

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE
ADOÇAMENTO E DESIDRATAÇÃO DE
GÁS NATURAL E DE REFINARIA

Autor: Adão de Mattos Coelho

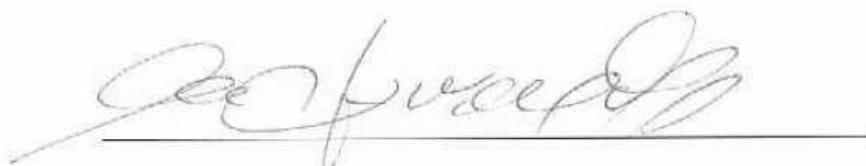
Orientadora: Prof^ª Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Co-Orientadora: Dra. Elenise Bannwart de Moraes Torres

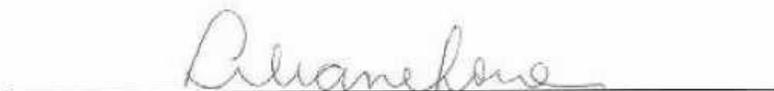
Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Agosto de 2007
Campinas, SP

Dissertação de Mestrado defendida por Adão de Matos Coelho e aprovada em 14 de agosto de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientador



Profa. Dra. Liliâne Maria Ferrareso Lona

FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

FEM/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.

Orientador

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela compreensão em alguns momentos que precisei ficar ausente.

À professora Maria Regina por todo apoio e dedicação.

À Elenise Bannwart de Moraes Torres pela sua dedicação, apoio e contribuição.

À empresa Oxiteno S.A. e, principalmente, à Mirna Lia Simas, que sempre me apoiaram e disponibilizaram grande parte do tempo dedicado a este trabalho e são os principais responsáveis pela sua elaboração.

A todos aqueles que acompanharam direta ou indiretamente este trabalho, o meu agradecimento.

RESUMO

Dois processos são muito utilizados no processamento do gás, o adoçamento e a desidratação. O adoçamento consiste na remoção dos gases ácidos, H_2S e CO_2 , e a desidratação na remoção da água. Estes componentes ocasionam diversos problemas no manuseio e transporte do gás, dentre eles toxicidade, corrosão e a formação de hidratos. Isso leva à necessidade de remoção destas impurezas, normalmente, através de processos de absorção com líquido: soluções aquosas de aminas para o H_2S e CO_2 e trietilenoglicol para a água. Para o estudo destes processos, o uso de simuladores comerciais é bastante útil. Ao se utilizar os simuladores, diversos cuidados devem ser tomados, na escolha do modelo termodinâmico e do método de cálculo dos equipamentos. No caso do processo com aminas, absorção com reação química em meio eletrólito, a escolha do modelo é fundamental, além disso, o método de simulação afeta bastante os resultados. Este trabalho apresenta uma metodologia para analisar os diferentes modelos termodinâmicos e seleciona os melhores, depois de comparação com dados experimentais. Realizada a seleção, é introduzida uma nova metodologia para cálculo da eficiência, desenvolvida por Barros e Wolf, a qual é utilizada na simulação junto com o método de estágio de equilíbrio. Esta metodologia é uma alternativa ao método baseado na taxa de transferência de massa. As simulações sem o uso da eficiência resultam numa absorção praticamente completa do H_2S e do CO_2 . Além disso, os valores destes componentes na corrente de gás tratado não são afetados com alterações nos parâmetros que, normalmente, afetam na absorção. Considerando a eficiência, foi possível identificar a influência destes parâmetros na absorção. A influência da eficiência é mais evidente no caso do processo de adoçamento do que na desidratação, devido ao fato de que o adoçamento é bastante influenciado pela transferência de massa. Foram realizadas análises de sensibilidade para otimizar o absorvedor e o regenerador, separadamente. Com estas condições otimizadas, foram apresentados ambos os processos com reciclo, enfocando a reutilização do solvente.

Palavras chaves: Gás natural, gás de refinaria, adoçamento, desidratação e simulador Aspen Plus®.

ABSTRACT

Two processes are widely used in the gas processing: sweetening and dehydration. Sweetening consists in removing acid gases, H_2S and CO_2 , while dehydration is for water removing. The presence of these components causes several problems with the handling and transport of the gas like toxicity, corrosion and hydrate formation. So, it is clear the importance of removing these contaminants, which is normally made through absorption process with amines solutions, for H_2S and CO_2 , and triethyleneglycol for water. For the study of these processes, the use of process commercial simulators is welcome. For the quality data acquisition with the simulator many cares must be taken, such as, the good choice of the thermodynamic model that represents the system and the suitable choice of the method for calculating of the equipments. In the amines process, where the absorption occurs with the chemical reaction in electrolyte environment, the model is fundamental; besides the simulation method affects the results. This work presents a methodology to analyze the different equilibrium models applicable for sweetening and dehydration processes and selects the best one after the comparison with experimental data. It was introduced a new methodology for the efficiency calculation developed by Barros and Wolf, which is used for the simulation with phase equilibrium based method. This methodology is an alternative for the use of rate based method. The simulation without the efficiency concept results in, practically, complete absorption of H_2S e CO_2 . Further, the values of these components in the treated gas are not affected with modifications in the parameters that normally affect the absorption. Considering the efficiency, it was possible to identify the influence of these parameters in the absorption. The influence of the efficiency is more evident on the sweetening process than on the dehydration, due to the fact that the first process is highly influenced by mass transfer. Sensibility analyses were carried out in order to optimize the absorber and the regenerator, separately. With these optimized conditions, both processes were presented with recycle, focusing the reuse of the solvent.

Keywords: natural gas, refining gas, sweetening, dehydration and Aspen Plus® simulator.

NOMENCLATURA

Letras Latinas

a, a' e a'' = diferentes ânions (subscrito).

a = parâmetro de equação de estado - medida das forças atrativas entre as moléculas.

A_ϕ = parâmetro de Debye-Huckel.

A_∞^E = função de Helmholtz de excesso à pressão infinita (Watt).

b = parâmetro de equação de estado - medida das forças repulsivas.

B = solvente (subscrito).

$C_{i,j}$; $D_{i,j}$ e $E_{i,j}$ = parâmetros obtidos através de ajuste de dados experimentais utilizados no cálculo de $\tau_{i,j}$.

c, c' e c'' = são diferentes cátions (subscrito).

$cplm(j)$ = capacidade calorífica no estágio j (J/mol.K).

d = densidade do solvente (kg/m³).

$dln(j)$ = densidade no estágio j (kg/m³).

$diflm(i,j)$ = difusividade do componente i no estágio j (m²/s).

$Ef(i,j)$ = Eficiência para o componente i no estágio j (adimensional).

G = vazão mássica de gás (kg/h).

G_∞^E = energia livre de Gibbs de excesso a pressão infinita (Watt).

$G_m^{*E,PDH}$ = Contribuição de Pitzer-Debye-Hückel para a energia de excesso de Gibbs da mistura (Watt).

$G_m^{*E,Born}$ = Contribuição de Born para a energia de excesso de Gibbs da mistura (Watt).

$G_m^{*E,lc}$ = Contribuição local para a energia de excesso de Gibbs da mistura (Watt).

G_m^{*E} = Energia de excesso de Gibbs da mistura (Watt).

H_{CO_2} = constante de Henry para o CO_2 (N.m/mol).

H_{H_2S} = constante de Henry para o H_2S (N.m/mol).

I_X = força iônica (em fração molar).

K_i = constante de equilíbrio da reação i .

k_{ij} = parâmetro binário de assimetria ($i \neq j$).

k = constante de Boltzmann.

$klm(j)$ = condutividade térmica no estágio j (kcal.m/h.m².K).

L = vazão mássica de líquido (kg/h).

M_B = peso Molecular de B (adimensional).

$mlm(j)$ = viscosidade (N.s/m²).

N_A = número de Avogadro.

nc = número de componentes na mistura.

n_T = número total de moles no sistema.

P^i = Pressão parcial do componente i (N/m²).

P = pressão total do sistema (N/m²).

P_{CO_2} = pressão parcial de CO_2 (N/m²).

P_c = Pressão crítica do componente em questão (N/m²).

P_{H_2S} = pressão parcial de H_2S (N/m²).

$pmm(j)$ = peso molecular.

q_1 = constante das equações de Huron – Vidal modificadas de primeira e segunda ordem.

q_2 = constante das equações de Huron – Vidal modificadas de segunda ordem.

R = Constantes dos gases ((N . m)/(K . mol)).

r_i = raio de Born (m).

RR'NH = representação para uma amina.

T = Temperatura (K).

T_c = Temperatura crítica do componente em questão (K).

T^{ref} = temperatura de referência (K).

V = volum (m³).

V_{frac} = Fração da fase vapor, em moles.

x_k = fração molar do componente k.

x_i = fração molar do componente i .

Z = fator de compressibilidade.

z_i = número de carga do íons i .

y_i = fração molar do componente i na fase vapor.

y^T = número total de moles na fase vapor.

Letras Gregas

ϵ = constante dielétrica da mistura de solvente.

ϵ_W = constante dielétrica da água.

ρ = “parâmetro de aproximação” (*closest approach*).

$\tau_{i,j}$ = parâmetros de interação binária – equações de cálculo dos coeficientes de atividade.

α_{ji} = fator não aleatório.

ω = fator acêntrico de Pitzer.

γ_i^* = coeficiente de atividade do componente i .

γ_i^{*PDH} = contribuição de Pitzer-Debye-Huckel para o coeficiente de atividade do componente i .

γ_i^{*Born} = contribuição de Born para o coeficiente de atividade do componente i .

γ_i^{*lc} = contribuição local para o coeficiente de atividade do componente i .

Abreviaturas

PRMHV2 = modelo do Simulador ASPEN PLUS[®] referente a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem.

RKSMHV2 = modelo do Simulador ASPEN PLUS[®] referente a equação de Soave-Redlich-Kong com a regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem.

PRWS = modelo do Simulador ASPEN PLUS[®] referente a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura Wong-Sandler.

RKSWS = modelo do Simulador ASPEN PLUS[®] referente a equação de Soave-Redlich-Kong com a regra de mistura Wong-Sandler.

