3.15) (SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$z = 0 \qquad K_z \left.\frac{\partial T_g}{\partial z}\right|_{z=0} = -\rho_g C_{pg} u|_{z=0} \left(T_{g0} - T_g|_{z=0}\right) \tag{3.14}$$

$$z = L \qquad \left.\frac{\partial T_g}{\partial z}\right|_{z=L} = 0 \tag{3.15}$$

em que: T_{g0} é a temperatura do gás na alimentação.

3.4.5.2. Balanço de Energia no Sólido

O balanço de energia na fase sólida em termos de volume de controle diferencial de uma coluna de adsorção, desprezando os gradientes radiais, é dado pela equação (3.16) (DO, 1998; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$\rho_p C_{ps} \frac{dT_s}{dt} = h_{g,s} a_s \left(T_g - T_s\right) + \sum_{i=1}^{n_c} (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} \tag{3.16}$$

em que C_{ps} é a capacidade calorífica do adsorvente; ΔH_i é a entalpia de adsorção do componente i; n_c é o número de componentes.

A Tabela 6 apresenta a entalpia de adsorção para os componentes utilizados nesse trabalho.

Tabela 6 - Entalpia de adsorção

Componente	ΔH_i **(kJ/mol)**	**Fonte**
CH_4	-19,80	(JENSEN et al., 2012)
CO_2	-37,61	(WYNNYK et al., 2017)
H_2O	-54,96	(GORBACH; STEGMAIER; EIGENBERGER, 2004)

3.4.6. Balanço de Momento

Para o balanço de momento, foi escolhida a equação de Ergun, equação (3.17), em virtude deste modelo considerar os efeitos de perda de pressão viscosa e cinética e ser aplicável em regimes laminar ou turbulento (MACDONALD *et al*., 1979; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\left(\frac{1{,}50 \times 10^{-3}(1-\varepsilon_b)^2 \mu_g v_g}{\left(2R_p\psi\right)^2 {\varepsilon_b}^3} - \frac{1{,}75 \times 10^{-5} M \rho_g (1-\varepsilon_b){v_g}^2}{2R_p\psi{\varepsilon_b}^3}\right) \tag{3.17}$$

em que ψ é a esfericidade da partícula, que foi considerada igual a 1.

3.4.7. Modelos Cinéticos

Devido à dificuldade computacional no cálculo das resistências à transferência de massa por modelos difusivos, escolheu-se o modelo de taxa de adsorção LDF. Este modelo é representando pela equação (3.18) (RUTHVEN, 1984; YANG, 1987; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{mi}(q_i^* - q_i) \tag{3.18}$$

em que k_{mi} é o coeficiente global de transferência de massa do componente i.

3.4.8. Estimativa dos Parâmetros do Modelo de Adsorção

3.4.8.1. Difusividade Molecular Binária

A difusividade molecular, D_{1j} (m^2/s), também chamada de D_{12}, foi estimada pela equação (3.19), conforme Fuller, Ensley, Giddings (1969).

$$D_{12} = \frac{10^{-7}T^{1{,}75}\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{0{,}5}}{0{,}9869P\left((\sum V_1)^{\frac{1}{3}} + (\sum V_2)^{\frac{1}{3}}\right)^2} \tag{3.19}$$

em que M_1 (kg/kmol) é a massa molar do componente 1; M_2 (kg/kmol) é a massa molar do componente 2; P (bar) é a pressão; T (K) é a temperatura; V_1 (m^3) é o volume difusivo do componente 1; V_2 (m^3) é o volume difusivo do componente 2.

A Tabela 7 apresenta a soma do volume difusivo para os componentes utilizados nesse trabalho.

Tabela 7 - Volume difusivo

Componente	$\sum V_i$ (m^3)
CH_4	25,14
CO_2	26,7
H_2O	13,1

Fonte: adaptada de Fuller, Ensley, Giddings (1969).

3.4.8.2. Difusividade Molecular na Mistura

A difusividade molecular do componente na mistura, D_{mi} (m^2/s), foi estimada pela equação (3.20), conforme Ruthven (1984).

$$\frac{D_{m1}}{1-y_1} = \left(\sum_{J=2}^{n_c} \frac{y_i}{D_{1j}}\right)^{-1} \tag{3.20}$$

em que y_i é a fração molar do componente i; D_{1j} (m^2/s) é a difusividade molecular de um componente em um sistema gasoso binário.

3.4.8.3. Dispersão Axial de Massa

O coeficiente de dispersão axial de massa D_{zi} (m^2/s) foi considerado constante durante as simulações e estimado por componente pela equação (3.21), conforme Yang (1987).

$$\frac{\varepsilon_b D_{zi}}{D_{mi}} = 20 + 0{,}5\, Sc\, Re \tag{3.21}$$

em que D_{mi} (m^2/s) é a difusividade molecular do componente i na mistura; Re é o número de Reynolds, dado pela equação (3.22); Sc é o número de Schmidt, dado pela equação (3.23), segundo Yang (1987).

$$Re = \frac{2\, R_p M \rho_g v_g}{\mu_g} \tag{3.22}$$

$$Sc = \frac{\mu_g}{M \rho_g D_{mi}} \tag{3.23}$$

em que R_p (m) é o raio da partícula; M (kg/kmol) é a massa molar do gás; ρ_g (kmol/m^3) é a densidade molar do gás; μ_g (Ns/m^2) é a viscosidade do gás.

3.4.8.4. Dispersão Axial Efetiva de Calor

A dispersão axial efetiva de calor, K_z [MW/(m.K)], foi considerada constante durante as simulações e estimada através da equação (3.24), conforme Yang (1987).

$$\frac{K_z}{k_g} = 7 + 0{,}5\, Pr\, Re \tag{3.24}$$

em que k_g [MW/(m.K)] é a condutividade térmica da fase gás; Pr é o número de Prandtl, dado pela equação (3.25), de acordo com Yang (1987).

$$Pr = \frac{\mu_g C_{pg}}{k_g M} \tag{3.25}$$

3.4.8.5. Coeficiente de Transferência de Calor da Fase Gás para a Fase Sólida

O coeficiente de transferência de calor da fase gás para a fase sólida, $h_{g,s}$ [MW/(m^2.K)], foi considerado constante durante as simulações e estimado através da equação (3.26), segundo Wakao, Kaguei, Funazkri (1979).

$$Nu = \frac{2 h_{g,s}\, R_p}{k_g} = 2 + 1{,}1 P_r^{1/3} Re^{0{,}6} \tag{3.26}$$

em que Nu é o número de Nusselt.

3.4.8.6. Coeficiente de Transferência de Massa do Filme Externo

O coeficiente de transferência de massa do filme externo, k_{fi} (m/s), foi considerado constante durante as simulações e estimado através da equação (3.27), conforme Wakao, Funazkri (1978).

$$Sh = \frac{2k_{fi}R_p}{D_{mi}} = 2 + 1{,}1Sc^{1/3}Re^{0{,}6} \tag{3.27}$$

em que Sh é o número de Sherwood.

3.4.8.7. Coeficiente de Transferência de Massa Efetivo no Macroporo

O coeficiente de transferência de massa efetivo no macroporo, D_{pi} (m^2/s), foi considerado constante durante as simulações e estimado através da equação de Bosanquet, equação (3.28), conforme Yang (1987).

$$\frac{1}{D_{pi}} = \tau\left(\frac{1}{D_{ki}} + \frac{1}{D_{mi}}\right) \tag{3.28}$$

em que τ é o fator de turtuosidade, considerado neste trabalho igual a 4, segundo Ahn et al. (2004); D_{ki} (m^2/s) é a difusão de Knudsen do componente i, calculado pela equação (3.29) (RUTHVEN, 1984; YANG, 1987).

$$D_{ki} = 97r_p\sqrt{\frac{T}{M_i}} \tag{3.29}$$

em que r_p (m) é o raio médio do poro.

3.4.8.8. Coeficiente Global de Transferência de Massa

O coeficiente global de transferência de massa, k_{mi} (1/s), foi considerado constante durante as simulações e determinado pela equação (3.30), levando-se em conta a resistência no filme externo, primeiro termo a direita da igualdade, e a resistência no macroporo, segundo termo a direita da igualdade (SIMO *et al.*, 2009).

$$\frac{1}{k_{mi}} = \frac{R_p}{3k_{fi}}\left(\frac{q_o^* \rho_p}{c_o}\right) + \frac{{R_p}^2}{15\epsilon_p D_{pi}}\left(\frac{q_o^* \rho_p}{c_o}\right) \tag{3.30}$$

em que ε_p é a porosidade da partícula adsorvente; q_o^* (kmol/kg) é o valor de q_o no equilíbrio com a concentração c_0 (kmol/m^3) na temperatura do gás de alimentação.

As considerações de resistência no filme externo e no macroporo foram também abordadas nos trabalhos de Tavan *et al*. (2019) e Aleghafouri, Davoudi (2018).

3.4.9. Avaliação da Sensibilidade do Método Numérico

A escolha do método numérico é de grande importância na modelagem matemática de processo. O Aspen Adsorption® utiliza um conjunto de equações diferenciais parciais, equações diferenciais ordinárias e equações algébricas, junto com condições iniciais e de contorno apropriadas para descrever o processo de adsorção (WOOD; LIU; YU, 2018).

Quando a fenomenologia envolvida requer o uso de equações diferenciais (balanços de massa e de energia) não lineares (sem solução analítica), normalmente é exigido o uso de técnicas numéricas (discretização) para se obter a solução do problema. Caso o problema, que neste caso é distribuído (variações de concentração e de temperatura ao longo dos volumes de controle) envolva uma mistura de n componentes, o modelo numérico envolveria a solução de pelo menos (3n+ 1) equações diferenciais parciais acopladas: n equações de balanço de massa; 1 equação de balanço de energia; n equações de taxa de transferência de massa; e n isotermas de equilíbrio (YANG, 1987).

A escolha do método de discretização depende principalmente do tipo de processo que se deseja obter e do nível de precisão, estabilidade e velocidade que estão sendo propostos. Cada método numérico se difere em (ASPEN, 2019):

a) estabilidade;
b) método de aproximação das derivadas espaciais;
c) número de pontos;
d) precisão;
e) tempo de simulação.

A Figura 28 apresenta um esquemático da discretização para um vaso de adsorção. Apesar do problema ser apresentado em coordenadas cilíndricas, considerou-se apenas a direção axial, eixo z. Com isso, o vaso de comprimento L é dividido em N nós de comprimento dL.

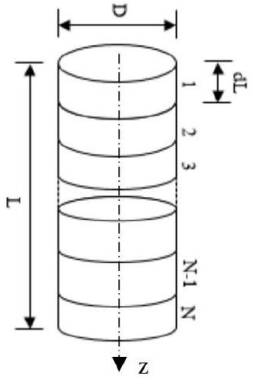

Figura 28 - Esquema de discretização de um vaso de adsorção
Fonte: adaptada de Vasconcellos (2020).

Para processos cíclicos com variáveis nas condições de contorno e iniciais, é mais conveniente utilizar o método de diferenças finitas (YANG, 1987).

O conjunto de equações foram resolvidas simultaneamente pelo método discretização de diferenças finitas para trás (UDS1 - *upwind differencing scheme* 1). As equações parciais foram convertidas em equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo e as equações foram então resolvidas pelo método implícito de Euler.

O método UDS1 utiliza para o termo de primeira ordem a equação (3.31) e para o termo de segunda ordem a equação (3.32), é uma opção preferida pelas seguintes razões (ASPEN, 2019):

a) menor tempo de simulação;
b) não oscilatório e estável;
c) precisão razoável.

$$\frac{\partial \Gamma_k}{\partial z} = \frac{\Gamma_k - \Gamma_{k-1}}{\Delta z} \tag{3.31}$$

$$\frac{\partial^2 \Gamma_k}{\partial z^2} = \frac{\Gamma_{k+1} - 2\Gamma_k - \Gamma_{k-1}}{\Delta z^2} \tag{3.32}$$

em que Γ representa qualquer grandeza dentro da derivada, como concentração e temperatura e k representa o passo na simulação.

Com o intuito de verificar o impacto da discretização nos dados simulados, avaliou-se a quantidade de nós ideais para realizar a discretização do modelo proposto. Os resultados foram comparados através da variação percentual calculada pela equação (3.33).

$$D_{discretização}\,(\%) = \frac{t_{b,sim,x} - t_{b,sim,y}}{t_{b,sim,y}} * 100 \tag{3.33}$$

em que $t_{b,sim,x}$ é o tempo de *breakthrough* simulado com x nós; $t_{b,sim,y}$ é o tempo de *breakthrough* simulado com y nós; $D_{discretização}\,(\%)$ é a variação percentual da discretização ou desvio percentual da discretização do modelo comparando diferentes quantidades de nós discretizados.

3.4.10. Avaliação da Sensibilidade da Dispersão Axial de Massa

Verificou-se o efeito da dispersão axial de massa na predição dos dados do modelo tanto nas simulações para validação do modelo com os dados experimentais da literatura, quanto nas simulações para validação do modelo com os dados de planta.

O efeito da dispersão axial de massa foi analisado comparando a variação percentual da predição dos dados do modelo, considerando ou não a existência de dispersão axial de massa, através da equação (3.34).

$$D_{dispersão}(\%) = \frac{t_{b,sim,com\ dispersão} - t_{b,sim,sem\ dispersão}}{t_{b,sim,sem\ dispersão}} * 100 \tag{3.34}$$

em que $t_{b,sim,com\ dispersão}$ é o tempo de *breakthrough* simulado considerando a dispersão axial de massa; $t_{b,sim,sem\ dispersão}$ é o tempo de *breakthrough* simulado desconsiderando a dispersão axial de massa; $D_{dispersão}\,(\%)$ é a variação percentual da dispersão ou desvio percentual da dispersão do modelo considerando ou não a dispersão axial de massa.

3.4.11. Avaliação da Sensibilidade do Coeficiente Global de Transferência de Massa

O coeficiente global de transferência de massa, k_{mi}, foi inicialmente estimado através da equação (3.30). Posteriormente, variou-se o valor de k_{mi} e verificou-se seu efeito na curva de *breakthrough* e, também, o seu efeito na predição do tempo de *breakthrough*.

O efeito do coeficiente global de transferência de massa foi analisado comparando a variação percentual da predição dos dados do modelo com o k_{mi} calculado pela equação (3.30), através da equação (3.35).

$$D_{CoefMassa}(\%) = \frac{t_{b,sim,coefmassaX} - t_{b,sim,coefmassaY}}{t_{b,sim,coefmassaY}} * 100 \qquad (3.35)$$

em que $t_{b,sim,coefmassaX}$ é o tempo de *breakthrough* simulado com variação do coeficiente global de transferência de massa; $t_{b,sim,coefmassaY}$ é o tempo de *breakthrough* simulado com o coeficiente global de transferência de massa calculado pela equação (3.30); $D_{CoefMassa}$ $(\%)$ é a variação percentual do coeficiente global de transferência de massa ou o desvio percentual do coeficiente global de transferência de massa do modelo comparando a sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa.

3.5. VALIDAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA

A Figura 29 apresenta a sequência das atividades para a validação do modelo de adsorção com os dados experimentais da literatura.

Os dados de entrada do modelo de adsorção foram as condições de processo (composição, pressão, temperatura, vazão), os parâmetros do vaso de adsorção (altura do vaso, densidade leito do adsorvente, diâmetro do vaso, porosidade do leito adsorvente) e os parâmetros do adsorvente (capacidade calorífica, densidade da partícula, porosidade da partícula, raio da partícula, raio do macroporo).

Os parâmetros de adsorção estimados a partir das equações da literatura foram os parâmetros citados no item 3.4.8.

Figura 29 - Fluxo da validação do modelo de adsorção com dados experimentais da literatura

Para validação do modelo de adsorção proposto neste trabalho com os dados experimentais disponíveis na literatura foi realizado inicialmente uma avaliação de sensibilidade do método numérico para determinação da quantidade de nós discretizados durante as simulações dinâmicas. Posteriormente, avaliou-se a sensibilidade da existência ou não da dispersão axial de massa na predição do tempo de *breakthrough* simulado. Após isso, avaliou-se a sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa na predição do tempo de *breakthrough* simulado e no formato da curva de *breakthrough*. Por último, avaliou-se o desvio entre o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo proposto e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais da literatura.

3.5.1. Dados Experimentais da Literatura

Para a validação do modelo proposto nesta dissertação foram utilizados os dados experimentais levantados por Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004).

A Tabela 8 apresenta as especificações da coluna de adsorção e a Tabela 9 apresenta os dados de composição, de pressão e de temperatura dos quatro casos utilizados nos experimentos de *breakthrough* realizados por Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004).

Tabela 8 - Especificações da coluna de adsorção dos experimentos de *breakthrough* realizados por Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004)

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade
Altura do vaso	L	0,797	m
Diâmetro interno do vaso	D	0,01	m
Raio da partícula adsorvente	R_p	0,50	mm
Porosidade do leito	ε_b	0,40	
Porosidade da partícula	ε_p	0,38	
Raio médio do poro	r_p	0,1086	µm
Capacidade calorífica do adsorvente	C_{ps}	920	J/(kg.K)
Calor de adsorção da água	ΔH	-54,96	MJ/kmol
Densidade global do leito	ρ_b	736,5	kg/m^3

Tabela 9 – Condições experimentais dos experimentos de *breakthrough* realizados por Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004).

Caso	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Vazão Volumétrica (10^{-3} Nm^3/min)	Concentração de Água (ppm$_v$)
A	5	30	1,84	4594
B	2	30	2,00	4410
C	2	50	2,00	4603
D	2	80	1,98	4531

Fonte: adaptada de Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004).

3.5.2. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura

A avaliação do modelo de adsorção com os dados experimentais foi realizada determinando o desvio entre o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo de adsorção e o tempo de *breakthrough* informado em Gorbach, Stegmaier, Eigenberger

(2004), ou seja, comparando-se o tempo de *breakthrough* simulado com o tempo de *breakthrough* experimental, através da equação (3.36) e da equação (3.37).

$$DA_{mod,exp}\ (segundos) = t_{b,sim} - t_{b,exp} \tag{3.36}$$

$$D_{mod,exp}\ (\%) = \frac{t_{b,sim} - t_{b,exp}}{t_{b,exp}} * 100 \tag{3.37}$$

em que $t_{b,sim}$ é o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo de adsorção; $t_{b,exp}$ é o tempo de *breakthrough* experimental; $DA_{mod,exp}$ é o desvio absoluto do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais; $D_{mod,exp}$ é desvio percentual do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais.

Para a determinação do tempo de *breakthrough* dos dados preditos pelo modelo, considerou-se que ele ocorre quando a quantidade de água na corrente de saída atinge a fração de 0,0001 % molar, ou seja, 1 ppm_v.

Posterior a verificação do desvio do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo com o tempo de *breakthrough* experimental, ajustou-se o coeficiente global de transferência de massa, k_{mi}, com o intuito de reproduzir de forma satisfatória a curva de *breakthrough* experimental. O ajuste foi feito com auxílio da ferramenta *Estimation* do Aspen Adsorption®, que utiliza um algoritmo adaptativo de mínimos quadrados não lineares chamado de NL2SOL. O NL2SOL é uma variação do método de Newton em que parte da matriz hessiana é calculada exatamente e parte é aproximada por um método de atualização secante (quase-Newton).

3.6. VALIDAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR DE DADOS DA PLANTA

A Figura 30 apresenta a sequência das atividades para a validação do modelo com os dados de planta.

O tratamento de dados foi realizado nos dados de condições de processo (pressão, temperatura, vazão) com o intuito de retirada de *outliers* dessas variáveis.