PRBM = modelo do Simulador ASPEN PLUS[®] referente a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura Boston e Mathias.

RKSBM = modelo do Simulador ASPEN PLUS[®] referente a equação de Soave-Redlich-Kong com a regra de mistura Boston e Mathias.

MEA = Monoetanolamina.

DEA = Dietanolamina.

TEA = Trietanolamina.

MDEA = Metil Dietanolamina.

DIPA = Di isopropanol amina.

DGA = Diglicolamina.

MEG = Monetilienoglicol.

DEG = Dietilenoglicol.

TEG = Trietilenoglicol.

TTEG = Tetraetilenoglicol.

MM = prefixo para Milhões.

Scf = Standard cubic feet, Pés cúbicos padrão (15°C e 1 atm).

TGU = Tail Gas Unit.

URE = Unidade de Recuperação de Enxofre.

Siglas

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry.

ISO = International Organization for Standardization.

ASTM = American Society for Testing and Materials.

GPA = Gas Process Association.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	v
NOMENCLATURA	vii
Letras Latinas	vii
Letras Gregas	ix
Abreviaturas.....	x
Siglas	xi
CAPÍTULO I - Introdução e Objetivos do Trabalho	1
I.1 Introdução	1
I.2 Objetivos.....	3
I.3 Apresentação da dissertação	4
CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica	7
II.1 Introdução	7
II.2 Gás natural	8
II.2.1 Composição típica.....	10
II.2.2 Especificação do Gás Natural	13
II.2.3 Tratamento e processamento do gás natural.....	14
II.3 Adoçamento.....	16
II.3.1 Tecnologias de Adoçamento	16
II.3.2 Processo com aminas	17
II.3.2.1 Química Básica do processo	19
II.3.2.2 Seleção da Amina.....	20

II.3.2.3	Termodinâmica envolvida no processo com aminas	21
II.3.2.4	Estudos do Processo	23
II.4	Desidratação	24
II.4.1	Tecnologias de desidratação	25
II.4.2	Processo de desidratação com Glicóis	26
II.4.2.1	Termodinâmica envolvida no processo com glicol	28
II.4.2.2	Remoção de aromáticos – novos estudos de processo	28
II.5	Conclusão	29
CAPÍTULO III - Materiais e Métodos		31
III.1	Introdução	31
III.2	Definição do estado termodinâmico das correntes e obtenção das propriedades	32
III.2.1	Definição do estado da corrente	32
III.2.2	Obtenção de propriedades para componentes e/ou correntes	32
III.2.2.1	Definição dos componentes	33
III.2.2.2	Definição do modelo termodinâmico	33
III.2.2.3	Obtenção das Propriedades	38
III.3	Metodologia aplicada no processo de adoçamento	40
III.3.1	Análise/validação dos modelos termodinâmicos	40
III.3.1.1	Dados de Equilíbrio - Literatura	40
III.3.1.2	Obtenção dos dados no simulador	45
III.3.1.3	Modelos Termodinâmicos do simulador ASPEN PLUS [®] aplicados ao processo de adoçamento	46
III.3.1.3.1	<i>Amines</i> (Kent e Eisenberg, 1976)	46
III.3.1.3.1.1	Reações envolvidas no modelo	47

III.3.1.3.1.2	Faixas de validade do modelo	49
III.3.1.3.2	ELECTNRTL - <i>Electrolyte NRTL Activity Coefficient Model</i>	50
III.3.1.3.2.1	Desenvolvimento do modelo	51
III.4	Metodologia aplicada no Processo de desidratação.....	59
III.4.1	Análise/validação dos modelos termodinâmicos.....	59
III.4.1.1	Dados de Equilíbrio - Literatura	59
III.4.1.2	Obtenção de dados do simulador.....	60
III.4.1.3	Modelos Termodinâmicos do simulador aplicados ao processo de desidratação	60
III.4.1.3.1	Equações de Estado com diferentes regras de mistura.....	61
III.5	Metodologias de simulação	70
III.5.1	Análise de sensibilidade.....	70
III.5.2	Uso da eficiência	73
III.5.3	Otimização	74
III.5.4	Simulação com reciclo	74
III.6	Conclusão.....	75
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		77
IV.1	Introdução	77
IV.2	Caracterização do estado da corrente.....	78
IV.3	Processo de Adoçamento	80
IV.3.1	Análise dos modelos do simulador ASPEN PLUS® e comparação com os dados da literatura.....	81
IV.3.1.1	Análise da sensibilidade quanto à carga de CO ₂ ou H ₂ S na alimentação	81
IV.3.1.2	Comparação das constantes de equilíbrio das reações.....	84

IV.3.1.3	Comparação entre os valores obtidos com o simulador e os dados da literatura.....	91
IV.3.1.3.1	MEA – CO ₂	91
IV.3.1.3.2	MEA – H ₂ S.....	95
IV.3.1.3.3	DEA – CO ₂	97
IV.3.1.3.4	DEA – H ₂ S.....	99
IV.3.1.4	Conclusão sobre os modelos do simulador para uso no processo de adoçamento.....	102
IV.3.2	Simulações – Processo de Adoçamento	103
IV.3.2.1	Absorvedor.....	104
IV.3.2.1.1	Absorvedor com Modelo <i>AMINES</i> - sem uso de eficiência.....	107
IV.3.2.1.1.1	Análise de sensibilidade para variações na razão L/G.....	107
IV.3.2.1.1.2	Análise da sensibilidade quanto à Porcentagem de aminas.....	109
IV.3.2.1.1.3	Análise da sensibilidade quanto à Temperatura	110
IV.3.2.1.1.4	Análise da sensibilidade quanto à Pressão.....	113
IV.3.2.1.1.5	Análise da sensibilidade do Número de Estágios	113
IV.3.2.1.1.6	Conclusões sobre a análise de sensibilidade: Modelo Amines - sem uso de eficiência.....	114
IV.3.2.1.2	Absorvedor com Modelo <i>AMINES</i> – Uso de Eficiência.....	115
IV.3.2.1.2.1	Análise da sensibilidade para variações na razão L/G.....	115
IV.3.2.1.2.2	Análise da sensibilidade à Porcentagem de aminas ..	117
IV.3.2.1.2.3	Análise da sensibilidade quanto à Temperatura	119
IV.3.2.1.2.4	Análise da sensibilidade quanto à Pressão.....	121
IV.3.2.1.2.5	Análise da sensibilidade em relação ao Número de Estágios.....	122

IV.3.2.1.2.6	Otimizações a partir da análise de sensibilidade – com eficiência	125
IV.3.2.1.3	Absorvedor usando o Modelo ELECTNRTL com Reações Químicas	126
IV.3.2.2	Regenerador	127
IV.3.2.2.1	Regenerador com o Modelo <i>Amines</i> – com e sem eficiência	131
IV.3.2.2.1.1	Análise de sensibilidade do Prato de Alimentação.....	131
IV.3.2.2.1.2	Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação	133
IV.3.2.2.1.2	Análise de sensibilidade do RR.....	136
IV.3.2.2.1.3	Análise de sensibilidade para o número de estágios .	138
IV.3.2.2.1.4	Otimizações a partir da análise de sensibilidade – com eficiência	140
IV.3.2.3	Simulação com reciclo	142
IV.3.2.4	Conclusões sobre as simulações do Processo de Adoçamento	144
IV.4	Processo de Desidratação	145
IV.4.1	Introdução	145
IV.4.2	Comparação dos dados das simulações e dados de literaturas	145
IV.4.3	Simulações do processo de Desidratação	153
IV.4.3.1	Absorvedor	154
IV.4.3.1.1	Sensibilidade para alterações no L/G	157
IV.4.3.1.2	Sensibilidade quanto à porcentagem ou pureza de TEG .	160
IV.4.3.1.3	Sensibilidade ao número de estágios	163
IV.4.3.1.4	Sensibilidade quanto à temperatura	166

IV.4.3.1.5	Otimizações e conclusões sobre a análise de sensibilidade para o absorvedor	169
IV.4.3.2	Regenerador	171
IV.4.3.2.1	Análise de Sensibilidade da Carga Térmica	174
IV.4.3.2.2	Sensibilidade ao Número de Estágios	176
IV.4.3.2.3	Sensibilidade à Pressão de Operação no Regenerador ...	177
IV.4.3.2.4	Otimizações e Conclusões	178
IV.4.3.3	Simulação Com reciclo.....	180
CAPÍTULO V - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros		183
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		187

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

I.1 Introdução

O gás natural tem sido usado comercialmente como combustível há 150 anos na América e há centenas de anos na China. A produção, processamento e distribuição do gás natural se tornaram um importante segmento da economia e é um fator crucial no mercado de energia do mundo.

Plantas de processamento de gás natural são, usualmente, projetadas para remover certos produtos, como gases ácidos e componentes condensáveis, necessários para produzir o gás em condições de mercado (Talavera, 2002).

No Brasil, a remoção de gases ácidos é mais presente nas refinarias do que nos campos produtores de gás natural. Poucos campos brasileiros apresentam gases ácidos, mas o petróleo brasileiro apresenta enxofre na fase líquida e, na fase de craqueamento, ocorre a geração de H_2S , além do CO_2 , de onde surge a necessidade de remover estes gases nas refinarias (Oxiten, 2006).

As plantas também podem ser projetadas para recuperar enxofre a partir do H_2S . Outra função das plantas é separar hidrocarbonetos líquidos em várias misturas ou produtos puros pelo uso de colunas fracionadoras.

Os constituintes desejáveis do óleo bruto e do gás natural são os hidrocarbonetos. Estes compostos vão de metano, molécula com um átomo de carbono, até hidrocarbonetos parafínicos com mais de 30 átomos de carbono e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares com 20 ou mais átomos de carbono. O gás natural é constituído, principalmente, de metano. O gás natural pode conter pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais pesados, os quais são separados como um líquido chamado de condensado.

No tratamento dos gases, primeiramente os gases ácidos devem ser removidos, num processo que é conhecido como adoçamento ou *sweetening*. Posteriormente, água líquida ou em forma de vapor, tem que ser removida, num processo de desidratação. Estes processos são fundamentais para o tratamento do gás, pois, para sua comercialização, o gás deve cumprir especificações quanto ao conteúdo de água e H₂S. Além disso, o transporte do gás com a presença destes contaminantes pode ocasionar problemas de corrosão ou formação de hidratos (Talavera, 2002).

Atualmente, existem poucos trabalhos no Brasil sobre a simulação destes processos. Não foi encontrado nenhum trabalho que reúna diversos dados de equilíbrio e análise de modelos termodinâmicos para simulação destes processos.

Para contribuir no conhecimento deste processo, seja para o projeto ou para a otimização de plantas existentes, neste trabalho serão realizadas as simulações dos processos de adoçamento e desidratação com o uso de um simulador comercial. Antes da realização das simulações de cada processo, é feita uma comparação entre os resultados obtidos com diferentes modelos disponíveis no simulador com dados experimentais de equilíbrio líquido - vapor. Com esta comparação, determina-se o modelo que melhor ajusta os dados experimentais. Definido o modelo termodinâmico, realizaram-se as simulações dos equipamentos de separação com o método de estágios em equilíbrio com e sem o uso de eficiência. Assim, foi elaborada uma rotina para simulação destes processos, a qual consiste em definir o melhor modelo termodinâmico para cada processo, com base em dados experimentais, e cálculo com o uso do método de estágios de equilíbrio e considerações de eficiência ao invés de se usar o *Rate*

Based Method, metodologia bastante empregada atualmente nas simulações do processo de adoçamento.

I.2 Objetivos

Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho é:

Estudar os processos de adoçamento e desidratação de gás, primeiramente fazendo uma análise mais profunda dos modelos termodinâmicos envolvidos nestes processos e, num segundo momento, fazer a simulação completa destes processos.

A definição do melhor modelo termodinâmico será realizado com o uso de diferentes modelos existentes no simulador comercial de processos ASPEN PLUS[®], em comparação com dados experimentais disponíveis na literatura.

Com a definição do melhor modelo a ser utilizado, será realizada uma análise de sensibilidade, para em seguida, propor a otimização dos processos.

Para isso, será necessário criar uma metodologia para simular os processos usando um modelo de estágio de equilíbrio, com e sem eficiência, e não usando o método baseado na taxa, *Rate Based Method*, avaliando, assim, uma alternativa com maior rapidez computacional e, também, mais comum à indústria.

Os objetivos específicos são:

- Usar os recursos do simulador ASPEN PLUS[®] para determinar as propriedades das misturas a serem avaliadas como: pressão de vapor, difusividade dos componentes e densidade, viscosidade, condutividade térmica, capacidade calorífica, ponto de orvalho e peso molecular da mistura. Obtidas estas propriedades, calcular as composições de equilíbrio, o estado do sistema, as eficiências e a temperatura e pressão de formação de hidratos;

- Criar uma rotina para comparação dos dados de equilíbrio do simulador, para o caso do processo de adoçamento, com os dados experimentais.
- Avaliar a sensibilidade dos processos de adoçamento e desidratação em função de algumas variáveis e estudar condições otimizadas.
- Utilizar eficiências juntamente com o modelo de estágio em equilíbrio na simulação dos processos de adoçamento e desidratação.

I.3 Apresentação da dissertação

Esta dissertação se apresenta em seis capítulos, sendo que o primeiro capítulo traz a introdução e objetivos. Em seguida, no segundo capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica, a qual foi dividida em cinco partes, sendo: a introdução, um item sobre o gás natural, produto comercial, junto com o gás de refinaria, objeto desta dissertação, outros dois que tratam dos processos estudados, ou seja, o adoçamento e a desidratação de gás e a conclusão

Após a revisão bibliográfica, são apresentados, no terceiro capítulo, os materiais e métodos. Como nesta dissertação utilizou-se um simulador comercial de processos, o ASPEN PLUS[®], neste capítulo é apresentado o modo de se executar as simulações. Com um caráter acadêmico é dado um enfoque maior aos modelos termodinâmicos disponíveis no simulador e que foram utilizados. A correta escolha do modelo é de extrema importância. Ainda, em Materiais e Métodos, é apresentada uma metodologia para cálculo da eficiência para uso nas simulações das colunas absorvedoras e regeneradoras dos processos de adoçamento e desidratação.

O quarto capítulo traz os resultados e as discussões. Na primeira parte, são calculadas as propriedades críticas do gás a ser tratado. Em seguida, são apresentados os resultados para o processo de adoçamento e de desidratação. Nos estudos dos processos, são apresentados os resultados comparativos entre os dados de equilíbrio obtidos através do simulador e com diferentes modelos termodinâmicos e os dados disponíveis na literatura. Com estes resultados, foi possível definir o melhor modelo a ser utilizado no processo. Definido o modelo

termodinâmico, são realizadas as simulações com análise sensitiva das variáveis. Com os resultados da análise sensitiva, são definidas as condições otimizadas para os processos e, finalmente, são apresentados os resultados obtidos com as simulações realizadas com reciclo para ambos os processos.

Após os resultados, no quinto capítulo é feita a conclusão e são propostas sugestões para trabalhos futuros e, em seguida, são apresentadas as referências bibliográficas, as quais constituem o sexto capítulo.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Introdução

Neste capítulo, serão discutidos os diversos artigos utilizados na elaboração desta dissertação.

Numa primeira parte, será abordado o gás natural, apresentando sua importância econômica na matriz energética mundial e, também, suas características e requisitos para uso comercial.

Num segundo momento, será discutida a literatura sobre o processo de adoçamento, ou *sweetening*, como é conhecido o processo de remoção de gases ácidos, principalmente o H_2S e o CO_2 da corrente de hidrocarbonetos leves. Normalmente, este processo é encontrado em locais de produção de gás e nas refinarias, sendo que, no Brasil, o uso de aminas no tratamento de gás é maior nas refinarias (Oxiten, 2006). Um maior enfoque será dado na remoção dos gases ácidos usando aminas. Também, será apresentada uma revisão da termodinâmica envolvida no processo utilizando aminas.

Para o caso da desidratação, o processo de remoção de água da corrente de hidrocarbonetos leves encontrados nos campos produtores de gás natural serão discutidos. Diferentes processos são utilizados na remoção de água, mas

uma atenção maior será dada ao processo com o uso de glicóis, mais especificamente, o trietilenoglicol (TEG). Também, será apresentada uma revisão da termodinâmica envolvida no processo.

Existe uma extensa bibliografia sobre o gás natural, sua exploração e produção. Katz e Lee (1990), Beggs (1984), Manning e Thompson (1991), Arnold e Stewart (1999), Matar e Hatch (2001) e Leecraft (1987) apresentam uma abordagem geral a respeito do gás natural, suas propriedades, seu processamento e os processos relacionados com este. Outros autores apresentam uma abordagem específica, como Kohl e Riesenfeld (1985), que trata de processos de purificação do gás natural e Maddox e Morgan (1998) que trata especificamente do processo de adoçamento do gás natural.

II.2 Gás natural

O gás natural ingressou como atividade econômica no cenário mundial no início do século XX, desenvolvendo-se de forma irregular nas diversas regiões do planeta. A construção de extensos gasodutos na Europa e na América do Norte e, sobretudo, as altas do petróleo no mercado internacional realçaram as vantagens econômicas e ecológicas deste energético.

As reservas de gás natural se distribuem sob o globo terrestre de forma concentrada. Em 2002, oito países eram responsáveis pela produção de 75% da produção mundial.

O consumo se concentra nos países da América do Norte, ex-URSS e Europa. Os países consumidores completam suas necessidades com importações oriundas principalmente da ex-URSS, Oriente Médio e África.

Nos últimos anos, o preço do gás natural, praticamente, dobrou, como observado na Figura II.1; os preços estão em US\$ por metro cúbico.

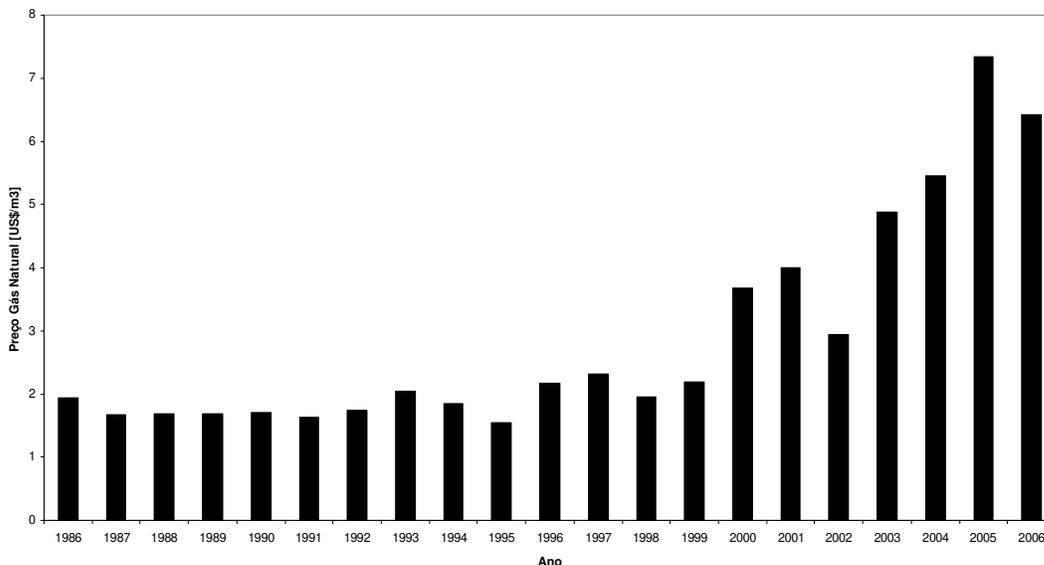


Figura II.1: Preços do gás natural, em US\$/m³ (Oxiten, 2006).

Mesmo com os preços em alta, o custo energético do gás natural ou do gás de refinaria ainda é um dos menores; a Figura II.2 apresenta o custo em US\$/MMBtu.