Os dados de entrada do modelo de adsorção foram as condições de processo (composição em base seca, pressão, temperatura, vazão), os parâmetros do vaso de

adsorção (altura do vaso, densidade leito do adsorvente, diâmetro do vaso, porosidade do leito adsorvente) e os parâmetros do adsorvente (capacidade calorífica, densidade da partícula, porosidade da partícula, raio da partícula, raio do macroporo). Devido ao fato de a composição da planta ser dada em base seca, necessitou-se realizar a determinação da quantidade de água saturada no gás.

Os parâmetros de adsorção estimados a partir das equações da literatura foram os parâmetros citados no item 3.4.8.

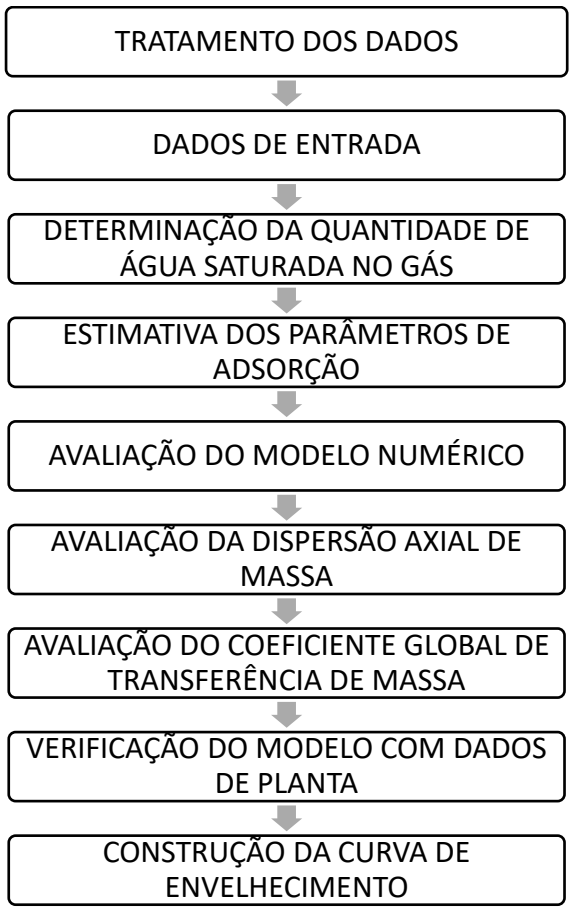

Figura 30 - Fluxo da validação do modelo com dados da planta

Para validação do modelo de adsorção proposto neste trabalho com os dados de planta foi realizado primeiramente uma avaliação do método numérico. Posteriormente, realizou-se uma avaliação da dispersão axial de massa na predição do tempo de *breakthrough* simulado. Na sequência, avaliou-se o coeficiente global de transferência de massa na predição do tempo de *breakthrough* simulado. Depois, avaliou-se o desvio entre o tempo de *breakthrough* predito do pelo modelo de adsorção e o tempo de *breakthrough* encontrado nos dados da planta. Por último,

realizou-se a construção da curva de envelhecimento dos matérias adsorventes da planta analisada.

3.6.1. Dados da Planta

A unidade de desidratação da unidade de produção analisada é composta por três vasos preenchidos com peneira molecular e sílica gel. Para a validação do modelo, utilizou-se dados de dois vasos de adsorção, chamados nesse trabalho de vaso A e vaso B, que estão instalados nessa unidade de desidratação que opera no pré-sal brasileiro.

Os referidos vasos possuem as mesmas dimensões físicas e configurações idênticas quanto à disposição dos internos adsorventes. Cada vaso possui duas camadas de peneiras moleculares de diferentes diâmetros e uma camada de sílica gel, que funciona como leito de guarda. A massa da camada de sílica gel é bastante inferior a massa das camadas de peneiras moleculares. Desta forma, com o intuito de facilitar a modelagem matemática, considerou-se apenas a existência das camadas de peneiras moleculares. A Figura 31 apresenta um esquemático dos vasos de adsorção avaliados neste trabalho. O fluxo de gás de cima para baixo ocorre na etapa de adsorção.

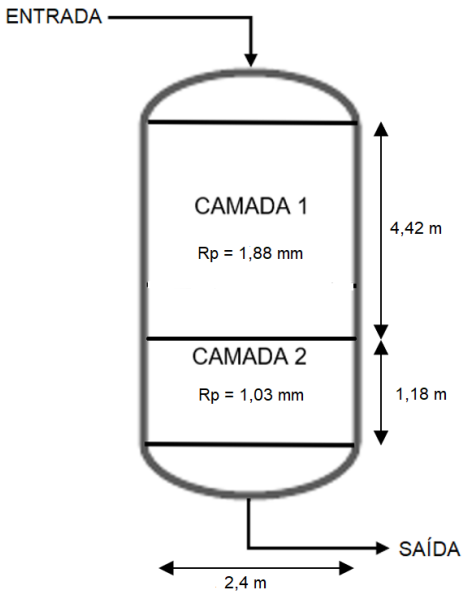

Figura 31 – Esquemático do vaso de adsorção avaliado neste trabalho

Os dados dos leitos adsorventes das camadas que compõem o vaso de adsorção são mostrados na Tabela 10 e na Tabela 11.

Tabela 10 - Dados do leito adsorvente da camada 1

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade	Fonte
Diâmetro do vaso	D	2,4	m	-
Altura	L	4,42	m	-
Raio da partícula	R_p	1,88	mm	-
Densidade do leito	ρ_b	750	kg/m³	-
Porosidade do leito	ε_b	0,39		(BENYAHIA; O'NEILL, 2005)
Porosidade da partícula	ε_p	0,34		(AHN *et al.*, 2004)
Raio -médio do poro	r_p	0,157	µm	(SEABRA *et al.*, 2019)
Capacidade Calorífica da partícula	C_{ps}	840	J/(kg.K)	(AHN *et al.*, 2004)
Densidade da partícula	ρ_p	1091	kg/m³	(SEABRA *et al.*, 2019)

Tabela 11 - Dados do leito adsorvente da camada 2

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidade	Fonte
Diâmetro da coluna	D	2,4	m	-
Altura	L	1,18	m	-
Raio da partícula da camada 2	R_p	1,03	mm	-
Densidade do leito 2	ρ_b	750	kg/m³	-
Porosidade do leito	ε_b	0,39		(BENYAHIA; O'NEILL, 2005)
Porosidade da partícula	ε_p	0,34		(AHN *et al.*, 2004)
Raio médio do poro	r_p	0,181	µm	(SEABRA *et al.*, 2019)
Capacidade Calorífica da partícula	C_{ps}	840	J/(kg.K)	(AHN *et al.*, 2004)
Densidade da partícula	ρ_p	1109	kg/m³	(SEABRA *et al.*, 2019)

O modelo de adsorção foi validado através da análise de oito casos operacionais retirados da operação da unidade industrial analisada, conforme mostrados na Tabela 12.

Considerou-se, na avaliação dos dados da planta de desidratação, que o tempo de *breakthrough* real ocorre quando a concentração de água na corrente de gás seco alcança 1 ppm_v.

Tabela 12 - Casos operacionais avaliados

Caso	Vaso	Tempo de *breakthrough real* (segundos)	Número de Ciclo
1	A	45050	20
2	A	46550	30
3	A	92100	40
4	A	34550	75
5	B	39650	55
6	B	41150	65
7	B	61400	105
8	B	50100	125

O tempo de *breakthrough* real apresentados na Tabela 12 representa o tempo de *breakthrough* encontrado na operação do referido vaso na planta, levando em consideração as condições operacionais (composição, pressão, temperatura e vazão volumétrica) do momento que o dado foi coletado da unidade. Da mesma forma, o número de ciclo representa a quantidade de ciclo que o referido vaso de adsorção tinha sido submetido até o momento que dado foi coletado da planta.

As condições operacionais (pressão, temperatura e vazão volumétrica) precisaram passar por uma metodologia de tratamento de dados, conforme explicado no item 3.6.2.

Os casos operacionais avaliados neste trabalho ocorreram em uma plataforma de produção que produz gás natural com porcentagem molar, em base seca, de aproximadamente 65% de CH_4, 20% de CO_2 e 15% distribuídos entre outros hidrocarbonetos, N_2, H_2S e H_2O. No entanto, de forma a facilitar a modelagem matemática, considerou-se neste trabalho a composição de gás natural, em base seca, de 80% molar de CH_4 e 20% molar de CO_2. O agrupamento do teor dos demais hidrocarbonetos no metano é uma aproximação razoável, pois os hidrocarbonetos mais pesados possuem tamanho de molécula maior que o tamanho do poro da peneira molecular 4A, logo, não são adsorvidos em quantidades razoáveis.

3.6.2. Tratamento dos dados

Para um conjunto de dados, podem existir observações que não representam a distribuição do restante dos dados, isto é, que se destacam no conjunto de dados e

que podem prejudicar a modelagem estatística dos dados da amostra e consequentemente, a análise do comportamento dos dados (GIROLDO, 2008). Essas observações atípicas são chamadas de *outliers* ou dados anômalos.

Segundo Barnett, Lewis (1994), *outlier* é uma observação que parece ser inconsistente, quando comparada ao restante do conjunto de dados.

Esses dados anômalos podem ser causados por falhas de instrumentos, procedimentos de medidas, modo de aquisição dos dados etc.

Existem os *outliers* univariados, quando se analisa apenas uma variável do conjunto de dados, e os outliers multivariados, quando se analisa concomitantemente várias variáveis do conjunto de dados.

Neste trabalho, os dados tratados são compostos de três variáveis (pressão, temperatura e vazão volumétrica).

Inicialmente, foram retirados os *outliers* de forma individual de cada variável através do método de detecção de *outliers* univariados, chamado de seis sigma (6σ). Consideram-se como *outliers* univariados as observações que se desviassem da média em três desvios-padrões, conforme mostrado na equação (3.38).

$$\begin{aligned} &Outlier\ monovariáriel < \overline{x_p} - 3 * s_p\ ou \\ &Outlier\ monovariáriel > \overline{x_p} + 3 * s_p \end{aligned} \tag{3.38}$$

em que $\overline{x_p}$ é a média da variável p; s_p é o desvio padrão da variável p, em que p representa o número de variáveis e n o número de observações.

Posteriormente, foram retirados os *outliers* multivariados através da técnica de detecção de *outliers* multivariados, chamada de distância de Mahalanobis, conforme equação (3.39). Consideram-se como *outliers* multivariados as observações em que MD_{ip} fosse maior que o valor da variável qui-quadrada do conjunto de dados.

$$MD_{ip} = \sqrt{\left(x_{ip} - \overline{x_p}\right)^T S_x^{-1}\left(x_{ip} - \overline{x_p}\right)} \tag{3.39}$$

em que x_{ip} é a observação i da variável p; S_x é a inversa da matriz de covariância das variáveis independentes na amostra.

As variáveis de processo que tiveram dados tratados foram: pressão, temperatura; vazão volumétrica. Após o tratamento dos dados, considerou-se a média do conjunto de dados de cada variável tratada como valor de entrada das simulações.

O tratamento dos dados foi realizado através da linguagem de programação R®, que é uma linguagem de programação interpretada em um ambiente computacional voltado à análise estatística.

3.6.3. Determinação da Quantidade de Água no Gás Natural

Conforme informado no item 3.6.1, a composição do gás natural obtido da planta é dada em base seca, ou seja, não é informado o teor de água presente no gás natural, necessitando assim que seja determinada a quantidade de água saturada no gás natural.

A quantidade de água presente no gás depende da pressão, da temperatura e da composição do gás. Os métodos atuais de cálculo da quantidade água saturada no gás incluem o uso de (CAMPBELL, 2014):

a) pressão parcial e relações de fugacidade parcial;
b) gráficos empíricos da quantidade de água *versus* pressão e temperatura;
c) correções dos gráficos empíricos para a presença de contaminantes como H_2S, CO_2 e N_2;
d) equações de estado.

O modelo termodinâmico de Peng-Robinson, proposto originalmente por Peng, Robinson (1976), foi utilizado para o cálculo da quantidade de água saturada no gás natural. O cálculo foi executado pelo *software* Aspen HYSYS®, versão 11.

3.6.4. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta

O processo de adsorção industrial funciona em ciclos de adsorção (temperaturas da ordem de 30 °C) e regeneração (temperaturas da ordem de 250 °C). Devido a essas variações térmicas e problemas operacionais, o material adsorvente tende a perder eficiência à medida que o número de ciclos executados aumenta. Com isso, para que um modelo de adsorção represente de forma adequada os dados de uma planta industrial, faz-se necessário que o tempo de ruptura predito pelo modelo

seja ajustado pelo número de ciclos de operação, a partir de um fator de envelhecimento.

Desta forma, o tempo de *breakthrough* simulado foi ajustado por um fator de envelhecimento, conforme equação (3.40).

$$t_{b,ajust} = F_{e,empirico} * t_{b,sim} \tag{3.40}$$

em que $t_{b,ajust}$ é o tempo de *breakthrough* ajustado; $F_{e,empirico}$ é o fator de envelhecimento empírico do material adsorvente.

O fator de envelhecimento empírico foi obtido utilizando a Figura 23 e considerando os casos avaliados como se o material adsorvente estivesse no estado "bom" de degradação.

Posteriormente, a avaliação do modelo com os dados da planta foi realizada através da determinação do desvio entre o tempo de *breakthrough* ajustado e o tempo de *breakthrough* apresentado pela planta, através da equação (3.41) e da equação (3.42).

$$DA_{mod,real}(segudos) = t_{b,ajust} - t_{b,real} \tag{3.41}$$

$$D_{mod,real}(\%) = \frac{t_{b,ajust} - t_{b,real}}{t_{b,real}} \tag{3.42}$$

em que $t_{b,real}$ é o tempo de *breakthrough* dos dados da planta; $DA_{mod,real}$ é o desvio absoluto do tempo de *breakthrough* ajustado e o tempo de *breakthrough* dos dados da planta; $D_{mod,real}$ é o desvio percentual do tempo de *breakthrough* ajustado e o tempo de *breakthrough* dos dados da planta.

3.6.5. Construção da Curva de Envelhecimento do Material Adsorvente

A construção da curva de envelhecimento do leito adsorvente é muito importante, pois a partir dela tem-se uma previsão de quanto tempo o material adsorvente poderá operar sem afetar o processo a jusante. Essa previsão é fundamental para que se possa programar a data da troca de inventário do leito adsorvente.

Além disso, é importante também que uma unidade operacional acompanhe a curva de envelhecimento do material adsorvente, com o intuito de verificar se a queda de performance do material está condizente com o número de ciclos de operação.

A construção da curva de envelhecimento se deu com a determinação do fator de envelhecimento efetivo, conforme equação (3.43).

$$F_{e,efetivo} = \frac{t_{b,real}}{t_{b,sim}} \tag{3.43}$$

em que $F_{e,efetivo}$ é o fator de envelhecimento efetivo do material adsorvente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AJUSTE DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.1.1. Isoterma de Adsorção da H_2O

A Tabela 13 apresenta os cálculos estatísticos realizados para comparação entre os dados preditos pelos diversos modelos e os dados experimentais de adsorção de H_2O em peneira molecular 4A de Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004).

Tabela 13 – Comparação entre os modelos de isoterma para a H_2O

Isoterma	SQE (10^{-5} (kmol/kg)^2)	R^2	DRMP (%)	EQM (10^{-7} (kmol/kg)^2)
Langmuir	4,48	0,955	32,2	5,21
Freundlich	4,28	0,957	18,4	4,98
Langmuir-Freundlich	1,07	0,989	14,3	1,24
Langmuir com 2 sítios	0,163	0,998	3,89	0,190

Verifica-se na Tabela 13 que o modelo Langmuir com 2 sítios foi o que melhor ajustou os dados experimentais de adsorção de H_2O. Esse modelo apresentou o maior R^2, menor SQE, menor DRMP e menor EQM.

A Figura 32 apresenta os perfis preditos pelos diversos modelos (comparados com os dados experimentais) na temperatura de 25 ºC, corroborando os resultados apresentados na Tabela 13.

A isoterma de dois sítios de adsorção de Langmuir ajustou melhor os dados de adsorção de água, possivelmente devido ao fato de a adsorção de água em peneiras moleculares do tipo 4A exibir um comportamento de “bifurcação”, que consiste na forma diferente de ocupação dos sítios de adsorção de menor e de maior energia potencial, conforme observado em Jury, Horng (1973) e Loughlin (2009).

A Figura 33 mostra uma comparação entre os dados experimentais de adsorção de H_2O em peneira molecular 4A de Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004) e os dados preditos pelo modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção em diversas temperaturas. Percebe-se, visualmente, que o modelo de isoterma de

Langmuir com 2 sítios de adsorção ajusta de forma satisfatória os dados experimentais.

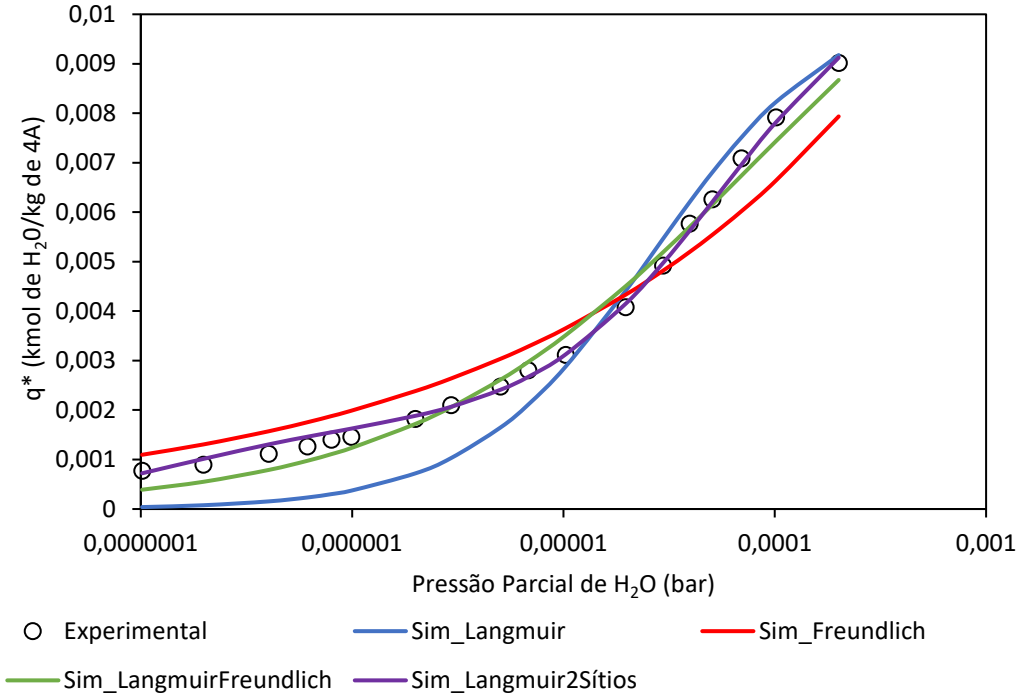

Figura 32 - Comparação entre os modelos de isoterma com os dados experimentais de adsorção de H_2O a 25 °C

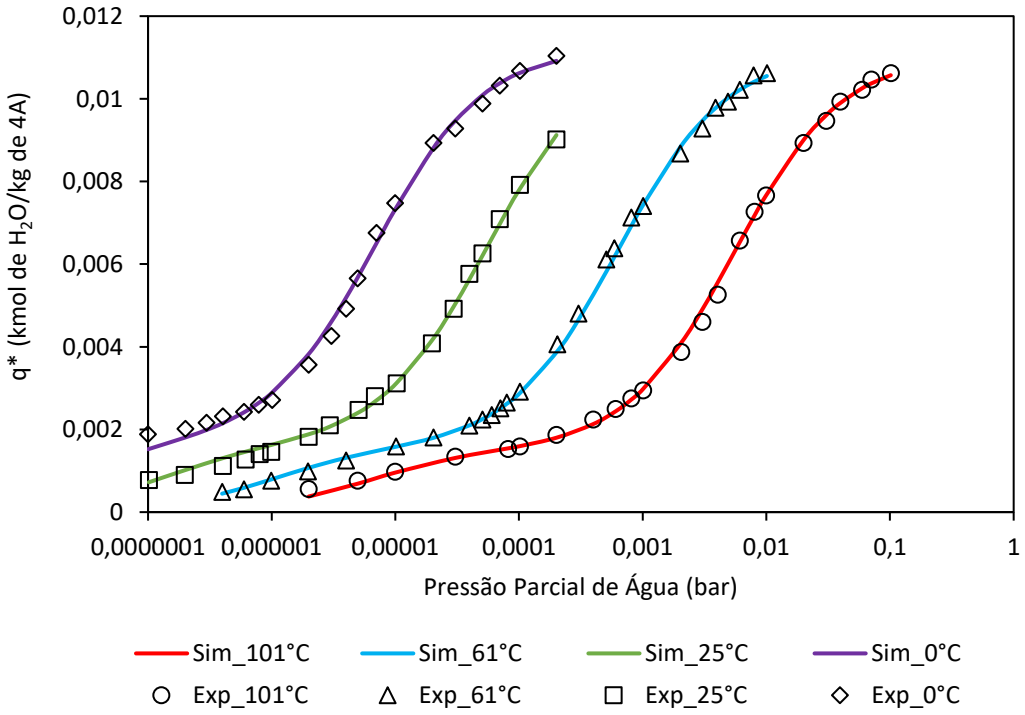

Figura 33 - Isoterma da H_2O ajustada por Langmuir com 2 sítios

Desta forma, escolheu-se a isoterma de Langmuir com 2 sítios de adsorção como modelo de equilíbrio para ser utilizado nas simulações dinâmicas. Os parâmetros ajustados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com 2 sítios para a H_2O

Parâmetro	Valores	Unidades
IP_1	2,577	10^{-8} kmol/(kg.bar)
IP_2	6745	K
IP_3	2,658	10^{-6} /bar
IP_4	6750	K
IP_5	6,121	10^{-5} kmol/(kg.bar)
IP_6	5695	K
IP_7	5,923	10^{-2} 1/bar
IP_8	5553	K

4.1.2. Isoterma de Adsorção do CO_2

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos na comparação entre os dados experimentais de adsorção de CO_2 em peneiras molecular do tipo 4A de Wynnyk *et al*. (2017) e os resultados do ajuste pelos diversos modelos analisados.