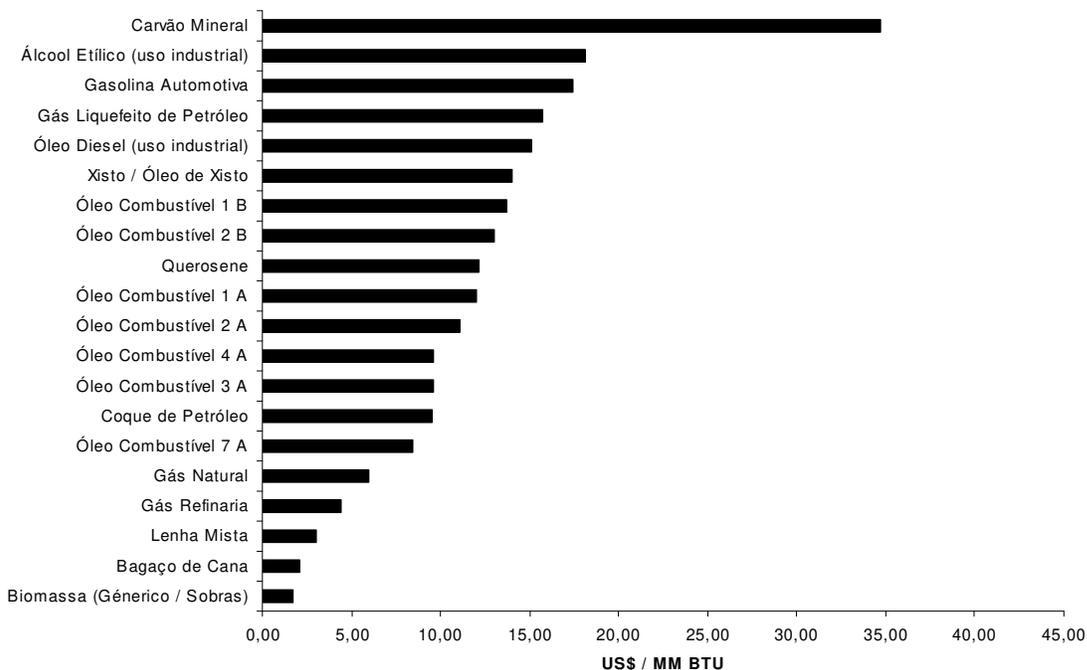


Figura II.2: Custo da energia para diferentes combustíveis em US\$/BTU (Oxiten, 2006).

II.2.1 Composição típica

Como o interesse deste trabalho foi analisar a simulação dos processos de gás natural ou de refinaria, fez-se uma busca na literatura sobre a composição do gás. As Tabelas de II.1 a II.4 mostram algumas composições típicas.

No trabalho do Talavera (2002), encontram-se composições típicas do gás natural de três campos brasileiros, obtidas de Motomura (1989). Estas composições estão na Tabela II.1.

Tabela II.1: Composições típicas, fração molares, de três campos brasileiros (Talavera, 2002).

Componente	Pampo	Namorado I	Garoupa
CH ₄	0,7814	0,6751	0,6361
Etano	0,0920	0,1406	0,1547
Propano	0,0525	0,0836	0,0956
i- Butano	0,0107	0,0123	0,0167
n- Butano	0,0168	0,0282	0,0298
i- Pentano	0,0053	0,0067	0,0078
n- Pentano	0,0077	0,0126	0,0109
n- Hexano	0,0083	0,0123	0,0112
n- Heptano	0,0040	0,0077	0,0075
Octano	0,0013	0,0043	0,0039
Nonano	0,0001	0,0016	0,0013
Decano	0,0000	0,0004	0,0004
N ₂	0,0128	0,0085	0,0104
CO ₂	0,0000	0,0063	0,0071
H ₂ O	0,0072	0,0082	0,0067

É importante notar que nas três plataformas não há presença de H₂S. Porém, o petróleo brasileiro possui enxofre e, dessa forma, nas refinarias há a necessidade de se remover o H₂S, pois, na etapa de craqueamento, ocorre a formação deste componente.

Outro ponto importante, é que o gás brasileiro é, em sua maioria, do tipo associado, ou seja, no Brasil há poucas plataformas de produção de gás, especificamente, algo em torno de 5 a 10% na Bacia de Campos. As demais plataformas são para produção de petróleo e que, também, contêm gás, sendo chamado, assim, de gás associado. Além disso, as plataformas de produção de gás trabalham de forma intermitente.

Por se tratar de um processo convencional, o simulador de processos ASPEN PLUS[®] tem, em sua literatura, um exemplo para o processo. A corrente utilizada neste exemplo está apresentada na Tabela II.2.

Tabela II.2: Composição de gás obtida no exemplo do simulador ASPEN PLUS[®].

Componente Fração Molar	
N ₂	0,0016
CH ₄	0,8623
Etano	0,0390
Propano	0,0092
i-butano	0,0026
n-butano	0,0029
n-pentano	0,0026
n-hexano	0,0018
n-heptano	0,0071
H ₂ O	0,0050

Outras composições foram encontradas nos trabalhos de Bullin *et al.* (1981) e de Morales *et al.* (2002), as quais estão nas Tabelas II.3 e II.4, respectivamente.

Tabela II.3: Composição do gás (Bullin *et al.*, 1981)

Componente	Fração Molar
CH ₄	0,8780
Etano	0,0980
CO ₂	0,0200
H ₂ S	0,0050

Tabela II.4: Composição do gás (Morales *et al.*, 2002)

Componente	Fração Molar
CH ₄	0,8821
Etano	0,0528
Propano	0,0175
i-butano	0,0035
n-butano	0,0049
i-pentano	0,0021
n-pentano	0,0014
n-hexano	0,0029
N ₂	0,0061
CO ₂	0,0253
H ₂ O	0,0015

Além destas composições, existem diversas outras na literatura aberta. Vale notar que, à exceção dos campos brasileiros, a composição do gás natural apresenta teores de metano superiores a 85%. Provavelmente, os gases das plataformas brasileiras, apresentados na Tabela II.1, apresentam teores mais elevados de gases com maior peso molecular, por se tratar de gás associado.

II.2.2 Especificação do Gás Natural

A especificação do gás gerado nas refinarias não está disponível na literatura aberta, pois esta pode variar em função do uso de cada planta. Dentre os possíveis usos do gás gerado no craqueamento, têm-se, por exemplo, a produção de enxofre, a queima para uso próprio e a comercialização. Deste modo, serão apresentados os valores de especificação encontrados no trabalho de Talavera (2002). Os valores foram obtidos em Manning e Thompson (1991). A Tabela II.5 apresenta valores típicos de especificação para o gás natural.

Tabela II.5: Valores típicos de especificação do gás natural

Característica	Especificação	Método de Análise
Teor de H ₂ O	4 – 7 lb/MMscf máximo (equivalente à fração molar de 2 a 3,5 x10 ⁻³)	ASTM (1986), D1142
Teor de H ₂ S	¼ grão/100 scf máximo (equivalente à 4x10 ⁻⁶ de fração molar)	GPA (1968), Std 2265 GPA (1986), Std 2377
Poder Calorífico (Wobbe)	900 BTU/scf mínimo	GPA (1986), Std 2172
Ponto de Orvalho do Hidrocarboneto	15°F a 800 psig máximo	ASTM (1986), D1142

Característica	Especificação	Método de Análise
Teor de Mercaptanas	0,2 grãos/100 scf máximo	GPA (1968), Std 2265
Teor de Enxofre	1-5 grãos/100 scf máximo	ASTM (1980), D1072
Teor de CO ₂	1-3% em mol máximo	GPA (1990), Std 2261
Teor de O ₂	0 – 0,4% mol máximo	GPA (1990), Std 2261
Areia, pó, líquido	Comercialmente isento	
Temperatura de entrega, °F	120 °F (49°C) máximo	
Pressão de entrega, psia	700 psig (69 bar) mínimo	

O termo grãos é uma unidade de massa mais comum na indústria farmacêutica ou na medicina do que na engenharia. Há 7000 grãos em 1 libra. A especificação de ¼ de grãos equivale a 4×10^{-6} partes de H₂S em fração molar no gás (Talavera, 2002).

De um modo geral, é conhecido que especificar o gás natural em termos de H₂S é bastante complicado. Operar a unidade de adoçamento para obter o gás especificado requer um balanço delicado e atenção contínua que deve ser considerada nos mínimos detalhes.

II.2.3 Tratamento e processamento do gás natural

Os fatores que precisam ser considerados na seleção do processo de tratamento do gás natural, conforme Maddox e Morgan (1998), estão listados a seguir:

1. Tipo de impureza a ser removida;
2. Concentração destas impurezas e grau de remoção desejada;

3. Pressão, temperatura e vazão de alimentação;
4. Presença de etano e outros hidrocarbonetos pesados;
5. Seletividade;
6. Facilidade e necessidade de recuperar enxofre;
7. Custos de energia;
8. Disponibilidade do solvente;
9. Regulamentações ambientais;
10. Segurança;
11. Impostos e *Royalty*;
12. Presença de N₂;
13. Pressão necessária para o gás;
14. Localização, *onshore/offshore*;
15. Familiaridade e resistência à nova tecnologia;
16. Investimento na unidade *versus* custos de operação.

O grande número de fatores indica como deve ser complexa a seleção de um processo ótimo e a diversificação de processos disponíveis fazem uma escolha única muito difícil. Todavia, existem alguns guias práticos, como apresentado por Tennyson e Schaff (1977), na escolha do processo em função das características do gás a ser tratado e da finalidade proposta.

Maioli *et al.* (2002) citam que de todas as variáveis envolvidas no projeto e operação de uma planta de tratamento de gás com aminas, provavelmente as mais importantes são as quantidades de CO₂ e H₂S, pois estas quantidades influenciam fortemente na escolha do solvente, no número de pratos, na razão de refluxo do regenerador e nos materiais de construção.