Tabela 15 - Comparação entre os modelos de isoterma para o CO_2

Isoterma	SQE (10^{-6} (kmol/kg)^2)	R^2	DRMP (%)	EQM (10^{-8} (kmol/kg)^2)
Langmuir	6,97	0,800	6,16	8,02
Freundlich	0,81	0,977	1,39	0,929
Langmuir-Freundlich	0,52	0,985	1,13	0,598
Langmuir com 2 sítios	0,31	0,991	1,03	0,356

Percebe-se, pela Tabela 15, que a isoterma Langmuir de 2 sítios de adsorção foi a que melhor ajustou os dados de adsorção de CO_2, pois esse modelo apresentou o maior R^2, menor SQE, menor DRMP, menor EQM. O melhor desempenho da isoterma de Langmuir de 2 sítios em relação às outras isotermas avaliadas pode ser observado na Figura 34.

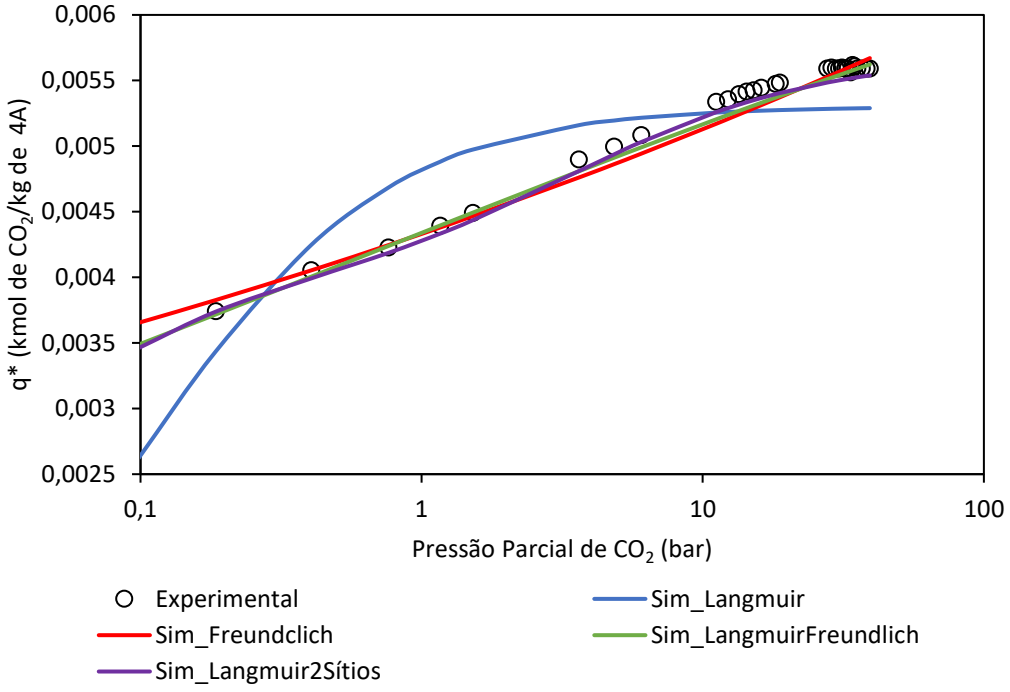

Figura 34 - Comparação entre os modelos de isoterma com os dados experimentais de adsorção de CO_2 a 25 °C

Os dados experimentais de adsorção de CO_2 em peneiras moleculares também foram ajustados por Pérez, Armenta (2010) através do modelo de adsorção de Langmuir de 2 sítios de adsorção.

A Figura 35 mostra uma comparação entre os dados experimentais de adsorção de CO_2 em peneira molecular do tipo 4A de Wynnyk *et al.* (2017) e os dados preditos pelo modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção em diferentes temperaturas. Novamente, percebe-se que o modelo de isoterma de Langmuir com 2 sítios de adsorção ajustou de forma satisfatória os dados experimentais.

Os parâmetros ajustados da isoterma de Langmuir com 2 sítios de adsorção para o CO_2 são mostrados na Tabela 16.

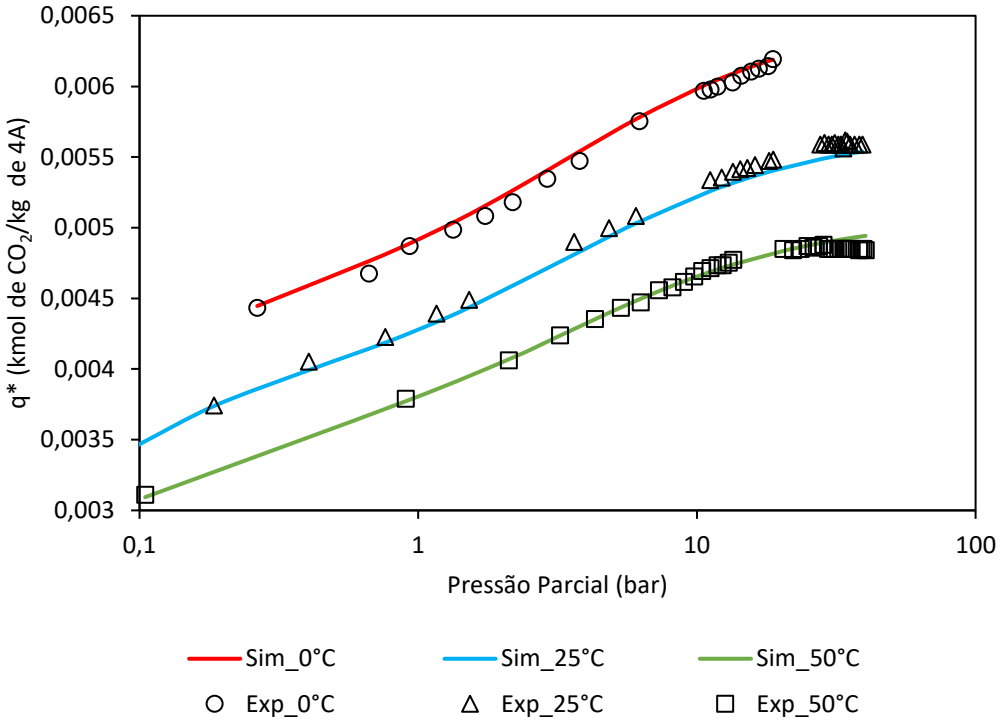

Figura 35 - Isoterma de CO_2 ajustada por Langmuir com 2 sítios

Tabela 16 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com 2 sítios para o CO_2

Parâmetro	Valores	Unidades
IP_1	1,207	10^{-4} kmol/(kg.bar)
IP_2	406,364	K
IP_3	0,275	1/bar
IP_4	0	K
IP_5	3,579	10^{-2} kmol/(kg.bar)
IP_6	562,917	K
IP_7	43,570	1/bar
IP_8	107,742	K

4.1.3. Isoterma de Adsorção do CH_4

A Tabela 17 apresenta os resultados da comparação entre a predição dos modelos e os dados experimentais de adsorção de CH_4 em peneira molecular do tipo 4A de Jensen *et al.* (2012).

Tabela 17 - Comparação entre os modelos de isoterma para o CH_4

Isoterma	SQE (10^{-9} (kmol/kg)^2)	R^2	DRMP (%)	EQM (10^{-11} (kmol/kg)^2)
Langmuir	9,49	0,999	2,14	5,28
Freundlich II	106	0,990	19,7	165
Langmuir-Freundlich	4,28	0,999	2,17	5,46
Langmuir com 2 sítios	7,01	0,999	1,85	3,78

Percebe-se, na Tabela 17, que a isoterma Langmuir com 2 sítios foi a que melhor ajustou os dados de adsorção de CH_4, apresentando o maior R^2, menor SQE, menor DRMP, menor EQM. Observando a Figura 36, não se percebe diferença visual entre os dados preditos pelo modelo de Langmuir-Freundlich e o modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção.

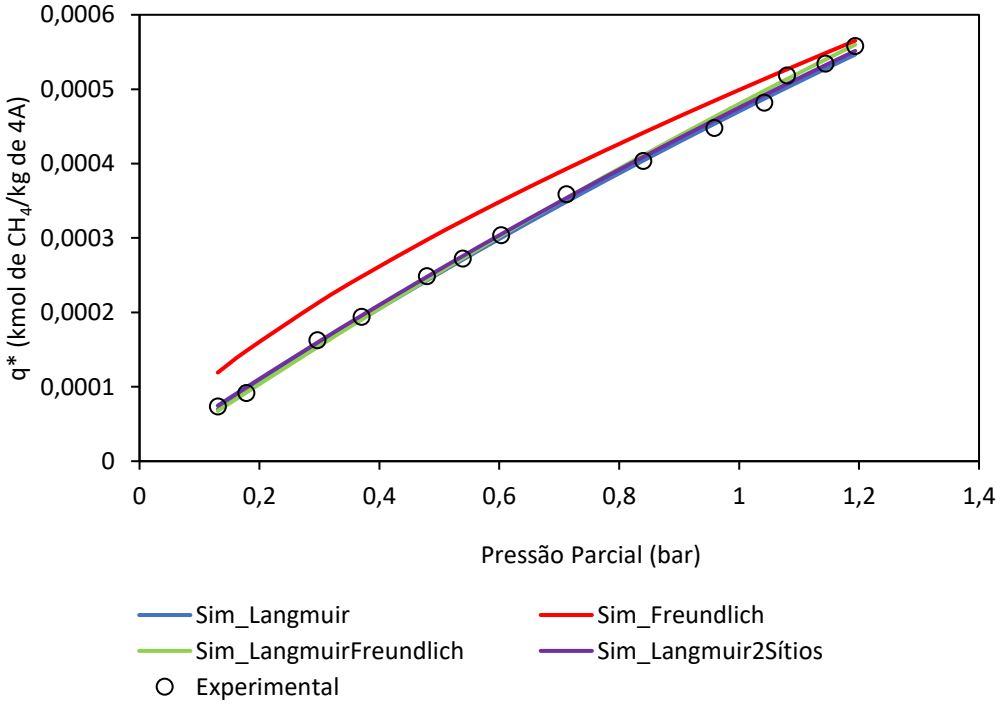

Figura 36 - Comparação entre os modelos de isoterma com os dados experimentais de adsorção de CH_4 a 29 °C

A Figura 37 mostra uma comparação entre os dados experimentais de adsorção de CH_4 em peneira molecular 4A de Jensen *et al*. (2012) e os dados preditos pelo modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção. Percebe-se que o modelo de

isoterma de Langmuir com 2 sítios de adsorção ajustou de forma satisfatória os dados experimentais.

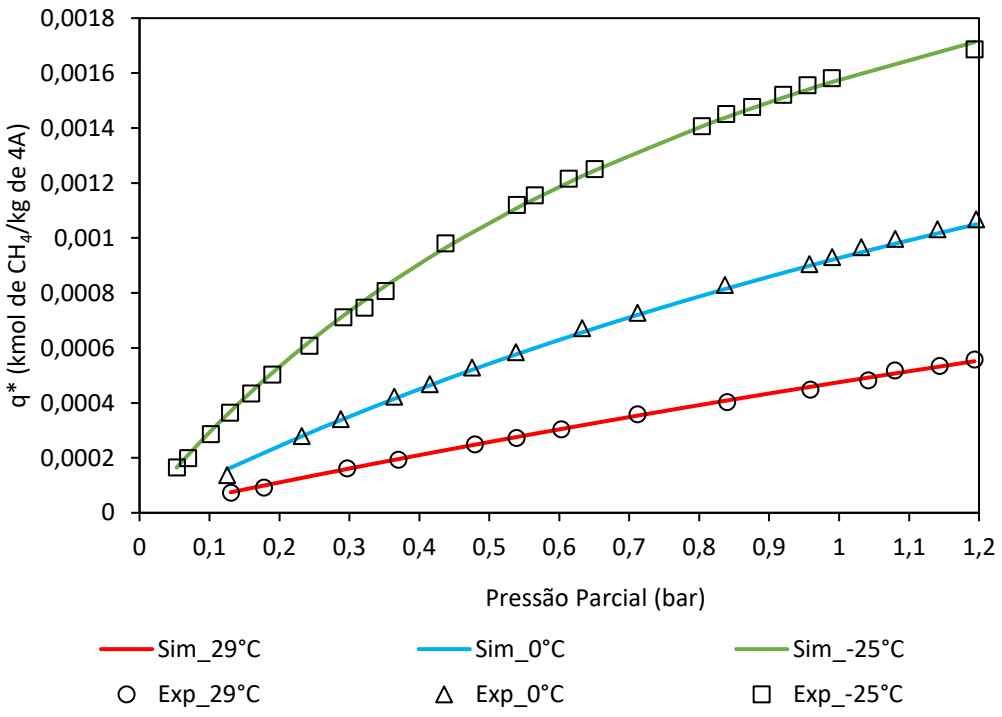

Figura 37 - Isoterma do CH_4 ajustada por Langmuir com 2 sítios

Para a realização das simulações realizadas nesse trabalho, escolheu-se o modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção também para a isoterma de metano, mesmo não ocorrendo diferença significativa entre esse modelo e o modelo de Langmuir-Freundlich. A razão para essa escolha é computacional, pois simplesmente não é possível a utilização de diferentes isotermas de adsorção para diferentes componentes no Aspen Adsorption®. Como o modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção ajustou melhor os dados experimentais de adsorção da água, componente mais importante da simulação, e de CO_2, escolheu-se esse modelo de isoterma para a adsorção também de CH_4. Os parâmetros ajustados da isoterma de Langmuir com 2 sítios de adsorção para o CH_4 são mostrados na Tabela 18.

Nota-se na Tabela 18, que o modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção se comporta como sendo um modelo de Langmuir com 1 sítio de adsorção.

Tabela 18 - Parâmetros da isoterma de Langmuir com 2 sítios para o CH_4

Parâmetro	Valores	Unidades
IP_1	1,696	10^{-7} kmol/(kg.bar)
IP_2	2439	K
IP_3	3,414	10^{-5}/bar
IP_4	2555	K
IP_5	0,0489	kmol/(kg.bar)
IP_6	0	K
IP_7	10000	1/bar
IP_8	0	K

4.2. VALIDAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR OS DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA

A validação do modelo de adsorção com os dos dados experimentais da literatura ocorreu com a modelagem dos quatro casos avaliados em Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004).

4.2.1. Estimativa dos Parâmetros do Modelo de Adsorção para Validação do Modelo a partir dos Dados Experimentais da Literatura

Os parâmetros do modelo de adsorção foram estimados utilizando equações da literatura:

a) difusividade molecular na mistura (D_{mi}), equação (3.20);
b) dispersão axial de massa da água (D_{zi}), equação (3.21);
c) dispersão axial efetiva de calor (K_z), equação (3.24);
d) coeficiente de transferência de calor entre o gás e o adsorvente ($h_{g,s}$), equação (3.26);
e) coeficiente de transferência de massa no filme externo (k_{fi}), equação (3.27);
f) coeficiente de transferência de massa no macroporo (D_{pi}), equação (3.28);
g) coeficiente global de transferência de massa (k_{mi}), equação (3.30).

Os valores dos parâmetros estimados são mostrados na Tabela 19 e na Tabela 20.

Tabela 19 - Parâmetros calculados para a água na avaliação dos dados experimentais

Caso	D_{mi} (10^{-6} m²/ s)	D_{zi} (10^{-4} m²/ s)	K_z [10^{-7} MW/(m.K)]	$h_{g,s}$ [10^{-4} MW/(m².K)]
A	5,20	3,68	4,25	2,27
B	12,99	9,44	4,45	2,36
C	14,53	10,40	4,54	2,42
D	16,97	11,88	4,65	2,51

Tabela 20 – Demais parâmetros calculados para a água na avaliação dos dados experimentais

Caso	k_{fi} (10^{-2} m/ s)	D_{pi} (10^{-6} m²/ s)	k_{mi} (10^{-3}/ s)
A	4,51	1,16	1,62
B	11,73	2,50	1,36
C	12,83	2,74	1,46
D	14,48	3,11	1,50

4.2.2. Avaliação do Método Numérico para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura

A avaliação do método numérico ocorreu com a análise da quantidade de nós a ser usada na discretização do modelo. Esta análise foi realizada por meio da comparação da variação dos dados preditos pelo modelo à medida que ocorria o aumento do número de incrementos. A Tabela 21 mostra os resultados obtidos dessa avaliação. Os dados apresentados na Tabela 21 foram obtidos considerando desprezível a dispersão axial de massa.