II.3 Adoçamento

II.3.1 Tecnologias de Adoçamento

Para processos que envolvem apenas a retirada de CO_2 , a escolha deve considerar a quantidade de CO_2 na entrada e a exigência da qualidade de remoção. Para baixas concentrações de CO_2 , soluções de aminas são preferidas e podem reduzir a concentração de saída em níveis superiores a 99,95%. Numa faixa intermediária de concentrações, as soluções de carbonato são uma boa alternativa e podem reduzir a concentração de saída para frações molares de CO_2 entre 0,034 e 0,068. Para concentrações de entrada maiores, solventes físicos são preferidos, todavia a saída é, geralmente, limitada (Maddox e Morgan, 1998).

No caso de remoção somente de H_2S , além da quantidade deste gás na entrada e dos teores máximos permitidos de H_2S no gás tratado, a seleção do processo deve considerar a disposição final do H_2S . Na maioria dos casos, é para produzir enxofre. Para baixas pressões parciais de H_2S , peneiras moleculares são alternativas, porém as soluções de aminas também podem ser utilizadas para os mesmos níveis de concentração. À medida que se aumenta a quantidade de H_2S , as peneiras deixam de ser interessantes e as soluções de aminas ainda são viáveis (Maddox e Morgan, 1998).

A remoção simultânea do H_2S e CO_2 é, normalmente, encontrada na indústria. Neste caso, a seleção do processo pode depender da razão entre os dois componentes. Aminas, carbonato e solventes físicos podem ser utilizados. Em muitos casos, o processo exato com aminas dependerá da razão entre o H_2S e o CO_2 . A remoção seletiva de H_2S é de grande interesse na indústria e, por isso, diversos processos específicos e a metildietanolamina (MDEA) são capazes de realizar esta exigência (Maddox e Morgan, 1998).

II.3.2 Processo com aminas

O processo com aminas consiste em colocar o gás que contém os gases ácidos, CO_2 e H_2S , em contato com uma solução aquosa de amina ou mistura de aminas.

O gás a ser tratado pode ser proveniente de poços de produção de gás natural, poços de produção de petróleo ou reatores de refinaria que produzem estes gases. O fluxograma ilustrado na Figura II.3 representa um processo típico de adoçamento com aminas.

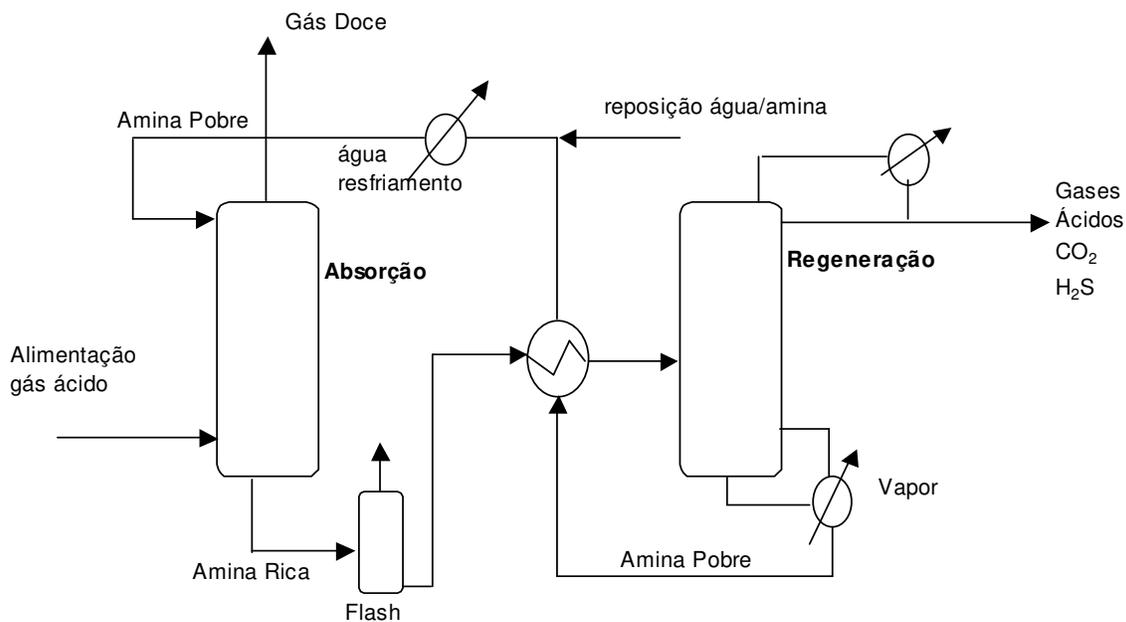


Figura II.3: Processo de adoçamento com aminas (Maddox e Morgan, 1998, Kohl e Riesenfeld, 1985).

O gás ácido é alimentado no fundo de uma coluna absorvedora, a qual pode ser de pratos ou recheio, e a solução de aminas, conhecida como Amina Pobre, é alimentada pelo topo. A corrente de fundo, conhecida como Amina Rica, segue para um vaso *flash*, onde os hidrocarbonetos absorvidos são eliminados. Em seguida, passa por um trocador de calor, onde irá ser aquecida com a corrente de fundo do regenerador, para, enfim, alimentar o regenerador.

O topo do regenerador consiste numa corrente rica em CO_2 e H_2S , enquanto que o fundo é a Amina Pobre. O regenerador é uma coluna de pratos ou recheio, com condensador de topo e refeedor no fundo. Na operação do regenerador, normalmente, emprega-se refluxo no topo.

Os créditos do desenvolvimento das alcanolaminas como absorventes para gases ácidos são para R.R. Bottoms, que em 1930 depositou uma patente cobrindo esta aplicação. A Trietanolamina (TEA), a qual foi a primeira comercialmente disponível e foi utilizada nas primeiras unidades (Kohl e Riesenfeld, 1985).

As duas aminas que ganharam, num primeiro momento, uma maior expressão comercial foram a Monoetanolamina (MEA) e a Dietanolamina (DEA). A TEA foi substituída devido à sua baixa capacidade (resultante de seu alto peso molecular), sua baixa reatividade (como amina terciária) e sua baixa estabilidade (Kohl e Riesenfeld, 1985).

Outras aminas utilizadas em alguns processos comerciais são a Di Iso Propanol Amina (DIPA) e a Metil Di Etanol Amina (MDEA) (Kohl e Riesenfeld, 1985).

O gás ácido do topo do regenerador contendo H_2S , pode ser enviado para unidades de recuperação de enxofre, as quais convertem o H_2S em enxofre. Nas refinarias brasileiras, estas plantas são conhecidas como Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) (Oxiten, 2006).

Devido ao fato de não ocorrer a conversão total do H_2S em enxofre na URE, ocorre a emissão de H_2S , em concentrações baixas, desta unidade. A corrente de gás que sai da URE com o H_2S não convertido é denominada de *Tail Gas*. Para se evitar a emissão de H_2S para o ambiente, ou sua queima e, conseqüente, emissão de moléculas do tipo SO_x , é comum se instalar unidades denominadas de *Tail Gas Unit* (TGU) para remoção do H_2S desta corrente. Como as unidades de *Tail Gas* são instaladas com o objetivo de absorver o H_2S residual que não foi convertido, presente em pequenas quantidades, este processo necessita de solventes seletivos para o H_2S (Oxiten, 2006).

Duas ou três das refinarias brasileiras possuem TGU, as demais, provavelmente, instalarão devido às pressões ambientais. A MDEA é uma alternativa para a absorção seletiva de H₂S em detrimento ao CO₂ (Oxiten, 2006).

Diversas formulações contendo, além da amina, inibidores de corrosão, depressores de espuma e ativadores são oferecidas sob diferentes nomes comerciais (Kohl e Riesenfeld, 1985).

Uma nova classe de aminas que algumas empresas estão apresentando são as aminas com impedimento estérico. Um dos apelos deste tipo de molécula é sua menor probabilidade em formar subprodutos durante o adoçamento, de modo que a perda da amina por degradação química é reduzida ou até eliminada, segundo alguns fornecedores (Oxiten, 2006).

II.3.2.1 Química Básica do processo

As etanolaminas possuem, no mínimo, um grupo hidroxila e um grupo amina. Em geral, pode ser considerado que o grupo hidroxila reduz a pressão de vapor e aumenta a solubilidade em água e o grupo amina confere a alcalinidade necessária para a absorção dos gases ácidos (Kohl e Riesenfeld, 1985).

As reações envolvidas estão representadas a seguir:



Como pode ser visto nas equações II.1 e II.2, o H₂S reage diretamente e rapidamente com a MEA (e outras aminas primárias), formando sais de enxofre com amina. As mesmas reações ocorrem entre H₂S e as aminas secundárias e

terciárias, DEA, DIPA e MDEA (Kohl e Riesenfeld, 1985). Estas reações ocorrem entre o íon hidrogênio e o par de elétrons livre do nitrogênio.

A reação II.5, a qual resulta na formação de um sal de amina, é uma reação direta e rápida, mas somente ocorre entre as aminas primárias e secundárias, ou seja, há necessidade da presença da ligação entre o hidrogênio e o nitrogênio. As reações simbolizadas pelas equações II.3 e II.4 são lentas, pois antes de reagir com a amina, o CO_2 deve primeiramente reagir com a água para formar o ácido carbônico (uma reação lenta) para, em seguida, reagir com a amina (Kohl e Riesenfeld, 1985).

Se a reação do tipo da equação II.5 é predominante, como no caso das aminas primárias, a capacidade da solução em absorver CO_2 é limitada em, aproximadamente, 0,5 mol de CO_2 por mol de amina (Kohl e Riesenfeld, 1985).

II.3.2.2 Seleção da Amina

A escolha do processo é determinada por condições de pressão e temperatura, nas quais o gás tratado está disponível, sua composição e os requisitos de pureza.

Soluções de MEA, as quais foram utilizadas exclusivamente por diversos anos para a remoção de H_2S e CO_2 , foram rapidamente substituídas por outros sistemas mais eficientes. A MEA ainda é preferida para correntes com quantidades pequenas de H_2S e CO_2 e sem sulfeto de carbonila (COS) e sulfeto de carbono (CS_2), compostos que formam produtos estáveis e, logo, ocasionam perda de MEA. As soluções com MEA são mais corrosivas que as outras soluções, particularmente, se a concentração de amina excede 20% e opera com altas concentrações de ácido.