O desvio percentual da discretização mostrado na Tabela 21 foi calculado através da equação (3.33). O desvio percentual da discretização considera o desvio entre o tempo de ruptura predito quando a simulação é realizada com uma quantidade de nó e o tempo de ruptura predito quando a simulação é realizada com uma quantidade menor nós. Por exemplo, para o caso A, o desvio percentual da discretização com 50 nós, é o desvio percentual entre o tempo de *breakthrough* simulado com 50 nós (80800 segundos) e o tempo de *breakthrough* simulado com 20 nós (78750 segundos). Desta forma, desvio percentual da discretização para o caso A simulado com 50 nós é:

$$D_{discretização} = \frac{80800 - 78750}{78750} * 100 = 2{,}60\ \%$$

Verifica-se na Tabela 21, que para o caso A, que o desvio percentual entre o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo com 50 nós e o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo com 20 nós, 2,60 %, é maior que o desvio percentual entre o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo com 80 nós e o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo com 50 nós, 0,62 %. Esse comportando é repetido nos demais casos avaliados. Nota-se também na Tabela 21, que à medida que o número de incrementos é maior que 50, não ocorre alteração significativa do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo. Desta forma, conclui-se que, para os casos avaliados, o modelo de adsorção será discretizado em 50 nós, pois um aumento nesse valor não altera significativamente o resultado do tempo de ruptura, mas torna a execução computacional muito mais lenta.

Tabela 21 - Avaliação da discretização para validação do modelo com dados experimentais

Caso	**Quantidade de nós**	**Tempo de *breakthrough* simulado (segundos)**	**Desvio percentual da discretrização (%)**
A	20	78750	-
	50	80800	2,60
	80	81300	0,62
	100	81500	0,25
B	20	74700	-
	50	76700	2,68
	80	77250	0,72
	100	77400	0,19
C	20	69300	-
	50	71450	3,10
	80	72000	0,77
	100	72150	0,21
D	20	60000	-
	50	62800	4,67
	80	63500	1,11
	100	63750	0,39

4.2.3. Avaliação da Dispersão Axial de Massa para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura

Avaliou-se o efeito da dispersão axial de massa na predição do tempo de *breakthrough*. A Tabela 22 apresenta a comparação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo, considerando o modelo de fluxo com ou sem dispersão axial de massa. Os dados mostrados na Tabela 22 foram obtidos com a discretização de 50 nós. O desvio percentual da dispersão axial de massa foi calculado através da equação (3.34).

Percebe-se na Tabela 22, que ocorre uma diferença no tempo de *breakthrough* predito pelo modelo a depender da consideração ou não de dispersão axial de massa. No entanto, essa diferença é praticamente desprezível. Desta forma, pode-se considerar que o sistema está em fluxo empistonado.

Tabela 22 - Comparação do efeito da dispersão axial de massa nos casos experimentais da literatura

Caso	Modelo de Fluxo	Tempo de *breakthrough* simulado (segundos)	Desvio percentual (%)
A	Sem dispersão axial	80800	-
	Com dispersão axial	80400	-0,50
B	Sem dispersão axial	76700	-
	Com dispersão axial	76300	-0,52
C	Sem dispersão axial	71450	-
	Com dispersão axial	70900	-0,78
D	Sem dispersão axial	62800	-
	Com dispersão axial	62300	-0,80

Da Figura 38 até a Figura 41 são mostradas as curvas de ruptura em diversas alturas do leito adsorvente para os casos A, B, C e D. Observa-se que a frente de água caminha para a saída do leito adsorvente de maneira uniforme, o que confirma que o efeito da dispersão axial de massa não é significante para os casos analisados.

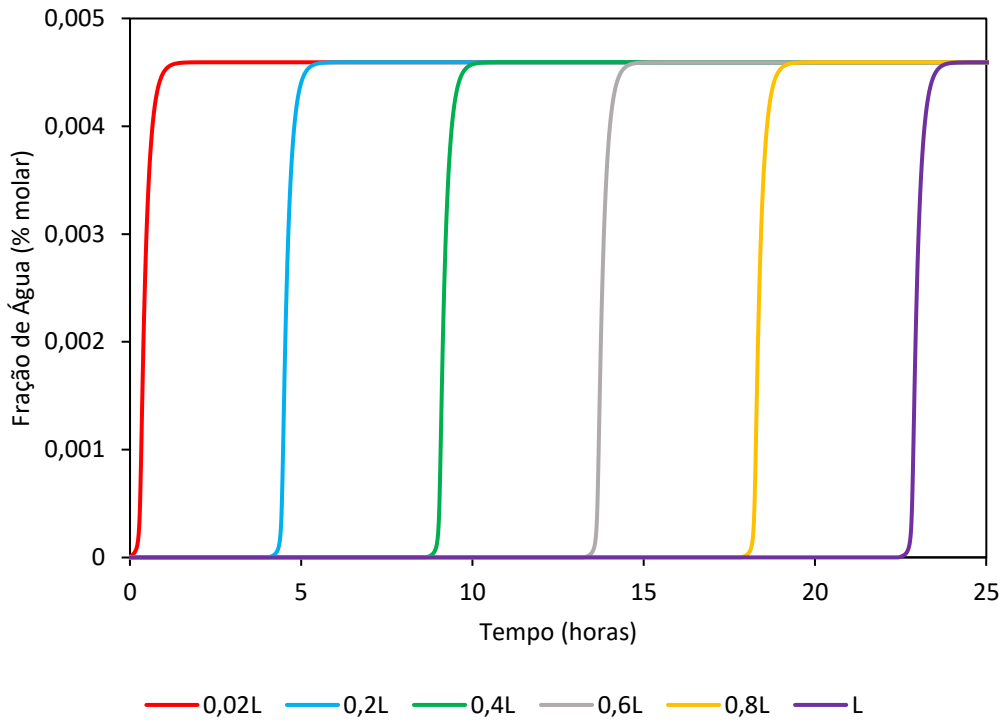

Figura 38 - Curva de *breakthrough* para o caso A

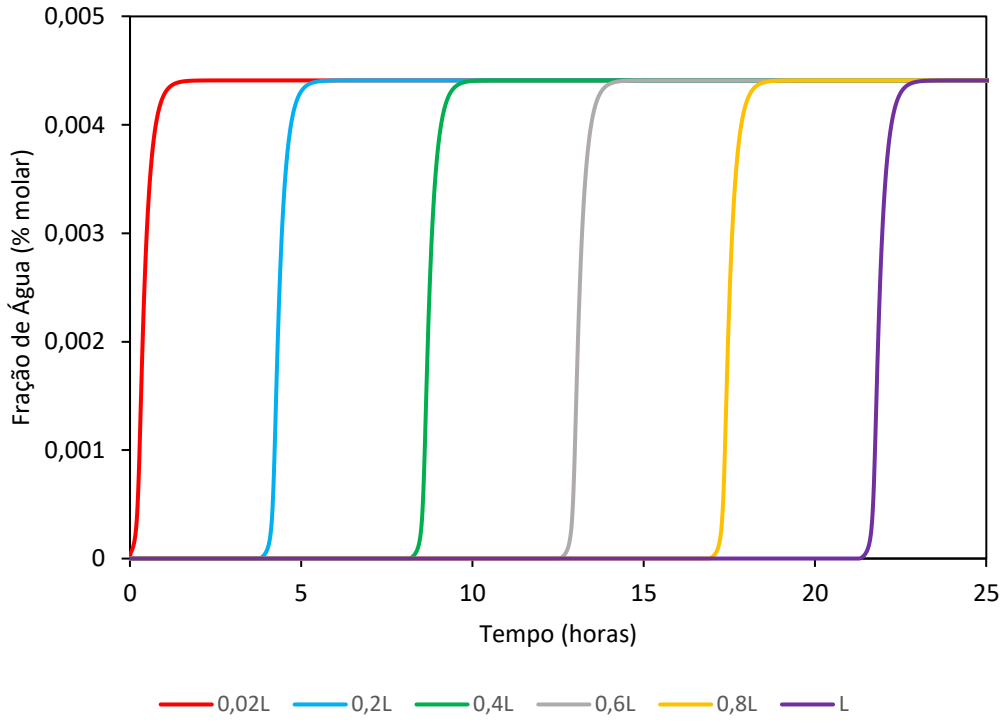

Figura 39 - Curva de *breakthrough* para o caso B

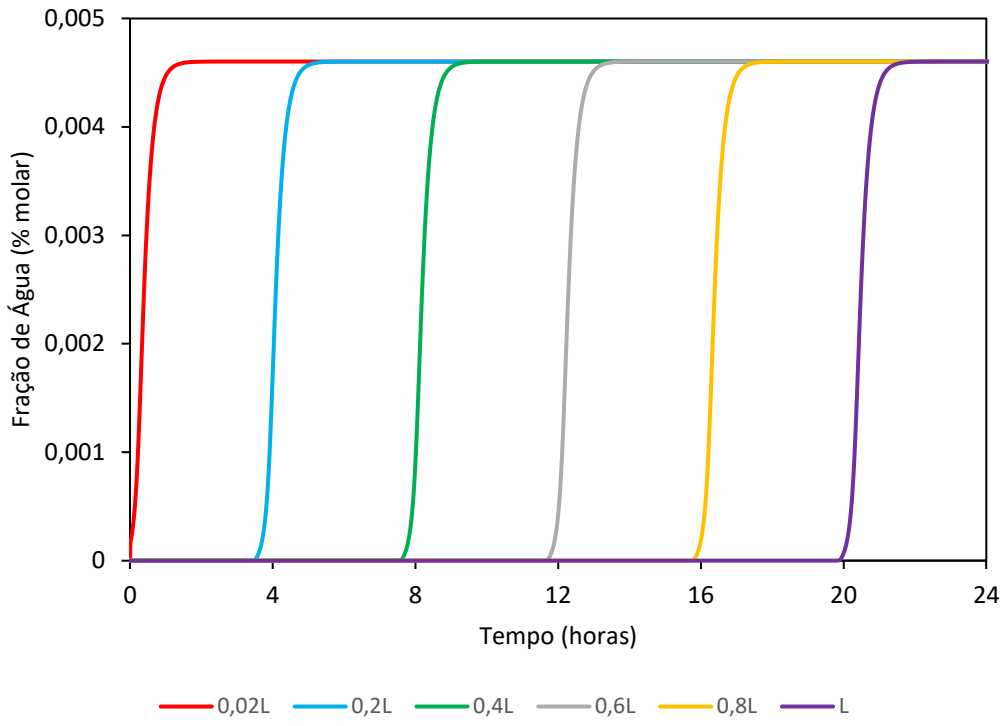

Figura 40 - Curva de *breakthrough* para o caso C

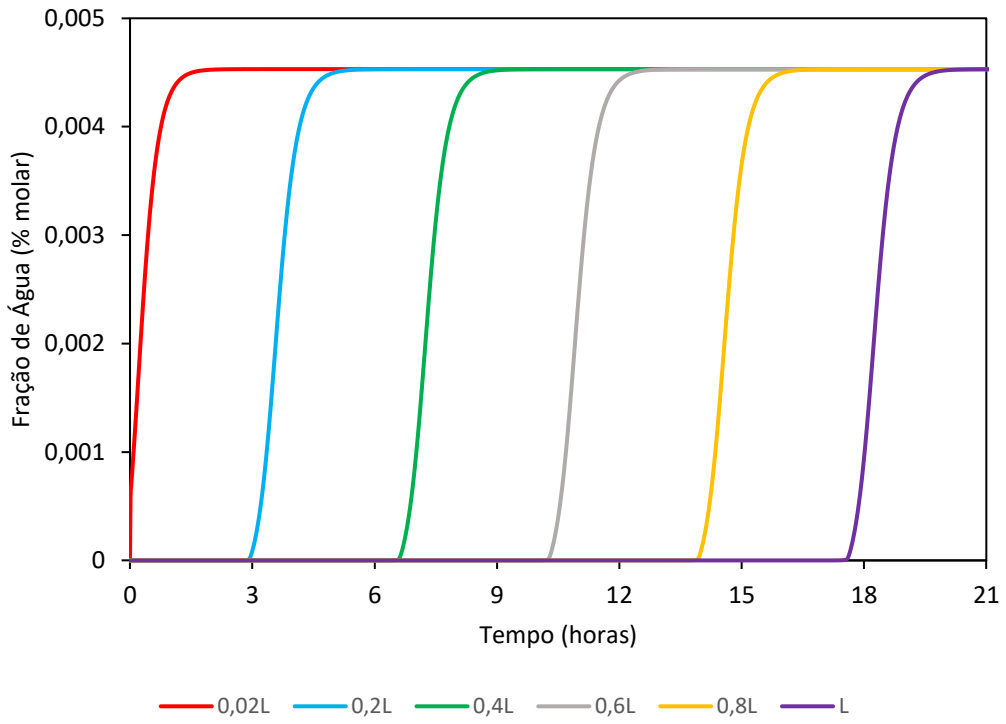

Figura 41 - Curva de *breakthrough* para o caso D

4.2.4. Avaliação do Coeficiente Global de Transferência de Massa para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura

A partir da equação (3.30), estimou-se o coeficiente global de transferência de massa, k_{mi}, para todos casos analisados, resultados mostrados na Tabela 20. Posteriormente, verificou-se a sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* e também na predição do tempo de *breakthrough*, variando o valor do k_{mi}, mostrados na Tabela 20, em -50 % e +50 %. Da Figura 42 até a Figura 45 são apresentados os efeitos do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de ruptura. Para avaliar o efeito do coeficiente global de transferência de massa na curva de ruptura, considerou-se o modelo de fluxo empistonado.

A Tabela 23 mostra o coeficiente de transferência de massa utilizado nas simulações de cada caso experimental. O k_{mi} da simulação I é o valor calculado pela equação (3.30), enquanto que o k_{mi} das simulações II e III são os valores variados em -50 % e +50 %, respectivamente, do valor de k_{mi} calculado pela equação (3.30).

Tabela 23 - Coeficientes globais de transferência de massa utilizados para análise de sensibilidade

Caso	Simulação	k_{mi} (10^{-3}/s)
A	I	1,62
	II	0,81
	III	2,43
B	I	1,36
	II	0,68
	III	2,04
C	I	1,46
	II	0,73
	III	2,19
D	I	1,50
	II	0,75
	III	2,25