Soluções de DEA é amplamente disseminado nas refinarias brasileiras. Seu uso em relação a MEA é preferido devido a menor corrosividade e também, devido a seu maior peso molecular, a perda de DEA no regenerador é menor. Uma outra vantagem é que a DEA não forma sais estáveis com os compostos sulfeto de carbonila (COS) e sulfeto de carbono (CS_2).

As soluções de MDEA são utilizadas quando se deseja operar com seletividade para o H₂S, uma vez que este tipo de amina absorve preferencialmente o H₂S em relação ao CO₂. Contra o uso da MDEA, no Brasil, pesa o fato desta amina não ser produzida no Brasil.

II.3.2.3 Termodinâmica envolvida no processo com aminas

Há vários artigos sobre este assunto. Os artigos trazem dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), cálculos das constantes de equilíbrio e diferentes modelos para a predição das composições de equilíbrio.

Dentre os trabalhos mais recentes que envolvem modelos termodinâmicos, Gabrielsen *et al.* (2005) correlacionaram as pressões parciais de CO₂ em soluções de MEA, DEA e MDEA, utilizando somente uma correlação simples, onde somente uma reação de equilíbrio é considerada e as fases gasosa e líquida são consideradas ideais. Bons valores foram encontrados para uma faixa limitada de *load* (razão entre o número de moles do gás ácido, H₂S ou CO₂, e o número de moles da amina na fase líquida), temperatura e pressão. Neste mesmo trabalho, os autores trazem um resumo sobre os dados e modelos para o ELV de soluções aquosas de aminas com CO₂ e H₂S. Patil *et al.* (2006a) apresentaram uma extensão do modelo de Kent e Eisenberg (1976) para aminas terciárias, especificamente a monodietanolamina (MDEA).

Danckwerts e McNeil (1967) foram uns dos primeiros a desenvolver um modelo termodinâmico para o sistema CO₂-aminas. Eles utilizaram constantes de pseudo-equilíbrio para a reação de absorção, consideraram todos os coeficientes de atividade iguais a um (1) e consideraram os efeitos da força iônica. Um dos primeiros modelos e um dos mais utilizados foi publicado por Kent e Eisenberg (1976). Eles representaram as pressões parciais de H₂S e CO₂ em soluções de MEA e DEA, assumindo todos os coeficientes de atividade e fugacidade da fase vapor igual a um (1) e ajustaram duas das constantes de equilíbrio químico que descrevem o sistema com dados experimentais. Jou *et al.* (1982) modificaram este modelo, incluindo aminas terciárias. Desmukh e Mather (1981) desenvolveram um modelo com coeficientes de atividade e fugacidade calculados com base na teoria

de Debye-Hückel e equações de Guggenheim. Na equação proposta por Guggenheim, um dos termos considera forças de van der Waals e, neste termo, encontra-se um parâmetro de interação binário, para o qual Desmukh e Mather (1981) propuseram uma metodologia de obtenção a partir de dados experimentais de equilíbrio. Weiland *et al.* (1993) apresentaram um ajuste do modelo com novos dados experimentais e obtiveram novos valores para os parâmetros de interação binária. Benamor e Aroua (2005) utilizaram o modelo de Desmukh e Mather (1981) para obter novos parâmetros de interação e, também, constantes de equilíbrio, a partir de uma nova metodologia proposta para determinação dos carbamatos. Maddox *et al.* (1987) desenvolveram um modelo que utiliza valores para as constantes de equilíbrio da literatura e os corrige, levando em consideração os efeitos da força iônica, de acordo com a proposta de Davies (1962).

Independentemente do sistema envolvendo soluções aquosas de aminas para absorção de H_2S e CO_2 , o trabalho de Chen *et al.* (1982) e o trabalho de Chen e Evans (1986) são referências importantes para sistemas com eletrólitos, pois estes autores adaptaram o modelo *non-random-two-liquid* (NRTL) para este tipo de sistema. Austgen *et al.* (1989) e Posey e Rochelle (1997) desenvolveram um modelo para a absorção de CO_2 e H_2S em soluções de aminas com base nos trabalhos de Chen *et al.* (1982) e de Chen e Evans (1986).

Vallée *et al.* (1999) e Chunxi e Furst (2000) desenvolveram modelos baseados em equações de estado eletrolíticas, desenvolvidas por Furst e Renon (1993). Kuranov *et al.* (1997) desenvolveram um modelo baseado numa regra apresentada por Smirnova e Victorov (1987). Button e Gubbins (1999) usaram *Statistical Association Fluid Theory* (SAFT) com equação de estado para modelar o equilíbrio líquido-vapor de água- CO_2 com MEA e DEA.

Dentre os trabalhos que apresentam dados experimentais para o ELV, Lee *et al.* (1973, 1975, 1976a, 1976b e 1976c) apresentam dados de ELV para sistemas aquosos com MEA, DEA, CO_2 e H_2S . Além de Lee *et al.*, Lawson e Garst (1976) e de Sidi-Boumedine *et al.* (2004a e 2004b) publicaram dados de ELV para os sistemas com água-amina e os gases CO_2 e H_2S , em diferentes temperaturas e pressões.

II.3.2.4 Estudos do Processo

Dentre os trabalhos que tratam do processo e das condições operacionais, Tennyson e Schaaf (1977) ofereceram um guia para a decisão do melhor processo para tratamento do gás.

As aminas, principalmente em contato com o CO₂, podem causar problemas de corrosão. Hawkes e Mago (1971) relatam sobre a corrosão em unidades de tratamento com MEA e propõem métodos para evitar a corrosão, através do uso de aditivos.

Entre os métodos para inibição da corrosão, o mais citado é o uso dos sistemas inibidos *Amine Guard*. Este sistema era uma marca da antiga empresa *Union Carbide*, que foi adquirida pela *Dow Chemical*.

Kelly (1977) mencionou que o uso do sistema de tratamento *Amine Guard*, economiza energia, ao reduzir o número de paradas para manutenção.

Butwell *et al.* (1979) apresentaram um trabalho referente ao sistema inibidor *Amine Guard* e, de forma similar, Kossein *et al.* (1984) comentaram sobre a eficiência deste sistema em refinarias e plantas de tratamento de gás natural, diminuindo os custos de operação e aumentando a capacidade da planta.

Alguns autores apresentam trabalhos que tratam da seletividade. A seletividade consiste na remoção preferencial do H₂S, em relação ao CO₂.

Operar com seletividade pode ser desejável por diferentes motivos, dentre os quais:

- (i) O gás doce é utilizado para a queima e a quantidade de CO₂ não precisa ser muito restritiva.
- (ii) As unidades de adoçamento alimentam unidades de recuperação de enxofre. Nestes casos, o CO₂ é um inerte no sistema de recuperação de enxofre, reduzindo sua eficiência.

Bullin e Polasek (1982) comentaram sobre a seletividade das aminas para a remoção de gases ácidos. As aminas MEA, DEA e MDEA são comparadas com

o uso do simulador *TSWEET*. Outros trabalhos relacionados com o processo de absorção seletiva para a remoção dos gases ácidos, incluem os de Frazier e Kohl (1950), Ouwerkerk (1978), Sigmund *et al.* (1981) e Blanc *et al.* (1981).

Trabalhos mais recentes sobre o processo de adoçamento apresentam o uso de amina, em específico, a trietanolamina (TEA) adsorvida em sílica (Zhou *et al.*, 2004). Patil (2005) desenvolveu um modelo simplificado para a simulação das colunas de absorção e de regeneração. O modelo inclui o conceito de eficiência para contabilizar os efeitos das reações químicas e da transferência de massa. Patil *et al.* (2006b) apresentaram uma alternativa para o processo de adoçamento com alimentações múltiplas.

II.4 Desidratação

O vapor de água é, provavelmente, uma das impurezas mais comuns nas correntes de gás. Usualmente, não é o vapor de água o problema e, sim, a fase líquida ou sólida que pode precipitar nas tubulações de transporte. A água na fase líquida pode acelerar os processos de corrosão e na fase sólida (gelo ou hidratos) pode obstruir válvulas e tubulações. Para prevenir estes problemas, as correntes de gás devem ser desidratadas. Projetos e operação das unidades de desidratação requerem o conhecimento de duas propriedades chaves, para determinada composição do gás a ser tratado: a quantidade de água no gás tratado e as condições de temperatura e pressão, nas quais esta quantidade de água formará hidratos.

Há diferentes técnicas para se avaliar a quantidade de água no gás, como, por exemplo, a medição do ponto de orvalho. Em recente discussão com engenheiros da Petrobras, foi identificado um novo analisador, para ser utilizado na linha de processo e com medição *on line*. Porém, os operadores ainda não possuem total confiança nos valores obtidos por este novo equipamento (Oxiteno, 2006).

Como as medições não são precisas e a amostragem do gás é um processo complexo, uma possibilidade é estimar a quantidade de água no gás.

Dentre os métodos para se predizer a quantidade de água no gás, tem-se os ábacos que apresentam a quantidade de água, para o metano, por exemplo, em função da pressão e temperatura. O uso de equações de estado, as quais envolvem cálculos rigorosos de equilíbrio multicomponente, também é uma alternativa.

Para determinar as condições termodinâmicas, pressão e temperatura, para formação de hidratos existem, por exemplo, ábacos que correlacionam a gravidade específica do gás, a temperatura e a pressão com a quantidade de água necessária para formar hidratos. Com o uso de equações de estado, também, é possível se predizer as condições para formação de hidratos em determinada corrente de gás (Kohl e Riesenfeld, 1985).

Os hidratos são formados a partir da associação entre moléculas de gás com a água. Moléculas de gás, menores que o n-butano, podem reagir com água líquida ou livre e formar cristais, denominados hidratos. Hidratos possuem peso específico entre 0,96 e 0,98 e precipitam em correntes de gás por serem mais densos. Eles são compostos por mais de 90% de água e o restante com um ou mais dos compostos: metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, nitrogênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

As moléculas de gás menores (C_1 , C_2 , H_2S e CO_2) formam estruturas mais estáveis de hidratos (Tipo I), enquanto que pequenas quantidades de moléculas maiores (C_3 e C_4), geralmente, produzem estruturas menos estáveis (Tipo II).