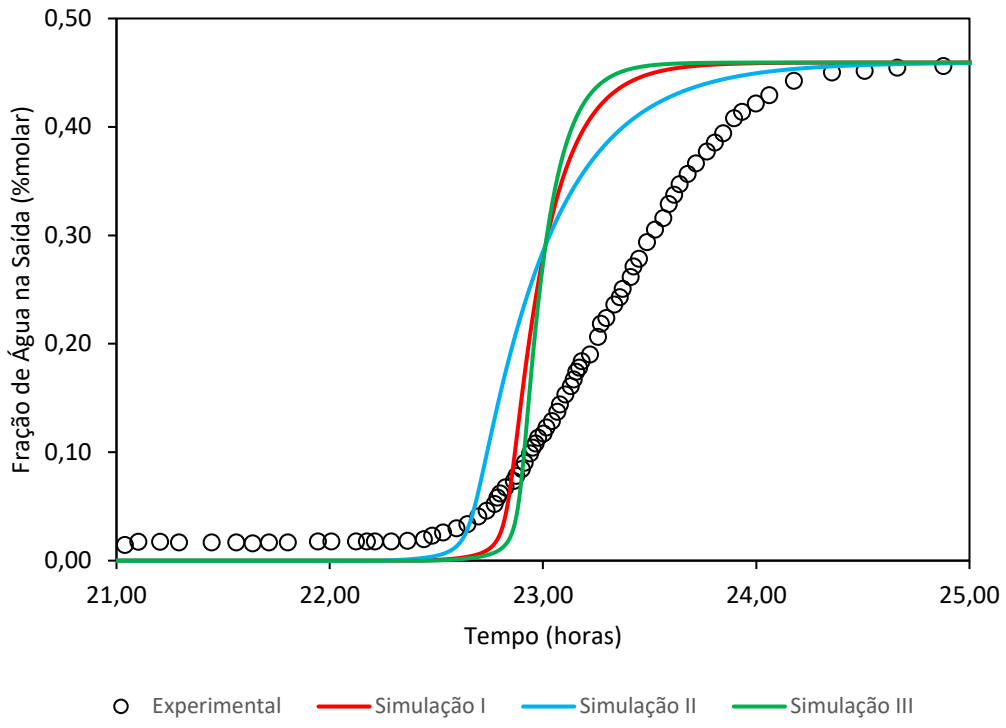

Figura 42 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso A

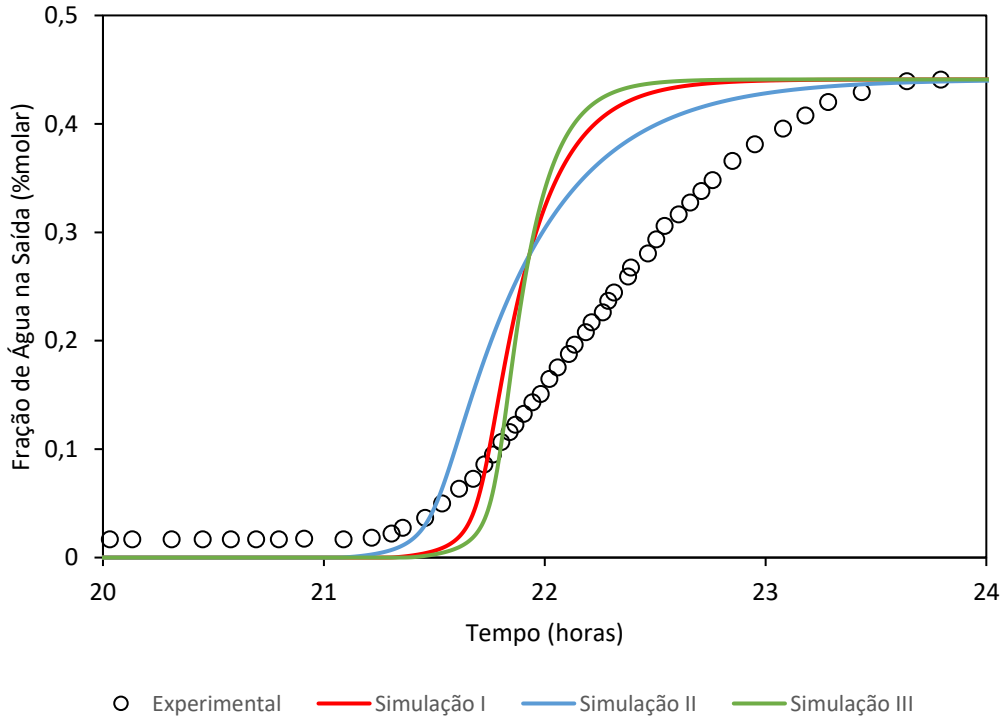

Figura 43 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso B

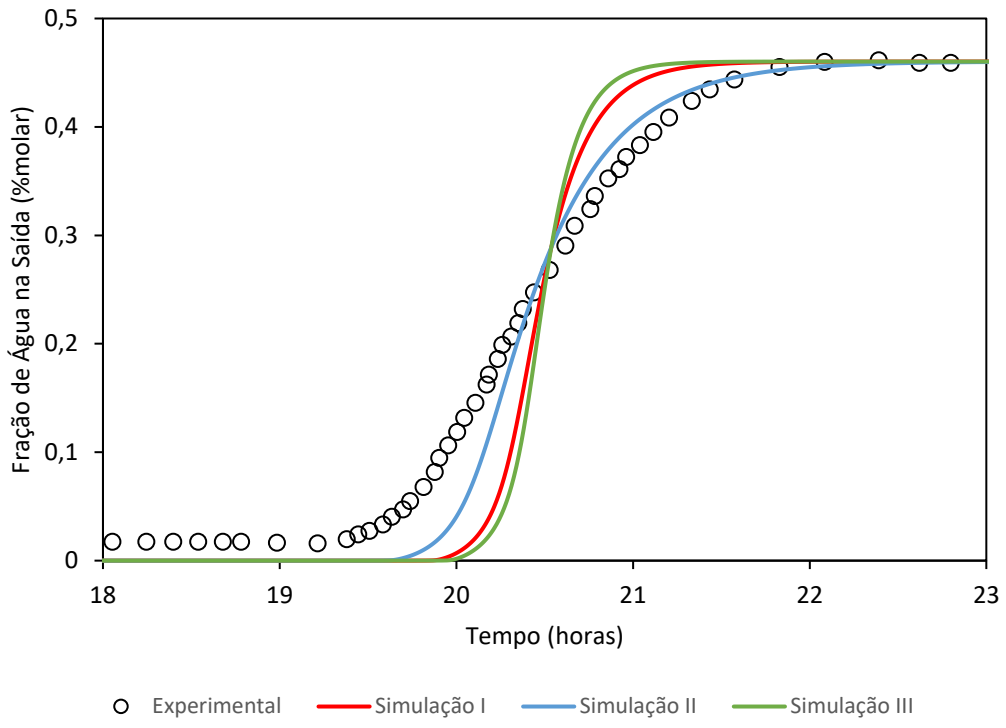

Figura 44 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso C

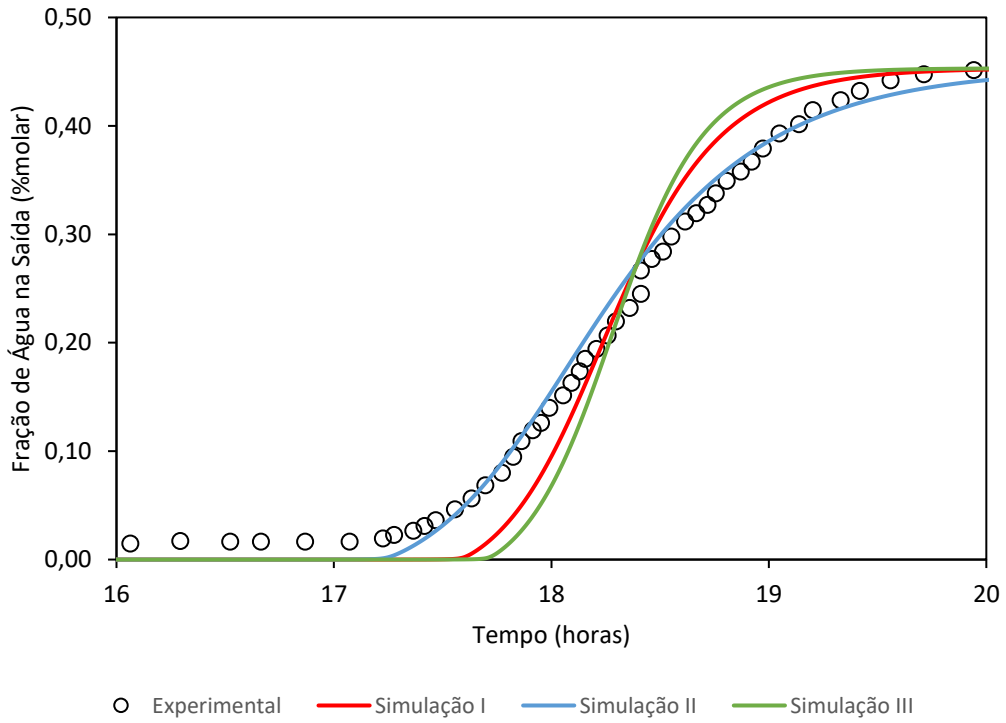

Figura 45 - Influência do coeficiente global de transferência de massa no formato da curva de *breakthrough* para o caso D

Percebe-se que quanto maior o coeficiente global de transferência de massa, k_{mi}, mais íngrime fica o formato da curva de *breakthrough*. Nota-se também que quanto menor o coeficiente global de transferência de massa, mais rapidamente é atingindo o tempo de *breakthrough*. Isso deve-se ao fato de que quanto maior o valor de k_{mi}, menor a resistência a transferência de massa e assim mais massa é adsorvida no sólido adsorvente, de modo que o modelo prediz que a saturação do leito ocorre de maneira mais rápida.

4.2.5. Perfil de Temperatura do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura

Da Figura 46 até a Figura 49 são apresentadas as curvas de temperatura em diversas alturas do leito adsorvente para os casos A, B, C e D. Observa-se que a temperatura do leito adsorvente aumenta devido ao efeito exotérmico da adsorção, mas à medida que ocorre a saturação da região transversal do leito adsorvente, que resulta na inexistência de adsorção, a temperatura retorna aos valores da condição de entrada.

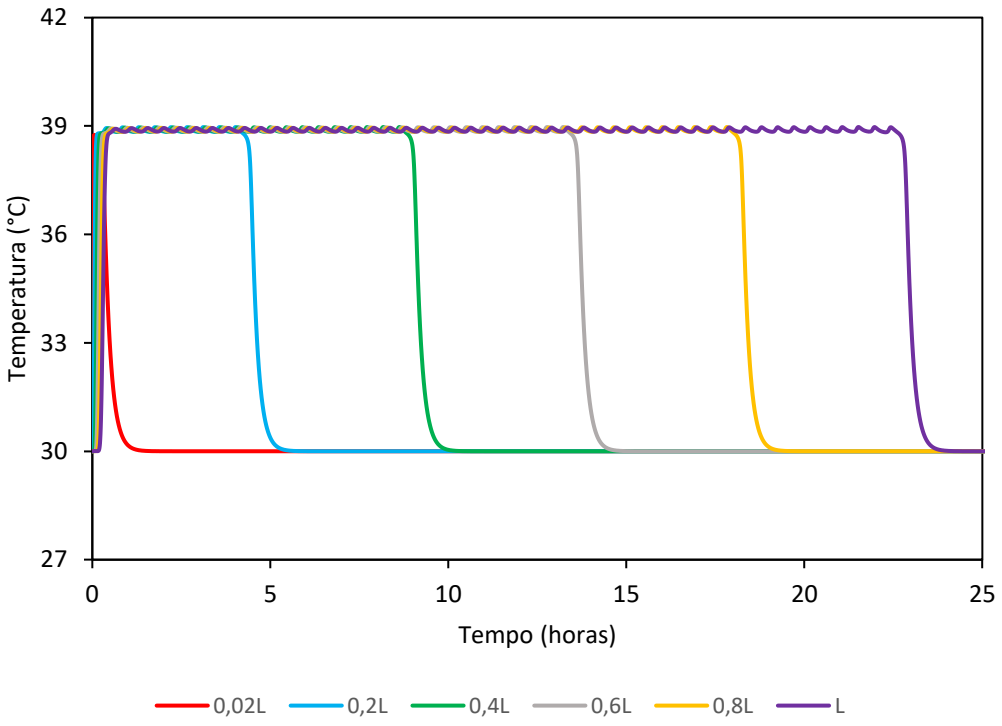

Figura 46 - Perfil de temperatura do caso A

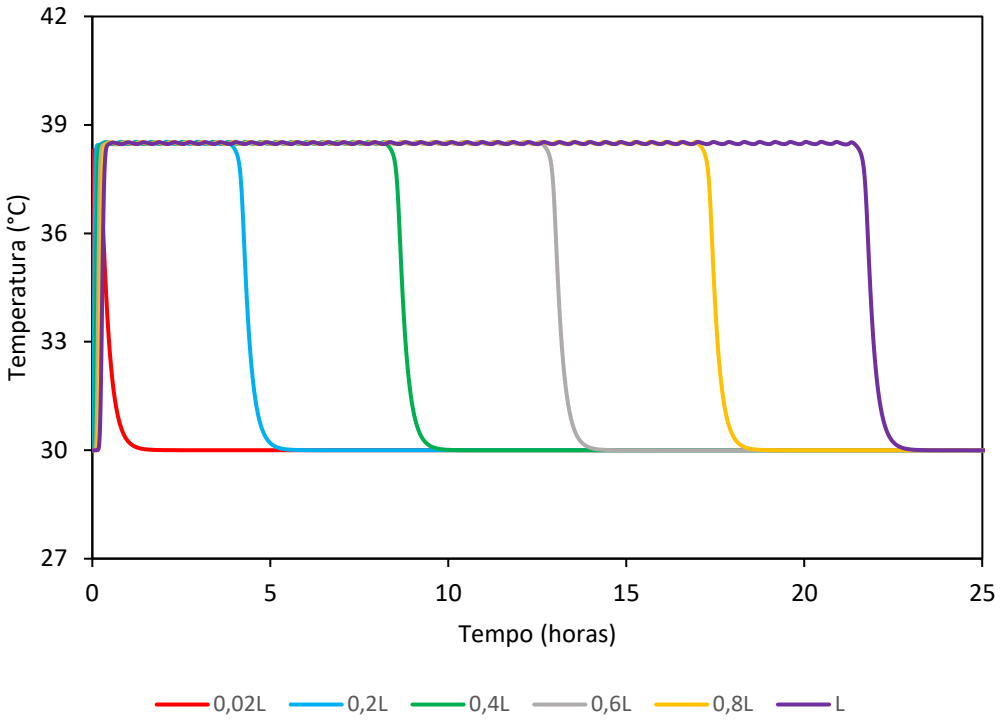

Figura 47 - Perfil de temperatura do caso B

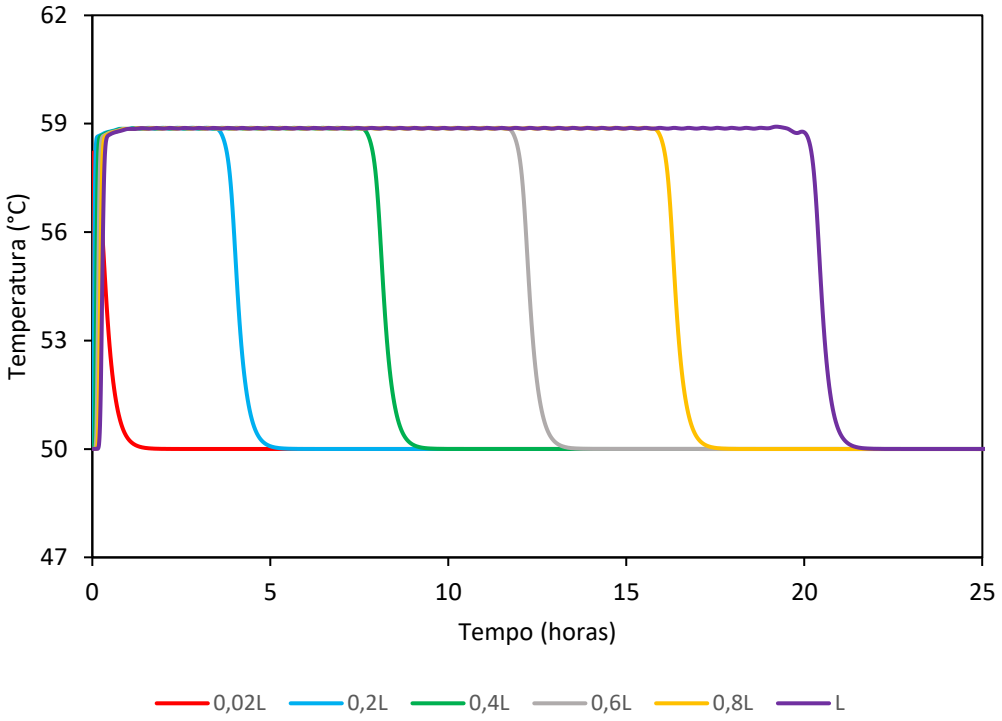

Figura 48 - Perfil de temperatura do caso C

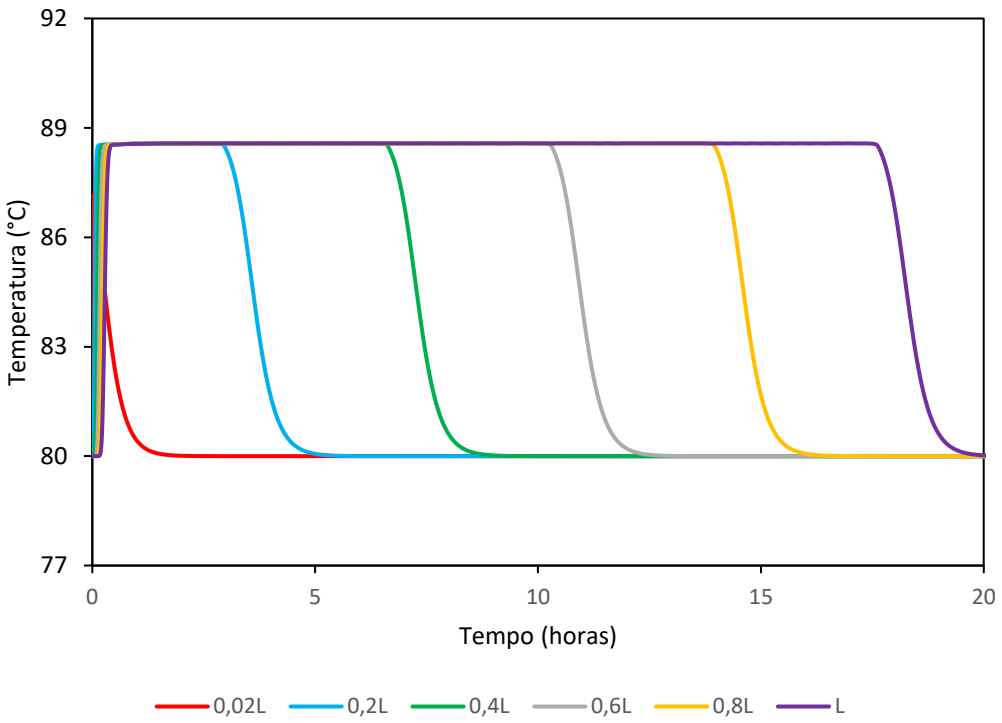

Figura 49 - Perfil de temperatura do caso D

4.2.6. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados Experimentais da Literatura

A Tabela 24 apresenta a comparação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo com o tempo de *breakthrough* dos casos avaliados em Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004). Essa análise foi realizada com discretização de 50 nós e desconsiderando a dispersão axial de massa. A quantificação dos desvios do modelo foi realizada de acordo com a equação (3.36) e a equação (3.37).

Tabela 24 - Comparação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados experimentais da literatura

Caso	**Tempo de *breakthrough* experimental (segundos)**	**Tempo de *breakthrough* simulado (segundos)**	**Desvio absoluto do modelo (segundos)**	**Desvio percentual do modelo (%)**
A	80926	80800	-126	-0,16
B	76702	76700	-2	0,00
C	69998	71450	1452	2,07
D	62192	62800	608	0,98

Observa-se na Tabela 25, que o modelo proposto nesse trabalho obteve bons resultados na predição do tempo de *breakthrough* dos casos experimentais da literatura.

A Figura 50 apresenta a curva de *breakthrough* dos casos avaliados. Nota-se que apesar do modelo proposto, com coeficiente global de transferência de massa calculado pela equação (3.30), consegui predizer de forma satisfatória o tempo de *breakthrough* experimental, o modelo não conseguiu reproduzir a curva de *breakthrough*. Possivelmente, isso ocorreu devido ao modelo proposto não incluir a resistência de transferência de massa no microporo, que geralmente é a resistência limitante em processo de adsorção em peneiras moleculares. Outra possibilidade, é que o modelo considerou o coeficiente global de transferência de massa constante, o que pode não ser verdade após o leito atingir o tempo de *breakthrough*.

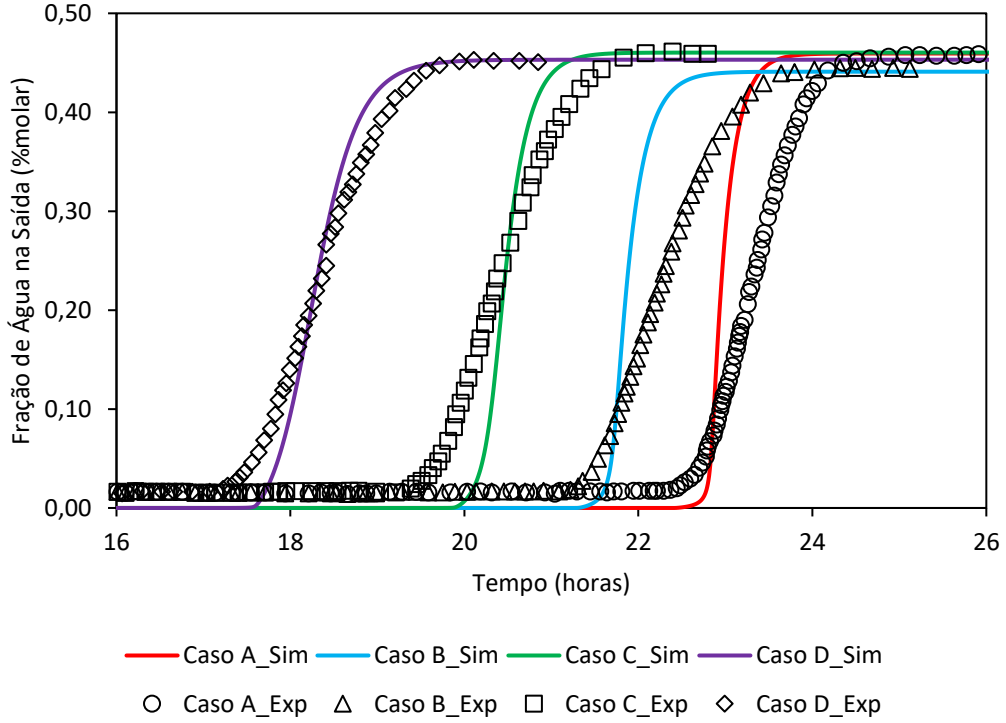

Figura 50 – Curva de *breakthrough* dos dados preditos pelo modelo e dos dados experimentais da literatura com simulação realizada com k_{mi} calculado pela equação (3.30)

Para reproduzir de forma satisfatória a curva de *breakthrough* dos casos experimentais, realizou-se o ajuste do coeficiente global de transferência de massa, k_{mi}, de forma a obter o menor erro quadrático entre os dados experimentais e os dados simulados. O ajuste foi feito com auxílio da ferramenta *Estimation*, do Aspen

Adsorption®. A Tabela 25 apresenta os coeficientes de transfência de massa que ajustaram melhor os dados experimentais. As curvas de *breakthrough* correspondentes aos casos avaliados são mostradas na Figura 51.

Tabela 25 - Coeficiente global de transferência de massa ajustado

Casos	k_{mi} (10^{-3} / s)
A	0,52
B	0,48
C	0,52
D	0,75

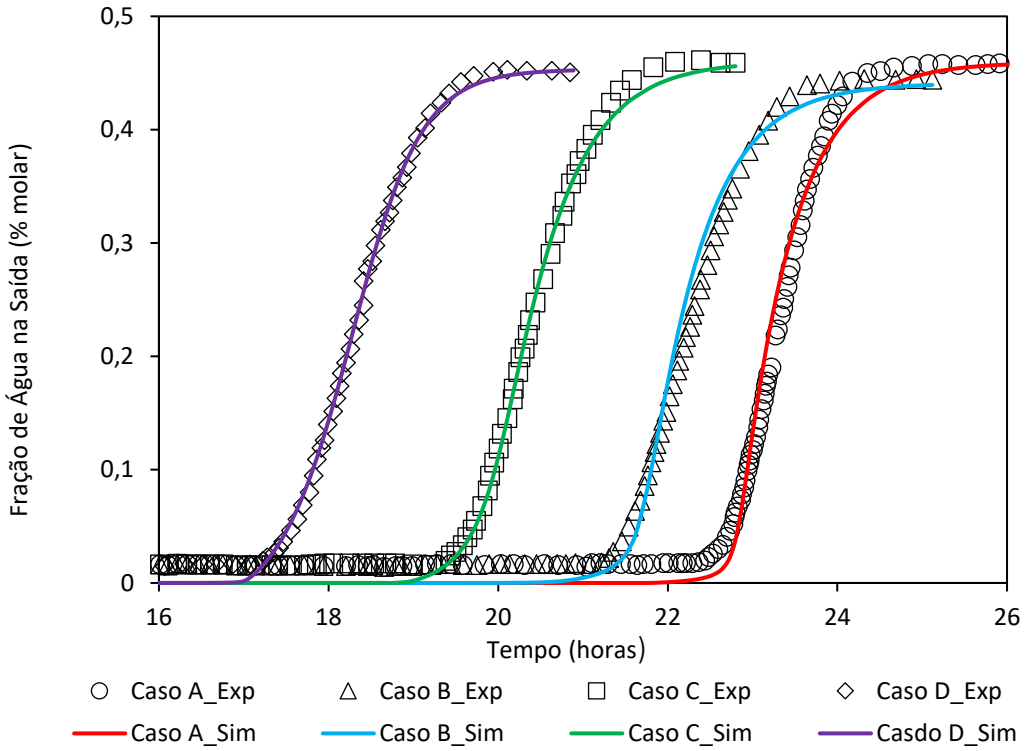

Figura 51 - Curva de *breakthrough* dos dados preditos pelo modelo e dos dados experimentais da literatura com simulação realizada com k_{mi} ajustado

Os dados experimentais apresentados na Figura 50 e na Figura 51 foram obtidos a partir de dados em forma gráfica apresentados em Gorbach, Stegmaier, Eigenberger (2004), em que o eixo x inicia às 16 horas com uma fração de água insignificante, porém superior a zero. As presentes simulações foram realizadas considerando que, no tempo inicial, o leito está livre de água residual.

4.3. VALIDADAÇÃO DO MODELO DE ADSORÇÃO A PARTIR DOS DADOS DA PLANTA

4.3.1. Tratamento dos Dados

A Tabela 26 apresenta o número de observações após realizado o tratamento dos dados. Observa-se que os *outliers* representavam, dependendo do caso, até pouco mais de 10 % dos dados não tratados.

A Tabela 27 mostra a média das variáveis após o tratamento de dados. Os valores das médias das variáveis foram considerados como dados de entrada nas simulações. A vazão volumétrica está na condição de 20 °C e 1 atm.

Tabela 26 - Dados tratados

Caso	Quantidade de observações antes do tratamento	Quantidade de Observações após o tratamento	Quantidade de *Outliers*	Porcentagem de dados eliminados (%)
1	1502	1405	97	6,46
2	1547	1459	88	5,69
3	3069	971	98	3,19
4	1152	1086	66	5,73
5	1322	1207	115	8,70
6	1375	1323	52	3,78
7	2046	1815	231	11,29
8	1670	1640	30	1,80

Tabela 27 - Valores médios das variáveis após o tratamento de dados

Caso	Vazão Volumétrica (10^6 Nm^3/d)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
1	5,81	28,24	71,54
2	5,76	29,02	73,41
3	2,89	30,40	71,22
4	3,47	31,72	72,11
5	5,91	30,84	71,65
6	5,76	29,57	73,61
7	3,51	30,81	72,96
8	3,21	30,37	71,24

4.3.2. Determinação da Quantidade de Água Saturada no Gás

Para avaliação do modelo com os dados operacionais, primeiramente foi necessário determinar a quantidade de água saturada no gás natural, pelo fato de a composição do gás natural obtida na planta ser apresentada em base seca. Utilizou-se o modelo de Peng-Robinson para realizar essa estimativa e os resultados são mostrados na Tabela 28.

Tabela 28 - Composição em base úmida

Caso	Temperatura (° C)	Pressão (bar)	CH_4 (% molar)	CO_2 (% molar)	H_2O (ppm_v)
1	28,24	71,54	0,7993	0,1998	856
2	29,02	73,41	0,7993	0,1998	881
3	30,40	71,22	0,7992	0,1998	963
4	31,72	72,11	0,7992	0,1998	1024
5	30,84	71,65	0,7992	0,1998	982
6	29,57	73,61	0,7993	0,1998	906
7	30,81	72,96	0,7992	0,1998	971
8	30,37	71,24	0,7992	0,1998	961

Verifica-se na Tabela 28, que quanto maior a temperatura, maior o teor de água saturada no gás natural. Com isso, quanto maior a temperatura de adsorção, mantendo todos os outros parâmetros constantes, menor é o tempo de *breakthrough*, pois o leito adsorvente estará submetido a uma maior quantidade de água na etapa de adsorção.

4.3.3. Estimativa dos Parâmetros do Modelo de Adsorção

Os parâmetros do modelo de adsorção estimados a partir de equações da literatura são:

a) difusividade molecular na mistura (D_{mi}), equação (3.20);
b) dispersão axial de massa da água (D_{zi}), equação (3.21);
c) dispersão axial efetiva de calor (K_z), equação (3.24);
d) coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido adsorvente ($h_{g,s}$), equação (3.26);

e) coeficiente de transferência de massa no filme externo (k_{fi}), equação (3.27);

f) coeficiente de transferência de massa no macroporo (D_{pi}), equação (3.28);

g) coeficiente global de transferência de massa (k_{mi}), equação (3.30).

Os valores dos parâmetros do modelo de adsorção estimados são mostrados da Tabela 29 até a Tabela 34.

Tabela 29 - Difusividade molecular do componente i na mistura

Caso	D_{mi} (10^{-7}m^2/ s) CH_4 Camada 1	D_{mi} (10^{-7} m^2/ s) CO_2 Camada 1	D_{mi} (10^{-7} m^2/ s) H_2O Camada 1	D_{mi} (10^{-7} m^2/ s) CH_4 Camada 2	D_{mi} (10^{-7} m^2/ s) CO_2 Camada 2	D_{mi} (10^{-7} m^2/ s) H_2O Camada 2
1	2,57	2,57	3,61	2,57	2,57	3,61
2	2,52	2,52	3,53	2,52	2,52	3,53
3	2,62	2,62	3,67	2,62	2,62	3,67
4	2,61	2,60	3,65	2,61	2,60	3,65
5	2,61	2,61	3,66	2,61	2,61	3,66
6	2,52	2,52	3,53	2,52	2,52	3,53
7	2,56	2,56	3,59	2,56	2,56	3,59
8	2,62	2,61	3,67	2,62	2,61	3,67

Tabela 30 - Coeficiente de transferência de massa do componente i no filme externo

Caso	k_{fi} (10^{-3} m/ s) CH_4 Camada 1	k_{fi} (10^{-3} m/ s) CO_2 Camada 1	k_{fi} (10^{-3} m/ s) H_2O Camada 1	k_{fi} (10^{-3} m/ s) CH_4 Camada 2	k_{fi} (10^{-3} m/ s) CO_2 Camada 2	k_{fi} (10^{-3} m/ s) H_2O Camada 2
1	9,36	9,35	11,74	11,99	11,98	15,05
2	9,08	9,07	11,39	11,64	11,63	14,61
3	6,30	6,29	7,91	8,10	8,09	10,18
4	6,97	6,96	8,75	8,95	8,94	11,25
5	9,56	9,55	11,99	12,25	12,24	15,38
6	9,08	9,08	11,39	11,64	11,63	14,61
7	6,89	6,89	8,65	8,85	8,84	11,12
8	6,70	6,69	8,40	8,60	8,60	10,81

Tabela 31 - Coeficiente de transferência de massa efetivo do componente i no macroporo

Caso	D_{pi} (10^{-8}m^2/ s) CH_4 Camada 1	D_{pi} (10^{-8}m^2/ s) CO_2 Camada 1	D_{pi} (10^{-8}m^2/ s) H_2O Camada 1	D_{pi} (10^{-8}m^2/ s) CH_4 Camada 2	D_{pi} (10^{-8}m^2/ s) CO_2 Camada 2	D_{pi} (10^{-8}m^2/ s) H_2O Camada 2
1	5,13	5,11	7,17	5,13	5,11	7,18
2	5,02	5,00	7,02	5,02	5,01	7,03
3	5,22	5,20	7,30	5,22	5,20	7,30
4	5,19	5,17	7,26	5,20	5,18	7,27
5	5,20	5,18	7,27	5,20	5,18	7,28
6	5,02	5,01	7,03	5,03	5,01	7,03
7	5,11	5,09	7,14	5,11	5,09	7,15
8	5,22	5,20	7,29	5,22	5,20	7,30

Tabela 32 - Coeficiente global de transferência de massa do componente i

Caso	k_{mi} (10^{-2}/ s) CH_4 Camada 1	k_{mi} (10^{-3}/ s) CO_2 Camada 1	k_{mi} (10^{-5}/ s) H_2O Camada 1	k_{mi} (10^{-1}/ s) CH_4 Camada 2	k_{mi} (10^{-2}/ s) CO_2 Camada 2	k_{mi} (10^{-5}/ s) H_2O Camada 2
1	5,92	8,64	2,48	3,26	4,75	8,14
2	5,94	8,71	2,56	3,27	4,79	8,42
3	5,92	8,70	2,78	3,23	4,75	9,12
4	5,94	8,78	2,97	3,25	4,81	9,73
5	5,94	8,75	2,85	3,27	4,82	9,35
6	5,94	8,73	2,64	3,27	4,80	8,66
7	5,94	8,76	2,82	3,25	4,79	9,25
8	5,92	8,71	2,78	3,24	4,76	9,11

Tabela 33 - Dispersão axial de massa do componente i - continua

Caso	D_{zi} (10^{-4} m^2/s) CH_4 Camada 1	D_{zi} (10^{-4} m^2/s) CO_2 Camada 1	D_{zi} (10^{-4} m^2/s) H_2O Camada 1	D_{zi} (10^{-4} m^2/s) CH_4 Camada 2	D_{zi} (10^{-4} m^2/s) CO_2 Camada 2	D_{zi} (10^{-4} m^2/s) H_2O Camada 2
1	8,86	8,86	8,91	4,90	4,90	4,95
2	8,56	8,56	8,61	4,74	4,74	4,79
3	4,54	4,54	4,60	2,55	2,54	2,60
4	5,40	5,40	5,45	3,01	3,01	3,06
5	9,11	9,11	9,17	5,04	5,04	5,10
6	8,56	8,56	8,61	4,74	4,74	4,79

Tabela 33 – Dispersão axial de massa do componente i - conclusão

Caso	D_{zi} (10^{-4} m²/s) CH_4 Camada 1	D_{zi} (10^{-4} m²/s) CO_2 Camada 1	D_{zi} (10^{-4} m²/s) H_2O Camada 1	D_{zi} (10^{-4} m²/s) CH_4 Camada 2	D_{zi} (10^{-4} m²/s) CO_2 Camada 2	D_{zi} (10^{-4} m²/s) H_2O Camada 2
7	5,36	5,36	5,41	2,99	2,99	3,04
8	5,03	5,03	5,08	2,81	2,81	2,86

Tabela 34 - Dispersão axial efetiva de calor e coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido adsorvente

Caso	K_z [10^{-5} MW/(m.K)] Camada 1	$h_{g,s}$ [10^{-3} MW/(m².K)] Camada 1	K_z [10^{-5} MW/(m.K)] Camada 2	$h_{g,s}$ [10^{-3} MW/(m².K)] Camada 2
1	5,53	1,39	3,03	1,79
2	5,51	1,39	3,02	1,79
3	2,74	0,92	1,51	1,19
4	3,29	1,03	1,81	1,32
5	5,58	1,41	3,06	1,80
6	5,51	1,40	3,02	1,79
7	3,35	1,04	1,84	1,33
8	3,04	0,98	1,67	1,26

4.3.4. Avaliação do Método Numérico para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta

Da mesma forma que foi verificado na validação do modelo com os dados experimentais, para validação do modelo com os dados da planta, avaliou-se a sensibilidade da discretização do método numérico na predição do tempo de *breakthrough*. Essa avaliação foi realizada com a verificação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo em diferentes quantidades de incrementos discretizados.

A Tabela 35 mostra os resultados obtidos da avaliação de sensibilidade no método numérico. Os dados apresentados na Tabela 35 foram obtidos considerando desprezível a dispersão axial de massa. O desvio percentual da discretização mostrado na Tabela 35 foi determinado de acordo com a equação (3.33).

Tabela 35 - Avaliação da discretização para validação do modelo a partir dos dados da planta

Caso	Quantidade de nó	Tempo de *breakthrough* simulado (segundos)	Desvio percentual da discretização (%)
1	20	46100	-
	50	48200	4,56
	80	48800	1,24
	100	48900	0,20
2	20	45500	-
	50	47700	4,84
	80	48200	1,05
	100	48200	0,00
3	20	115500	-
	50	118600	2,68
	80	119300	0,59
	100	119500	0,17
4	20	85100	-
	50	87700	3,06
	80	88400	0,80
	100	88600	0,23
5	20	38700	-
	50	40700	5,17
	80	41100	0,98
	100	41300	0,49
6	20	44200	-
	50	46200	4,52
	80	46800	1,30
	100	46900	0,21
7	20	88600	-
	50	91200	2,93
	80	92000	0,88
	100	92100	0,11
8	20	101100	-
	50	103900	2,77
	80	104700	0,77
	100	104900	0,19

Para o caso 1, o desvio percentual da discretização com 50 nós, é o desvio percentual entre o tempo de *breakthrough* simulado com 50 nós (48200 segundos) e

o tempo de *breakthrough* simulado com 20 nós (46100 segundos). Desta forma, desvio percentual da discretização para o caso 1 simulado com 50 nós é:

$$D_{discretização} = \frac{48200 - 46100}{46100} * 100 = 4{,}56\%$$

Observa-se na Tabela 35, que quando se aumenta o número de nós de 20 para 50 nós, ocorre uma maior variação do tempo de *breakthrough* do que quando se aumenta o número de nós de 50 para 80 nós. Nota-se também na Tabela 35, que à medida que o número de nós é maior que 50, não ocorre alteração significativa do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo. Assim, de modo similar ao observado na validação com os dados experimentais, o modelo pode ser discretizado em 50 nós, sem que isso provoque diferenças significativas nos dados preditos pelo modelo. Esse número de nós foi adotado nas demais simulações.

4.3.5. Avaliação da Dispersão Axial de Massa para Validação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta

Da mesma forma que foi realizado na validação do modelo de adsorção com os dados experimentais, para avaliação do modelo de adsorção com os dados da planta, analisou a sensibilidade da dispersão axial na predição do tempo de *breakthrough* simulado.

A Tabela 36 apresenta a comparação entre os dados de tempo de *breakthrough* obtidos nas simulações para os modelos de fluxo com e sem a dispersão axial de massa. Os dados apresentados na Tabela 36 foram obtidos com a discretização de 50 nós e com coeficiente global de transferência de massa calculado pela equação (3.30). O desvio percentual da dispersão axial de massa foi calculado através da equação (3.34).

Verifica-se na Tabela 36 que em alguns casos ocorre uma pequena diferença no tempo de *breakthrough* predito pelo modelo, a depender da consideração ou não de dispersão axial de massa. No entanto, essa diferença não é significativa. Desta forma, pode-se considerar que o modelo de fluxo no sistema pode ser considerado com fluxo empistonado.

Tabela 36 – Efeito da dispersão axial de massa na validação do modelo a partir dos dados da planta

Caso	Modelo de Fluxo	Tempo de *breakthrough* simulado (segundos)	Desvio Percentual da dispersão axial (%)
1	Sem dispersão axial	48200	
	Com dispersão axial	48100	-0,21
2	Sem dispersão axial	47700	
	Com dispersão axial	47500	-0,42
3	Sem dispersão axial	118600	
	Com dispersão axial	118500	-0,08
4	Sem dispersão axial	87700	
	Com dispersão axial	87700	0,00
5	Sem dispersão axial	40700	
	Com dispersão axial	40600	-0,25
6	Sem dispersão axial	46200	
	Com dispersão axial	46300	0,22
7	Sem dispersão axial	91200	
	Com dispersão axial	91200	0,00
8	Sem dispersão axial	103900	
	Com dispersão axial	103900	0,00

4.3.6. Avaliação do Coeficiente Global de Transferência de Massa para Validação Dados de Planta

A partir do coeficiente global de transferência de massa para a água, calculado pela equação (3.30), avaliou-se a sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa na predição do tempo de *breakthrough*, variando os valores de k_{mi}, mostrados na Tabela 32, em -10 % e +10 %.

O desvio percentual da análise de sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa, mostrado na Tabela 37, foi calculado através da equação (3.35). A análise de sensibilidade foi realizada em relação ao valor do coeficiente global de transferência de massa calculado pela equação (3.30). Por exemplo, para o caso 1, o desvio percentual com a variação do k_{mi} em -10 %, é o desvio percentual entre o tempo de *breakthrough* simulado com k_{mi} igual a 10 % menor que o valor de $\boldsymbol{k_{mi}}$ calculado pela equação (3.30) e o tempo de *breakthrough* simulado com k_{mi} calculado pela equação (3.30), conforme mostrado abaixo:

$$D_{CoefMassa} = \frac{44000 - 48200}{48200} * 100 = -8{,}71\ \%$$

Percebe-se na Tabela 37, que quanto menor o coeficiente global de transferência de massa, mais rapidamente é atingindo o tempo de *breakthrough*. Isso ocorre pois, quanto menor o valor de k_{mi}, maior a resistência à transferência de massa.

Tabela 37 – Sensibilidade do coeficiente global de transferência de massa na predição do tempo de *breakthrough*

Caso	**Tempo de *breakthrough* simulado com k_{mi} calculado pela equação (3.30) (segundos)**	**Variação do k_{mi} com relação aos valores calculados pela equação (3.30) (%)**	**Tempo de *breakthrough* simulado (segundos)**	**Desvio percentual (%)**
1	48200	-10	44000	-8,71
		+10	51700	7,26
2	47700	-10	43400	-9,01
		+10	50900	6,71
3	118600	-10	115200	-2,87
		+10	121200	2,19
4	87700	-10	84500	-3,65
		+10	90300	2,96
5	40700	-10	37000	-9,09
		+10	43600	7,13
6	46200	-10	42300	-8,44
		+10	49300	6,71
7	91200	-10	87800	-3,73
		+10	94000	3,07
8	103900	-10	100500	-3,27
		+10	106700	2,69

Da Figura 52 até a Figura 59 são apresentadas as curvas de ruptura em diversas alturas do leito adsorvente para os casos analisados da planta. Observa-se que para os casos com vazões maiores (1, 2, 5 e 6) a curva de *breakthrough* é mais íngreme que para os casos com vazões menores (3, 4, 7 e 8). Também é notado que

nos casos de vazões maiores, na altura de 25 % da altura total do leito adsorvente, a quantidade de água atinge valores altos já no início da simulação.