II.4.1 Tecnologias de desidratação

Kohl e Riesenfeld (1985) descrevem alguns processos comerciais para remoção de água do gás, dentre eles:

- (i) Absorção através de líquido higroscópico (ou sólidos reativos);
- (ii) Adsorção em sólidos ativos dessecantes;
- (iii) Condensação por compressão e/ou resfriamento.

Os dois primeiros métodos são mais citados na literatura, uma vez que o terceiro é um processo econômico sobre condições específicas.

Um histórico do desenvolvimento do processo de desidratação é encontrado em Kohl e Riesenfeld (1985): a glicerina foi o primeiro líquido utilizado para secar gás combustível. O primeiro líquido reportado para tratar gás natural foi uma solução de cloreto de cálcio, a qual foi utilizada próximo ao ano de 1930. O dietilenoglicol (DEG) foi utilizado em 1936, sendo este produto muito parecido com o trietilenoglicol (TEG), hoje amplamente utilizado. Em 1957, existia cerca de 5000 unidades de glicol para secar gás natural nos EUA e Canadá. Desde 1966, o TEG tornou-se o padrão para tratamento de gás natural, todavia, outros glicóis também podem ser utilizados. Em alguns casos, ocorre o uso de mistura de glicóis. Estas misturas representam produtos impuros do processo de glicóis e são disponíveis no mercado com um menor custo.

No Brasil, o processo com glicóis é amplamente utilizado. Atualmente, de um conjunto de 34 plataformas de produção, 16 possuem unidades de desidratação e das 11 novas plataformas que devem iniciar operação nos próximos cinco anos, todas terão unidades de desidratação. Em todos estes casos, o processo empregado é usando TEG (Oxiten, 2006).

II.4.2 Processo de desidratação com Glicóis

A Figura II.4 ilustra o processo de desidratação usando glicóis.

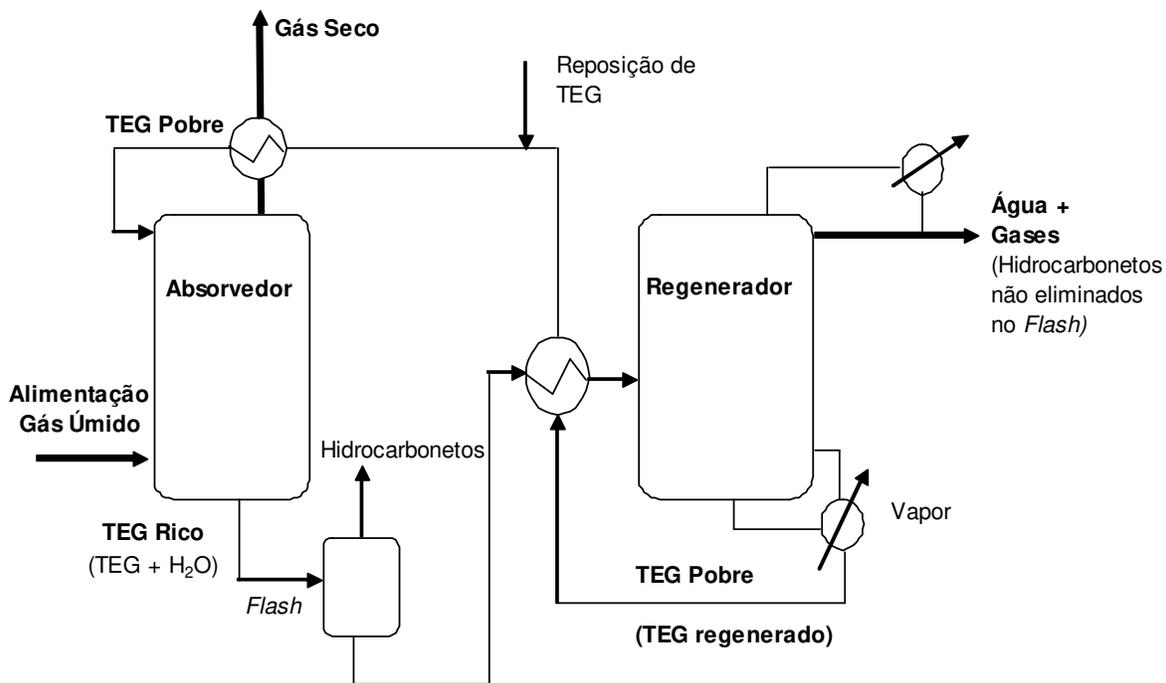


Figura II.4: Representação do processo de desidratação com glicol (Talavera, 2002; Darwish *et al.*, 2004).

O processo com glicóis consiste, em resumo, num absorvedor onde o glicol entra em contato com o gás úmido e um regenerador onde o glicol será separado da água absorvida.

O gás proveniente do poço produtor é alimentado no fundo de uma coluna absorvedora e entra em contato com a solução de glicol, que é alimentada no topo.

A corrente de topo, gás seco, é enviada para transporte, reinjeção em poços produtores ou uso como combustível, enquanto que o fundo segue para um vaso flash, onde os hidrocarbonetos leves são eliminados. Em seguida, esta corrente é aquecida pela corrente de fundo do regenerador para, enfim, alimentar o regenerador.

O topo do regenerador, rico em vapor d'água, é eliminado na atmosfera ou enviado para algum queimador e o fundo, após aquecer a alimentação do regenerador, é enviado para o topo do absorvedor, fechando o circuito.

Dentre os fatores que levaram ao amplo uso de glicóis para unidades de desidratação, pode-se citar a característica higroscópica dos glicóis, excelente estabilidade térmica e química, baixas pressões de vapor e fácil disponibilidade.

II.4.2.1 Termodinâmica envolvida no processo com glicol

Para controlar e otimizar a unidade de secagem de gás natural é necessário utilizar um modelo termodinâmico confiável para predição das propriedades dos sistemas. Dentre os modelos disponíveis e utilizados, as equações cúbicas vêm se tornando populares.

As equações cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng – Robinson (PR) estão entre os modelos mais conhecidos e utilizados, Darwish *et al.*, 2004.

Para fornecerem boa predição para as propriedades dos fluidos, estas equações de estado requerem, além de um conjunto de parâmetros de interação binária, boas regras de mistura.

II.4.2.2 Remoção de aromáticos – novos estudos de processo

Devido à crescente preocupação com a saúde das pessoas envolvidas no processo e com o meio ambiente, alguns autores apresentam estudos considerando a absorção de compostos, como benzeno e tolueno, nas unidades de desidratação.

Collie *et al.* (1998) discutiram sobre a seleção do solvente para o processo de adoçamento e para o processo de desidratação, em termos da minimização das emissões de aromáticos nestes processos. Hlavinka *et al.* (1993) analisaram a influência das condições de operação nas emissões de compostos voláteis orgânicos não aromáticos e dos compostos Benzeno, Tolueno, Xileno e Etil Benzeno (BTXE) no regenerador, com o uso do simulador PROSIM®. Eles concluíram que as emissões são maiores quando a pressão é baixa e que um aumento da vazão de glicol melhora a absorção de hidrocarbonetos.

Ebeling *et al.* (1998) propuseram que a redução das emissões de BTXE depende da escolha do agente apropriado para a desidratação, a qual além de reduzir as emissões, também reduziria os custos operacionais da unidade. As influências do trietilenoglicol (TEG), dietilenoglicol (DEG) e o etilenoglicol (MEG) foram analisados. Segundo o estudo, na presença de BTXE, é mais aconselhável usar o DEG ou MEG do que o TEG.

Darwish *et al.* (2004) avaliaram o uso de diferentes modelos termodinâmicos, disponíveis no ASPEN PLUS[®], na simulação da absorção de BTXE e compararam com dados de uma planta. Concluíram que o melhor modelo disponível no simulador é a equação de estado de Soave Redlich Kwong, com a regra de mistura de Huron Vidal modificada.

II.5 Conclusão

O tratamento de gás que contem os contaminantes água, H₂S ou CO₂ é muito comum, seja na extração de petróleo e gás ou nas refinarias de petróleo.

A literatura para o processo de adoçamento, remoção do H₂S e CO₂, é bastante ampla, pois se trata de um processo que envolve princípios complexos, como absorção com reação química e presença de eletrólitos.

Recentemente, é possível encontrar trabalhos que tratam da modelagem termodinâmica, de metodologias de simulação e de otimizações de processo, o que mostra o interesse da comunidade científica e a necessidade das empresas em cada vez mais conhecer este importante e complexo processo.

O uso de simuladores comerciais é um assunto pouco desenvolvido, além disso, o uso de metodologias de cálculo de eficiência para uso nas simulações, considerando estágio em equilíbrio é pouco explorado. Assim, nota-se uma oportunidade de desenvolvimento nestas áreas e esta dissertação vêm contribuir à medida que foram desenvolvidas metodologias para uso do simulador comercial ASPEN PLUS[®] e de eficiência no cálculo de colunas com estágios em equilíbrio, abordando a termodinâmica de uma forma robusta, e também estudos de sensibilidade paramétrica com o simulador.

A literatura para o processo de absorção com glicóis é bem menor e este processo é de extrema importância na produção de gás. Atualmente, na operação destas unidades, utiliza-se bastante de recursos empíricos, ou seja, da experiência. O uso de recursos como simuladores e o conhecimento das equações de estado utilizadas para a simulação são muito pouco utilizados. Na revisão bibliográfica nota-se, também, poucos trabalhos sobre a otimização da unidade. Diante destas oportunidades de desenvolvimento, esta dissertação traz uma análise dos diferentes modelos termodinâmicos disponíveis no simulador comercial ASPEN PLUS[®], além de utilizar recursos acadêmicos e científicos no estudo de sensibilidade paramétrica, contribuindo com o aumento do conhecimento do processo.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e as metodologias empregadas na elaboração desta dissertação. O trabalho foi realizado com o uso de dados experimentais obtidos da literatura, do simulador comercial de processos ASPEN PLUS[®] e de planilhas de cálculo.