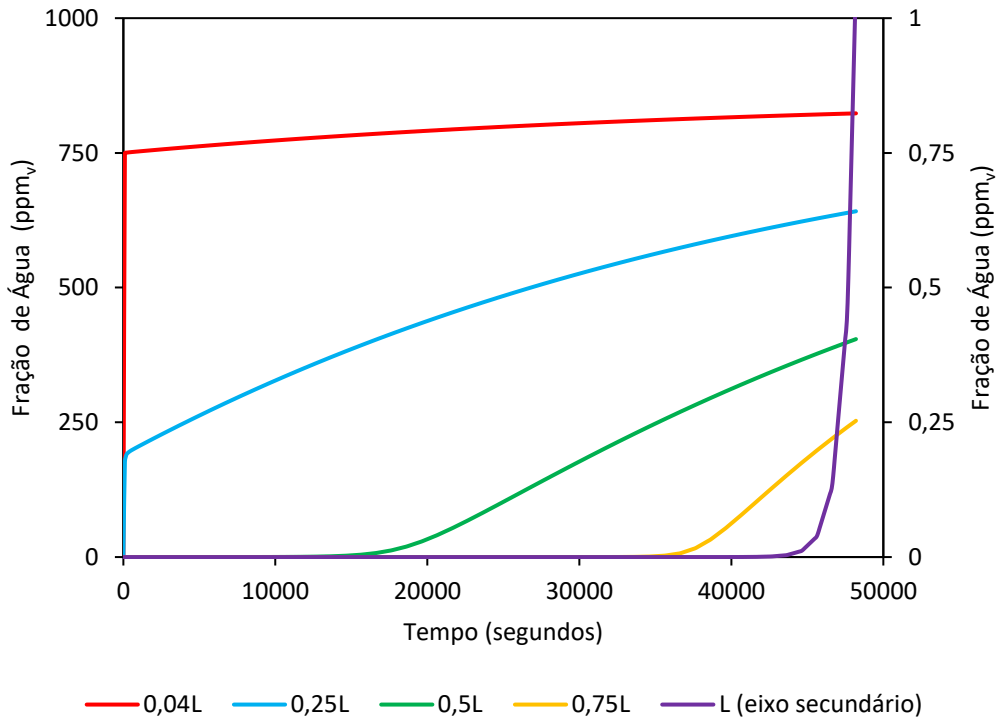

Figura 52 - Curva de *breakthrough* para o caso 1

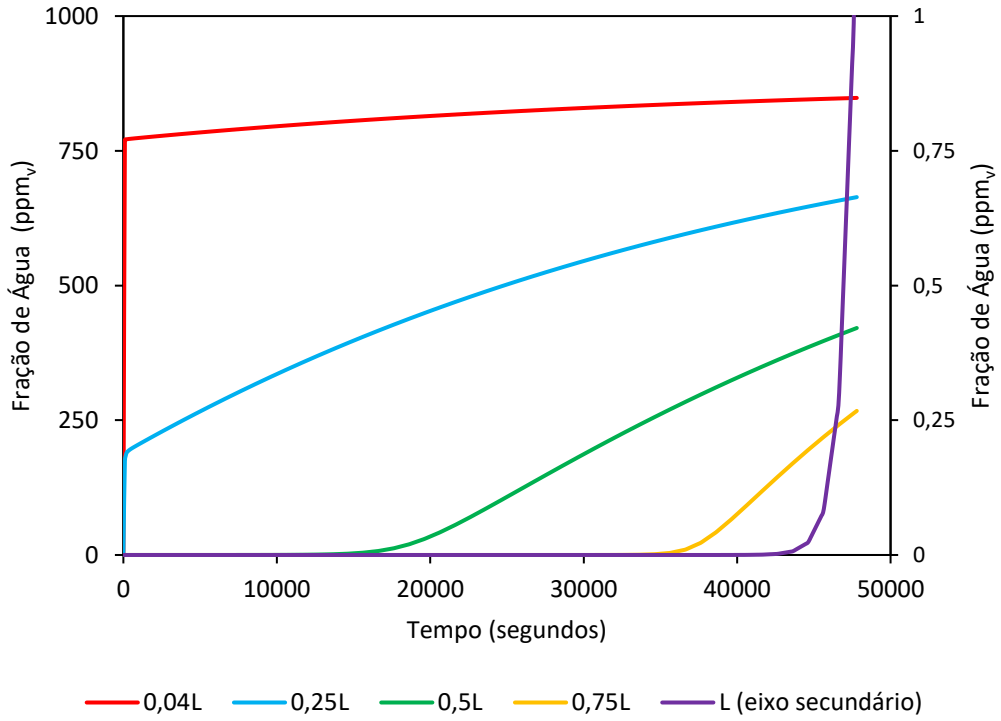

Figura 53 - Curva de *breakthrough* para o caso 2

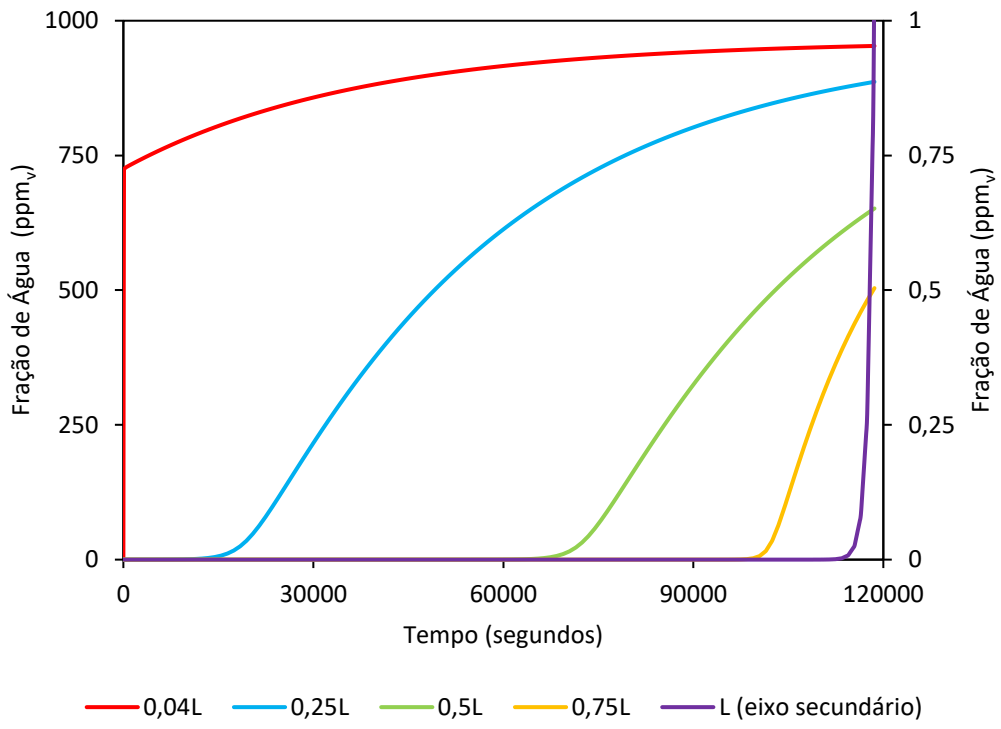

Figura 54 - Curva de *breakthrough* para o caso 3

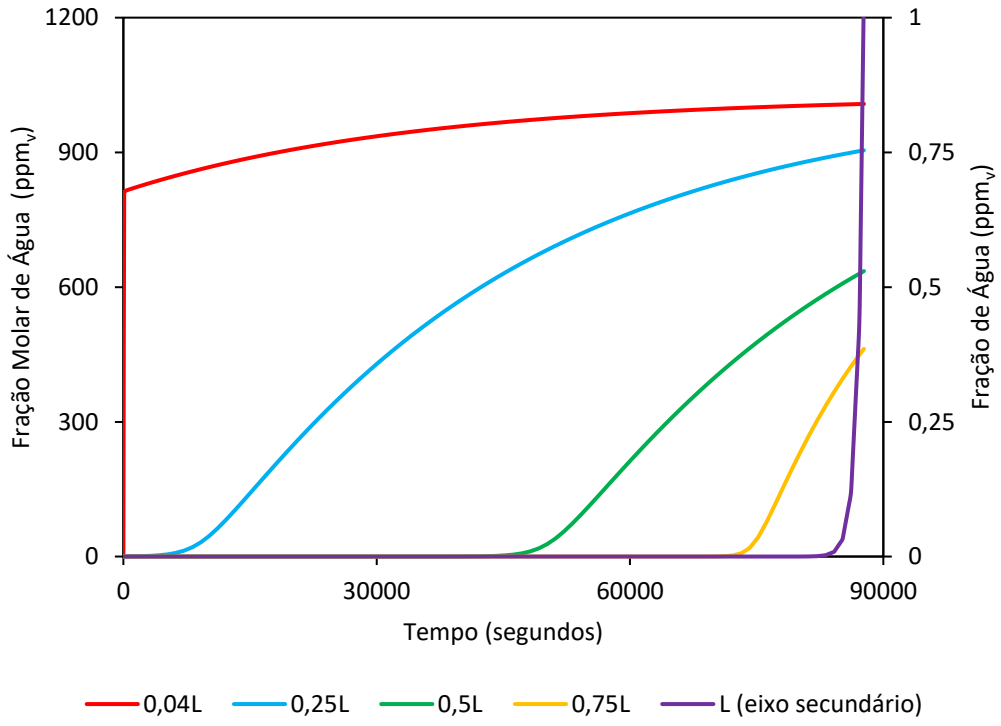

Figura 55 - Curva de *breakthrough* para o caso 4

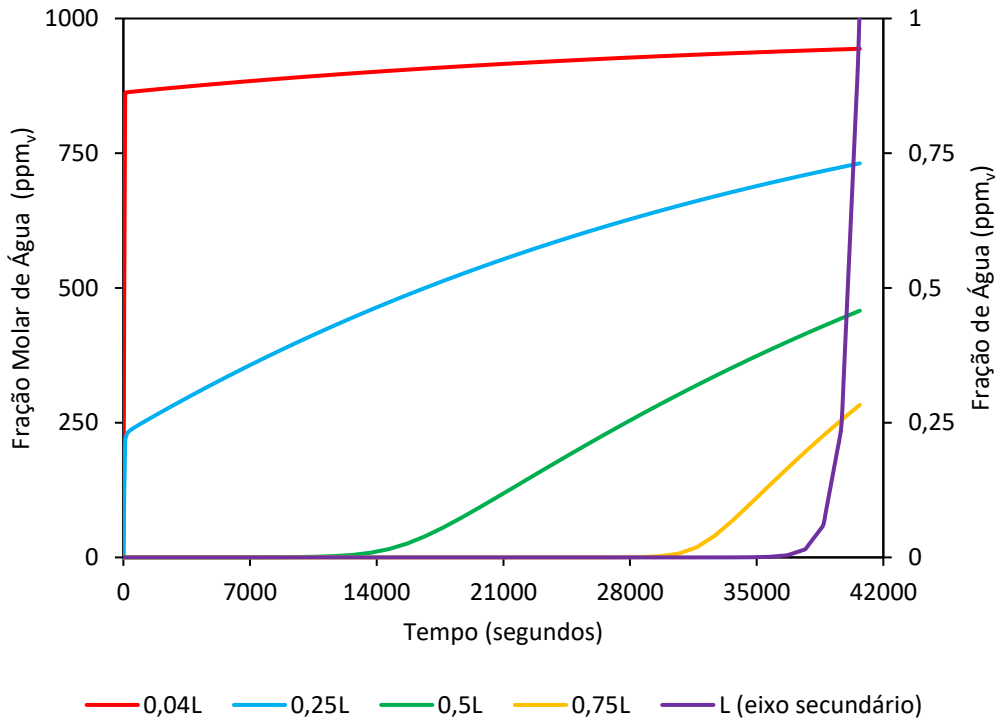

Figura 56 - Curva de *breakthrough* para o caso 5

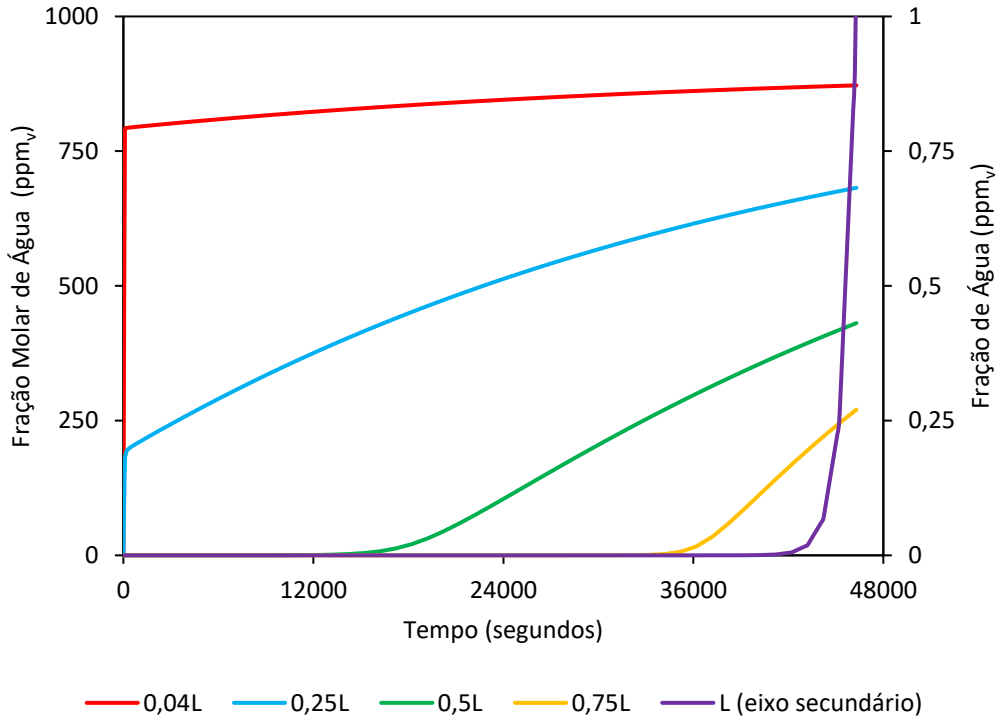

Figura 57 - Curva de *breakthrough* para o caso 6

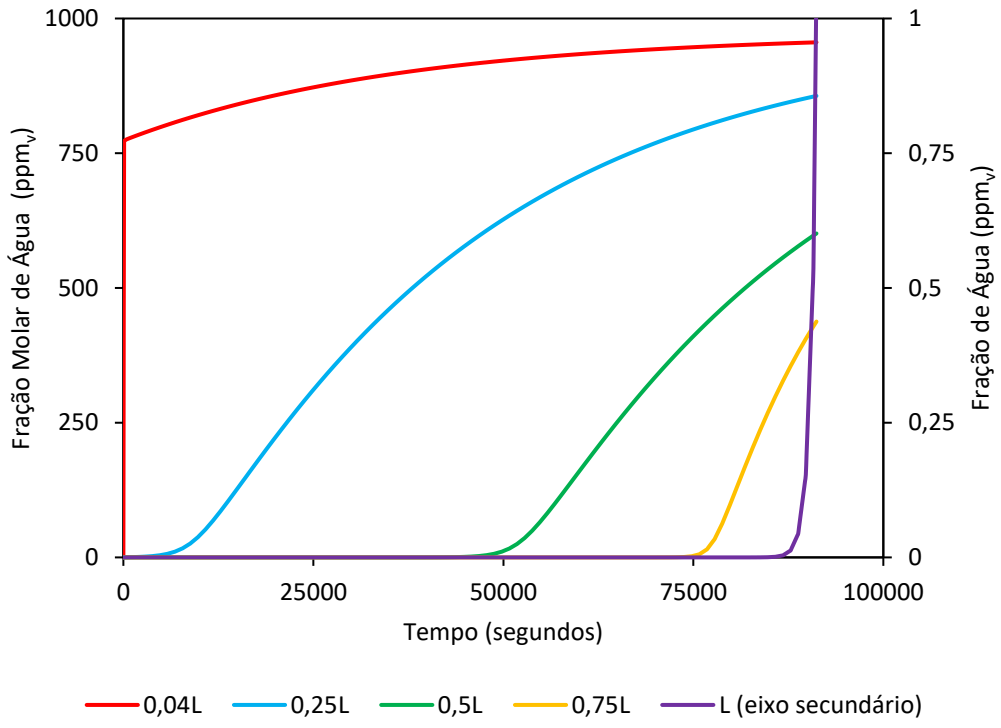

Figura 58 - Curva de *breakthrough* para o caso 7

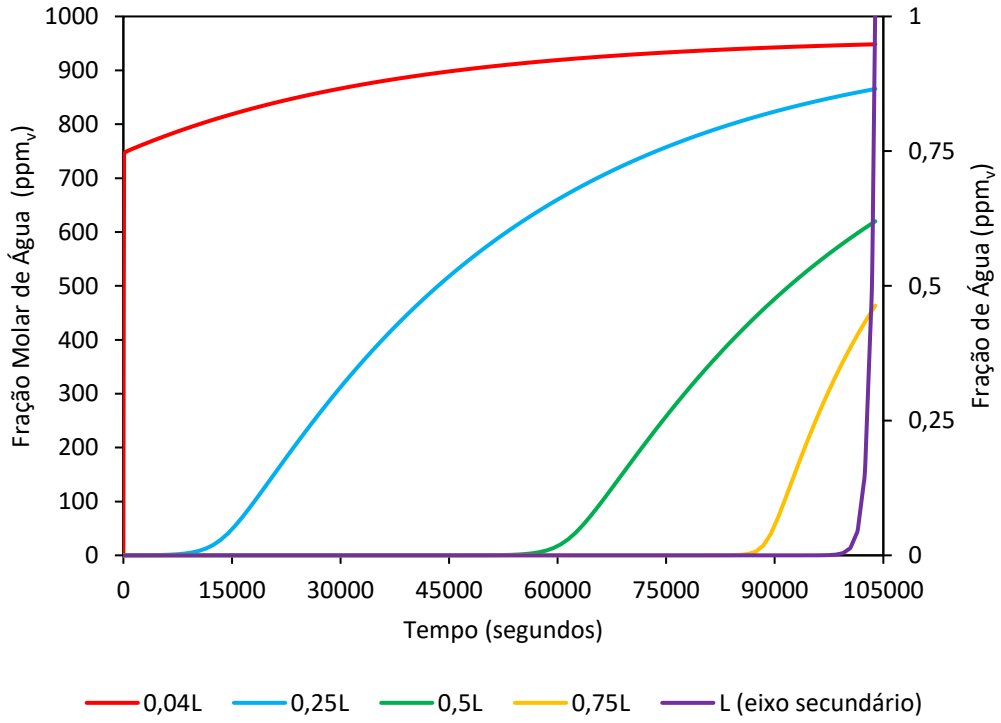

Figura 59 - Curva de *breakthrough* para o caso 8

4.3.7. Avaliação do Modelo de Adsorção a partir dos Dados da Planta

A avaliação do modelo com os dados da planta foi realizada através da determinação dos desvios do modelo, conforme a equação (3.41) e (3.42). Para isso, considerou-se para obtenção do fator de envelhecimento empírico, que os leitos adsorventes possuem um “bom” estado de degradação, obtido em Campbelll (2014) e mostrado na Figura 23 deste trabalho. Os resultados são apresentados na Tabela 38. O tempo de *breakthrough* real mostrado na Tabela 38 representa o tempo de *breakthrough* encontrado na planta. O tempo *breakthrough* simulado é o tempo de *breakthrough* predito pelo modelo. O tempo de *breakthrough* ajustado é o tempo *breakthrough* simulado e ajustado pelo do número do ciclo, equação (3.40). O desvio do modelo é o desvio entre o tempo de *breakthrough* ajustado e o tempo de *breakthrough* real, conforme exemplificado para o caso 1:

Tempo de *breakthrough* real ($t_{b,real}$)= 45050 segundos

Fator de envelhecimento empírico ($F_{e,empirico}$) = 0,97

Tempo de *breakthrough* simulado ($t_{b,sim}$)= 48200 segundos

Tempo de *breakthrough* ajustado ($t_{b,ajust}$) = $t_{b,sim}$x $F_{e,empirico}$ = 45050 segundos

Desvio absoluto do modelo = $t_{b,ajust}$- $t_{b,real}$= 1487 segundos

Desvio percentual do modelo = ($t_{b,ajust}$-$t_{b,real}$)/ $t_{b,real}$)x100 = 3,30 %

Tabela 38 - Comparação do tempo de *breakthrough* predito pelo modelo e o tempo de *breakthrough* dos dados da planta

CASO	Tempo de ruptura Real (s)	Fator de envelhecimento empírico	Tempo de ruptura simulado (s)	Tempo de ruptura ajustado (s)	Desvio absoluto (s)	Desvio (%)
1	45050	0,97	48200	46537	1487	3,30
2	46550	0,96	47700	45695	-855	-1,84
3	92100	0,95	118600	112746	20646	22,42
4	34550	0,93	87700	81239	46689	135,13
5	39650	0,94	40700	38257	-1393	-3,51
6	41150	0,93	46200	43107	1957	4,76
7	61400	0,91	91200	82723	21323	34,73
8	50100	0,89	103900	92984	42884	85,60

Observa-se na Tabela 38 que o modelo de adsorção conseguiu predizer de forma satisfatória os resultados de tempo de *breakthrough* para os casos 1, 2, 5, 6. Para esses casos, o desvio percentual do modelo de adsorção ficou dentro da faixa modular de 10 %. Isso mostra, que o fator de envelhecimento empírico escolhido, considerando o estado de degradação “bom”, está aceitável para esses casos. No entanto, para os casos 3, 4, 7 e 8, o modelo de adsorção apresentou desvios significativos na predição do tempo de *breakthrough* em relação ao tempo de *breakthrough* encontrado na planta. Possivelmente, o erro do modelo foi elevado nesses casos devido ao fato das peneiras moleculares estarem em situação bastante degradada, o que provocaria uma redução do fator de envelhecimento empírico considerado e consequentemente, redução do tempo de *breakthrough* ajustado.

Um outro motivo para o desvio dos dados preditos pelo modelo de adsorção em relação aos dados da planta é que o modelo proposto considera que inicialmente não existe água adsorvida nas peneiras moleculares. No entanto, em leito adsorvente instalado em planta industrial é esperado, no início do processo de adsorção, a presença de uma quantidade residual de água adsorvida, oriunda do processo de regeneração.

4.3.8. Construção da Curva de Envelhecimento dos Leitos Adsorventes

A construção da curva de envelhecimento dos leitos adsorventes (A e B) foi realizada através do cálculo do fator de envelhecimento efetivo, que é o resultado da divisão do tempo de ruptura real com o tempo de ruptura simulado, conforme mostrado na equação (3.43). A curva de envelhecimento dos leitos adsorventes é mostrada na Figura 60.

Percebe-se na Figura 60 que os casos 1, 2, 5 e 6 apresentam fator de envelhecimento efetivo superiores a 0,9. Enquanto, os casos 3, 4, 7 e 8, apresentam fator de envelhecimento efetivo inferiores a 0,8. Com isso, entende-se que os leitos adsorventes apresentam um menor estado de degradação nos casos 1, 2, 5 e 6 do que nos casos 3, 4, 7 e 8.

Na Figura 61 é mostrado a comparação das curvas de envelhecimento dos leitos adsorventes dos vasos A e B com as curvas de envelhecimento para três estados de degradação empírico (“bom”, “médio”, “ruim”) de peneiras moleculares disponíveis em Campbell (2014), conforme apresentado na Figura 23 desse trabalho.

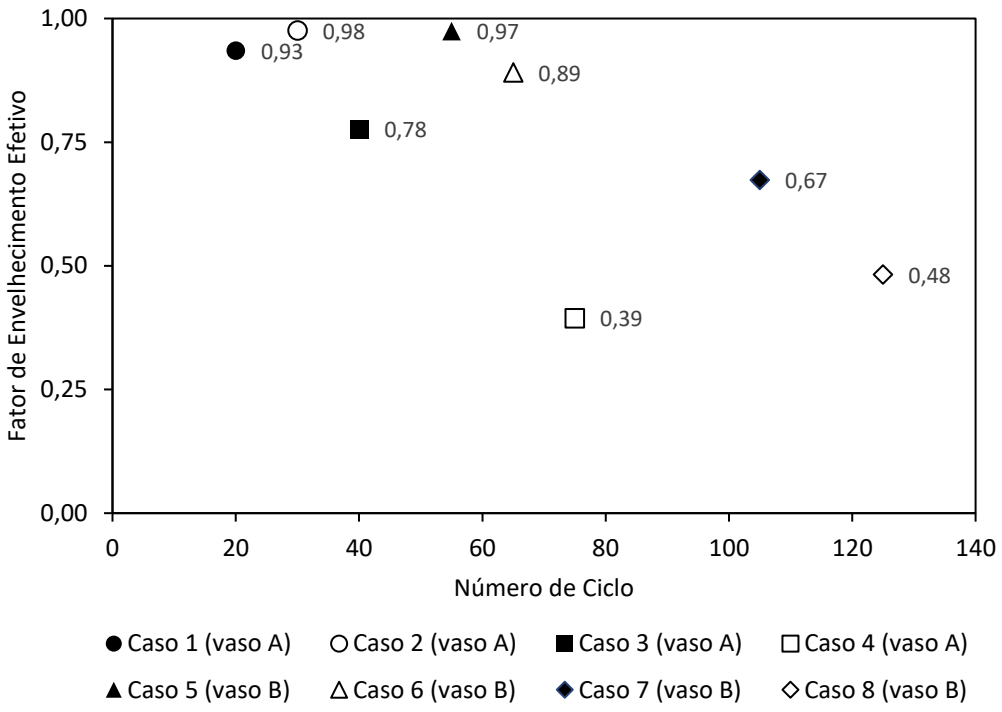

Figura 60 – Curva de envelhecimento efetivo dos casos avaliados da planta

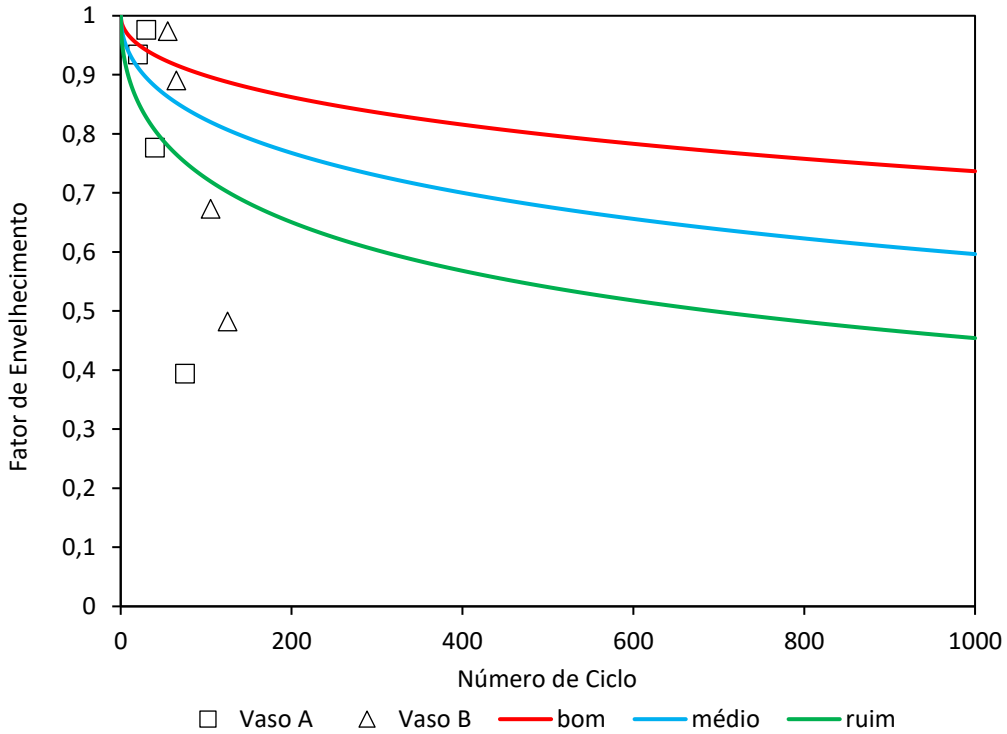

Figura 61 – Comparação da curva de envelhecimento dos leitos adsorventes avaliados com as curvas de envelhecimento (bom, médio e ruim) disponíveis em Campbell (2014).

Observa-se na Figura 61 que ambos os vasos avaliados, A e B, apresentam um decaimento no fator de envelhecimento muito superior aos exemplos empíricos disponíveis em Campbell (2014). Outro ponto a se observar na Figura 61, é que o vaso A apresenta uma degradação superior ao vaso B.

O motivo para a forte degradação observada nos leitos adsorventes estudados pode ser devido a problemas de arraste de líquido de processos a montante, contaminação do adsorvente, falhas no processo de regeneração, condensação retrógrada, presença de água líquida, refluxo interno, conforme indicado em Mokhatab, Poe, Mak (2019).

5. CONCLUSÕES

Entre os modelos de isoterma avaliados, o modelo de Langmuir com 2 sítios de adsorção foi o que melhor ajustou os dados experimentais disponíveis da literatura para os componentes (CH_4, CO_2 e H_2O).

O modelo de adsorção proposto neste trabalho representou de forma satisfatória os dados experimentais da literatura e os dados da planta industrial.

A dispersão axial de massa não influenciou na predição do tempo de ruptura dos casos avaliados. Desta forma, o modelo de fluxo foi considerado como fluxo empistonado.

Quanto maior o coeficiente global de transferência de massa, mais íngreme é o formato da curva de *breakthrough*. O coeficiente global de transferência de massa também tem papel importante no tempo de *breakthrough*, de forma que quanto menor o coeficiente, menor é o tempo de *breakthrough* predito no modelo.

O modelo proposto neste trabalho conseguiu predizer de forma satisfatório o tempo de *breakthrough* dos casos experimentais avaliados, mas a predição da curva de *breakthrough* não foi satisfatória, necessitando de ajustes no coeficiente global de transferência de massa. Isto ocorreu possivelmente devido ao referido modelo de adsorção não considerar a resistência a transferência de massa no microporo, fator de suma importância na transferência de massa em peneiras moleculares. Outra possibilidade, é que o modelo considerou o coeficiente de transferência de massa constante, o que pode não ser verdade após o leito atingir o tempo de *breakthrough*.

O desvio existente entre os valores de tempo de *breakthrough* ajustado com o tempo de vida da peneira molecular e o tempo de *breakthrough* ocorrido na planta pode se dar devido ao fato de a simulação considerar que o leito inicialmente está livre de qualquer água, enquanto que na prática, existe uma quantidade de água residual do processo de regeneração do vaso.

A construção da curva de envelhecimento do leito adsorvente é de suma importância para acompanhamento da performance da unidade de desidratação. A partir da curva de envelhecimento, pode-se realizar estimativas da necessidade de substituição do leito adsorvente e assim evitar perdas de produção da unidade.

Com a construção da curva de envelhecimento dos vasos A e B, percebe-se que ambos leitos adsorventes apresentam uma degradação superior a degradação prevista em dados da literatura. Isso pode ser causado por arraste de líquido de

processos a montante, condensação retrógrada, refluxo interno, contaminação dos adsorventes, falhas no processo de regeneração, entre outros motivos.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para trabalhos futuros os seguintes estudos:

- modelagem do ciclo completo de adsorção e regeneração, com o intuito de avaliar o impacto da temperatura de regeneração no ciclo seguinte de adsorção;
- inclusão do componente H_2S na lista de componentes do modelo de adsorção, com a finalidade de verificar o impacto desse componente nas etapas de adsorção e regeneração;
- inclusão da resistência no microporo na determinação do coeficiente global de transferência de massa, com o objetivo de avaliar o efeito na predição do tempo de *breakthrough* e no formato da curva de *breakthrough*;
- análise de sensibilidade do coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido na predição do tempo de ruptura e no formato da curva de ruptura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, H; MOON, J. H.; HYUN, S. H.; LEE, C. H. Diffusion mechanism of carbon dioxide in zeolite 4A and CaX pellets. **Adsorption**, v. 10, n. 6, p. 111–128, 2004.

ALEGHAFOURI, A.; DAVOUDI, M. Modeling and simulation of a pressure–temperature swing adsorption process for dehydration of natural gas. **Adsorption**, v. 24, n. 1, p. 121–133, 2018.

ALPAY, E.; KENNEY, C. N.; SCOTT, D. M. Simulation of rapid pressure swing adsorption and reaction processes. **Chemical Engineering Science**, v. 48, p. 3173–3186, 1993.

AMBRÓSIO, A. A. P. G. D. O. **Análise de desempenho de gás natural por adsorção em peneiras moleculares**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Estudo sobre o aproveitamento do gás natural do pré sal**. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/notas-e-estudos-tecnicos/estudos-tecnicos>. Acesso em: 02 mar. 2022.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Lei n° 9.478 de 06 de agosto de 1997**. 1997. Disponível em: < https://www.jusbrasil.com.br/topicos/11326399/artigo-6-da-lei-n-9478-de-06-de-agosto-de-1997>. Acesso em: 02 mar. 2022.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP n° 16, de 17 de junho de 2008**. 2008. Disponível em: < https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=109588#:~:text=Resolu%C3%A7%C3%A3o%20ANP%20N%C2%BA%2016%20DE%2017%2F06%2F2008%20Publicado%20no,importador%2C%20a%20ser%20comercializado%20em%20todo%20territ%C3%B3rio%20nacional>. Acesso em: 20 set. 2021.

ASPEN - ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen ADSIM 11.1: Adsorption Reference Guide**. 2019.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 11, 2017.

BARNETT, V.; LEWIS, T. **Outliers in statistical data**. 3rd ed. John Wiley & Sons 1994.

BENYAHIA, F; O'NEILL, K. E. Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of various particle shapes and sizes. **Particulate Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 169–177, 2005.

BOMBARDIERI, R. J.; ELIZONDO, T. Extending mole sieve life depends on understanding how liquids form. **Oil & Gas Journal**, v. 106, n. 19, p. 55-63, 2008.

BRAUN, F. E. **Modelagem e otimização de projeto de unidades de desidratação de gás natural por adsorção em leito sólido**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723–1732, 1940.

CAMPBELL, J. M. **Gas Conditioning and Processing**. 9th ed. v. 2: the equipment and modules. Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 2014.

CARTA, G.; CINCOTTI, A. Film model approximation fornon-linear adsorption and diffusion in spherical particles. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 3483–3488, 1998.

CARVALHO, A. P. M. D. **Caracterização de peneiras moleculares com desativação prematura em unidade *off shore* de desidratação de gás do Pré Sal**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

DASHTI, A.; RAJI, M.; AZARAFZA, A.; BAGHBAN, A.; MOHAMMADI, A. H.; ASGHARI, M. Rigorous prognostication and modeling of gas adsorption on activated carbon and Zeolite-5A. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 58–68, 2018.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics.** v. 2. London: Imperial College Press, 1998.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2005.

FONSECA, N. A. A. **Simulação do processo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–470, 1906.

FULLER, E. N.; ENSLEY, K.; GIDDINGS, J. C. Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 11, p. 3679–3685, 1969.

GHOLAMI, M.; TALAIE, M. R.; ROODPEYMA, S. Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 22, p. 5942–5949, 2010.

GIROLDO, F. R. D. S. **Alguns métodos robustos para detectar outliers**

multivariados. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. The influence of incomplete equilibrium on the frontboundary of chromatograms and on the effectiveness ofseparation. **Journal of the Chemical Society**, p. 1315–1321, 1947.

GORBACH, A.; STEGMAIER, M.; EIGENBERGER, G. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A - equilibria and kinetics. **Adsorption**, v. 10, n. 1, p. 29–46, 2004.

HWANG, K.S.; JUN, J.H.; LEE, W. K. Fixed-bed adsorption for bulk component system non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 5, p. 813–825, 1995.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry **- Reporting physisorption data for gas/solid systems**. 1985.

JENSEN, N. K.; RUFFORD, T. E.; WATSON, G.; ZHANG, D. K.; CHAN, K . I.; MAY, E. F. Screening zeolites for gas separation applications involving methane, nitrogen, and carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 1, p. 106–113, 2012.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

JURY, S.H.; HORNG, J. S. The molecular sieve 4-A water vapor sorption therm. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 2, p. 371–372, 1973.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LEE, C. H.; YANG, J.; AHN, H. Efects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H_2 PSA for coke oven gas. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 45, p. 535–545, 1999.

LOUGHLIN, K. F. Water isotherm models for 4A (NaA) zeolite. **Adsorption**, v. 15, n. 4, p. 337–353, 2009.

MACDONALD, I.F., EL-SAYED, M.S., MOW, K., DULLIEN, F. A. L. Flow through porous media-the Ergun equation revisited. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 3, p. 199–208, 1979.

MALINO, H. M. **Fundamentals os adsorptive dehydration**. 62nd Annual LRGCC, 2012.

MME - Ministério de Minas e Energia. **Anuário Estatístico 2021**. Disponível em: < https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-

estatistico/copy_of_anuario-estatistico-2021>. Acesso em: 03 jul. 2021.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of natural gas transmission and processing**: principles and practices. 4th ed. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2019.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA; A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.
NETUSIL, M.; DITL, P. Comparison of three methods for natural gas dehydration. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 471–476, 2011.

NETUSIL, M.; DITL, P. **Natural gas dehydration**. 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/chapters/36624>. Acesso em: 11 jun. 2022.

NGUYEN, T. V.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, S. System evaluation of offshore platforms with gas liquefaction processes. **Energy**, v. 144, p. 594–606, 2018.

PEIXOTO, H. R. **Modelagem da separação de CO_2 em processos de pós-combustão por PSA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

PENG, D. -Y; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PÉREZ, A R..; ARMENTA, G. A. Adsorption kinetics and equilibria of carbon dioxide, ethylene, and ethane on 4A(CECA) zeolite. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3625–3630, 2010.

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S.A., **Pre-sal**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/;>. Acesso em: 15 jul. 2021.

PPSA - PRÉ-SAL PETRÓLEO S.A.. **O pré-sal - características**. Disponível em: <http://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/o-pre-sal/caracteristicas>. Acesso em: 15 jul. 2021.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids principles**: methodology and applications. 2° ed. San Diego: Academic Press, 2012.

RUTHVEN, D. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, M. G. R. **Desidratação de gás natural com alto teor de CO_2 em peneira molecular: simulação e aspectos de comportamento de fase**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SEABRA, R.; RIBEIRO, A. M.; GLEICHMANN, K.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. Microporous and mesoporous materials adsorption equilibrium and kinetics of carbon dioxide, methane and nitrogen on binderless zeolite 4A adsorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 105–114, 2019.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307–313, 2004.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 961–988, 2014.

SILVA, F. A. D.; SILVA, J. A.; RODRIGUES, A. E. A general package for simulation of cyclic adsorption processes. J**ournal of the International Adsorption Society**, v. 5, p. 229–244, 1999.

SIMO, M.; SIVASHANMUGAM, S.; BROWN, C. J.; HLAVACEK, V. Adsorption/desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near-adiabatic fixed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 20, p. 9247–9260, 2009.

SIPS, R. The structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

TAVAN, Y.; HOSSEINI, S.-H.; AHMADI, G.; OLAZAR, M. Mathematical model and energy analysis of ethane dehydration in two-layer packed-bed adsorption. **Particuology**, v. 47, p. 33–40, 2019.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design**. USA: Elsevier Science & Technology Books, 1998.

VASCONCELLOS, C. S. D. C. C. **Simulation and control of a temperature swing adsorption natural gas dehydration unit**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

VAZ, C. E. .M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. **Tecnologia da Industria do Gás Natural**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.

WAKAO, N., FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 10, p. 1375–1384, 1978.

WAKAO, N., KAGUEI, S., FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: correlation of nusselt numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 3, p. 325–336, 1979.

WOOD, K. R. ; LIU, Y. A.; YU, Y. **Design, simulation and optimization of adsorptive and chromatographic separation**. Weinheim, Germany: Willey-VCH, 2018.

WYNNYK, K. G.; HOJJATI, B.; PIRZADEH, P.; MARRIOTT, R. A. High-pressure sour gas adsorption on zeolite 4A. **Adsorption**, v. 23, n. 1, p. 149–162, 2017.

YANG, R T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. Boston: Butterworth, 1987.