Uma alteração realizada nas simulações foi a definição de unidades apropriadas (temperatura em graus Celsius, pressão em milímetro de mercúrio e vazão em kilograma por hora), de modo que as entradas e saídas de valores estivessem nas unidades de interesse. Para isso, o simulador ASPEN PLUS[®] permite que seja inserido um novo conjunto de unidades.

Os estudos foram realizados de acordo com a seguinte estrutura:

- (i) Obtenção de propriedades de componentes e/ou correntes;
- (ii) Análise/validação dos diferentes modelos termodinâmicos para os processos de adoçamento e desidratação;
- (iii) Análise de sensibilidade do processo – realizado para as colunas absorvedoras e regeneradoras, separadamente, e otimização;
- (iv) Simulação do processo com reciclo.

III.2 Definição do estado termodinâmico das correntes e obtenção das propriedades

III.2.1 Definição do estado da corrente

Com o uso do simulador, é possível caracterizar o estado das correntes do gás natural e, também, dos componentes individualmente. No caso dos processos que estão sendo estudados, pode-se definir o estado da corrente gasosa nos equipamentos principais, através da pressão e temperatura críticas dessa corrente. A determinação dessas propriedades é realizada com a ferramenta *Properties*, a qual será descrita em detalhes a seguir.

III.2.2 Obtenção de propriedades para componentes e/ou correntes

Para se obter as propriedades de interesse, neste estudo, utilizou-se a ferramenta *Property Analysis* do simulador ASPEN PLUS[®], para gerar as propriedades de interesse, e uma planilha de cálculo.

A geração das propriedades utilizadas nos cálculos de eficiência e aquelas utilizadas na análise do processo de desidratação foi realizada dentro da simulação dos respectivos processos, enquanto que, para gerar as propriedades necessárias para a elaboração das curvas de *load* em função das pressões parciais, para os gases sulfídrico (H₂S) e carbônico (CO₂), foram utilizadas simulações independentes daquelas utilizadas nas simulações dos processos.

Para uso da ferramenta *Property Analysis*, os componentes a serem utilizados, o modelo termodinâmico, as condições termodinâmicas e o componente ou mistura de componentes para os quais as propriedades serão geradas devem ser definidos. A seguir, são apresentados detalhes para definição de cada uma destas etapas.

III.2.2.1 Definição dos componentes

A entrada dos componentes foi realizada dentro da pasta *Components>Specifications*. A entrada é realizada por componente. O ASPEN PLUS® possui uma ferramenta, *Find*, na qual é possível se encontrar um produto através do nome ou fórmula. A Figura III.1 traz a tela onde são realizadas as entradas dos componentes. Como exemplo, está a escolha do metano.

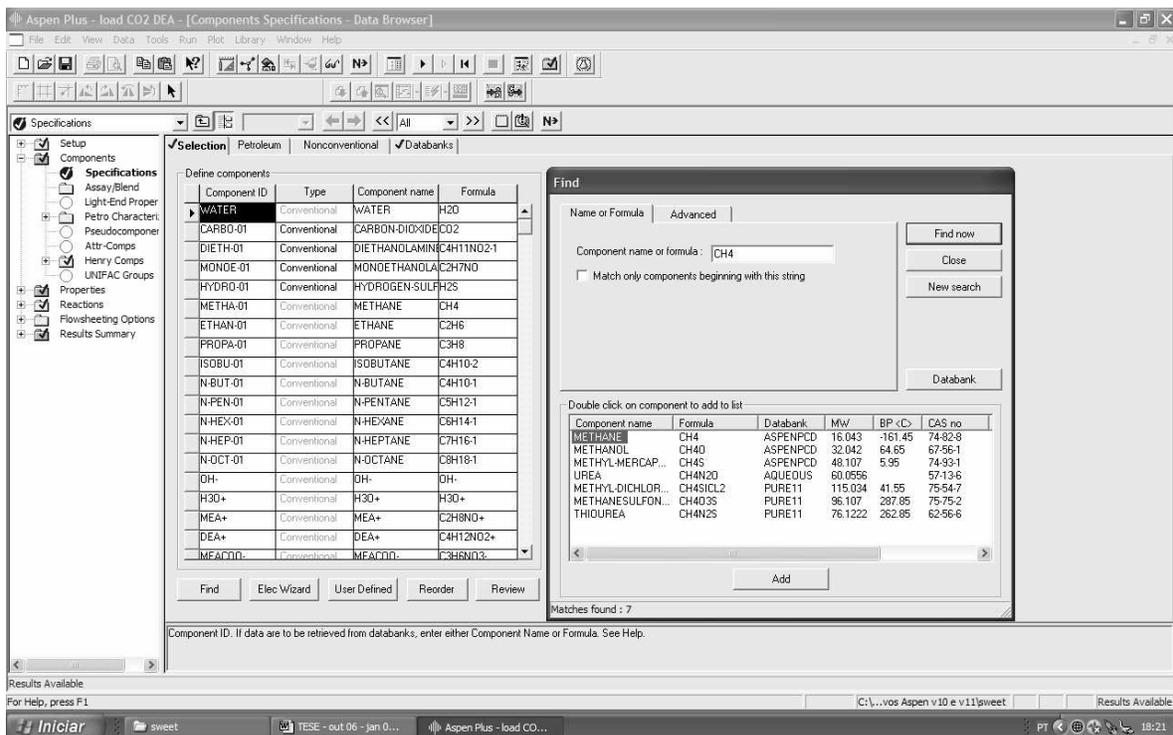


Figura III.1: Tela de definição dos componentes da simulação.

III.2.2.2 Definição do modelo termodinâmico

Uma outra definição necessária e extremamente importante é o modelo termodinâmico utilizado, o qual é definido em *Properties>Specification* na janela *Base method*. A Figura III.2 traz a tela em questão.

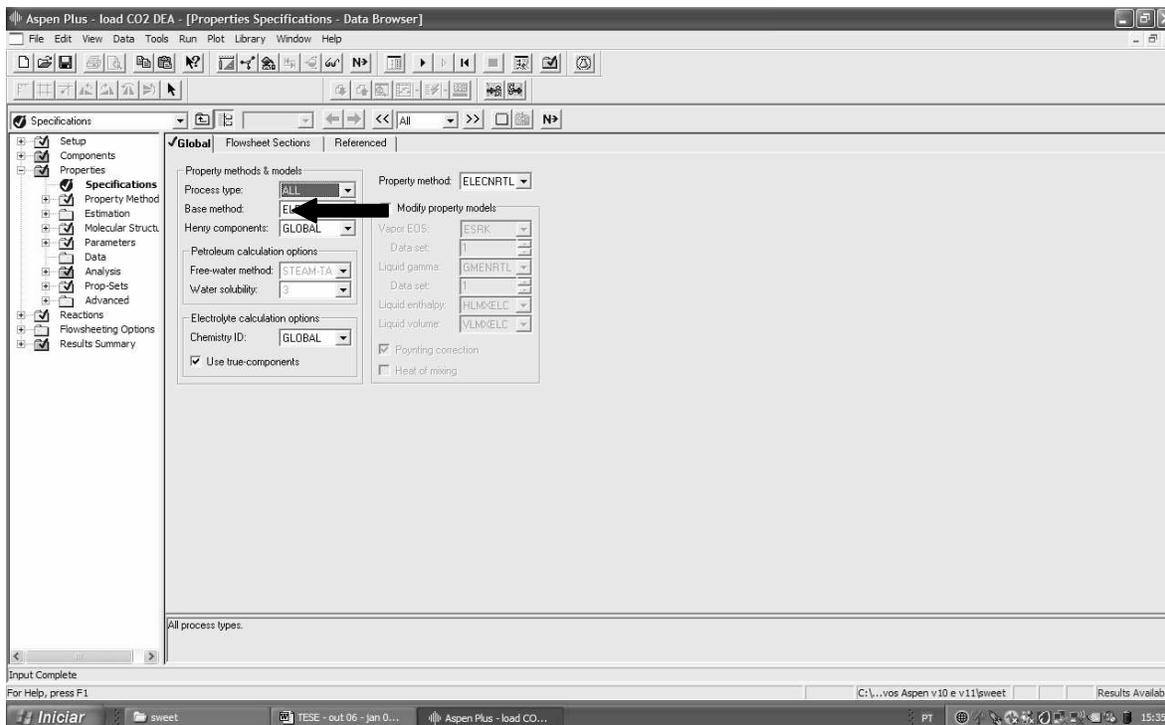


Figura III.2: Tela de definição do modelo termodinâmico

No estudo para o processo de adoçamento, foram avaliados os modelos: *Amines*, baseado no trabalho de Kent e Eisenberg (1976) e o modelo denominado como ELECTNRTL, modelo NRTL eletrolítico, desenvolvido por Chen *et al.* (1982) e por Chen e Evans (1986), os quais são indicados para a simulação deste processo e estão descritos nos capítulos a seguir. O modelo *Amines* é um modelo mais recente e desenvolvido para este processo. Porém, antes de seu desenvolvimento, a simulação era realizada com o modelo ELECTNRTL. Ao se utilizar o modelo ELECTNRTL, deve-se inserir as reações de equilíbrio que ocorrem na fase líquida. Esta inserção é feita pelo usuário e será descrita a seguir.

Além destes modelos, para o processo de adoçamento, foram avaliados os modelos Peng-Robinson, pois foi encontrado um trabalho (Morales *et al.*, 2002), que analisa o processo com este modelo e o modelo ELECTNRTL, sem considerar as reações de equilíbrio, para mostrar a importância do uso desse modelo com as reações de equilíbrio.

Para análise do processo de desidratação, foram utilizados os modelos que utilizam as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com diferentes regras de misturas.

No caso do processo de adoçamento, usando o modelo ELECTNRTL, a inserção das reações de equilíbrio pode ser realizada, no mínimo, de três diferentes modos:

- (i) Importação de um determinado arquivo, com nome KDEA, definido no simulador;
- (ii) Através de uma ferramenta, *Elec Wizard*, habilitada dentro da janela de definição dos componentes e que gera as reações de equilíbrio para as moléculas definidas;
- (iii) Através da digitação das reações, uma a uma.

Neste trabalho, foi utilizada a segunda opção. A Figura III.3 traz a tela onde os componentes são definidos.

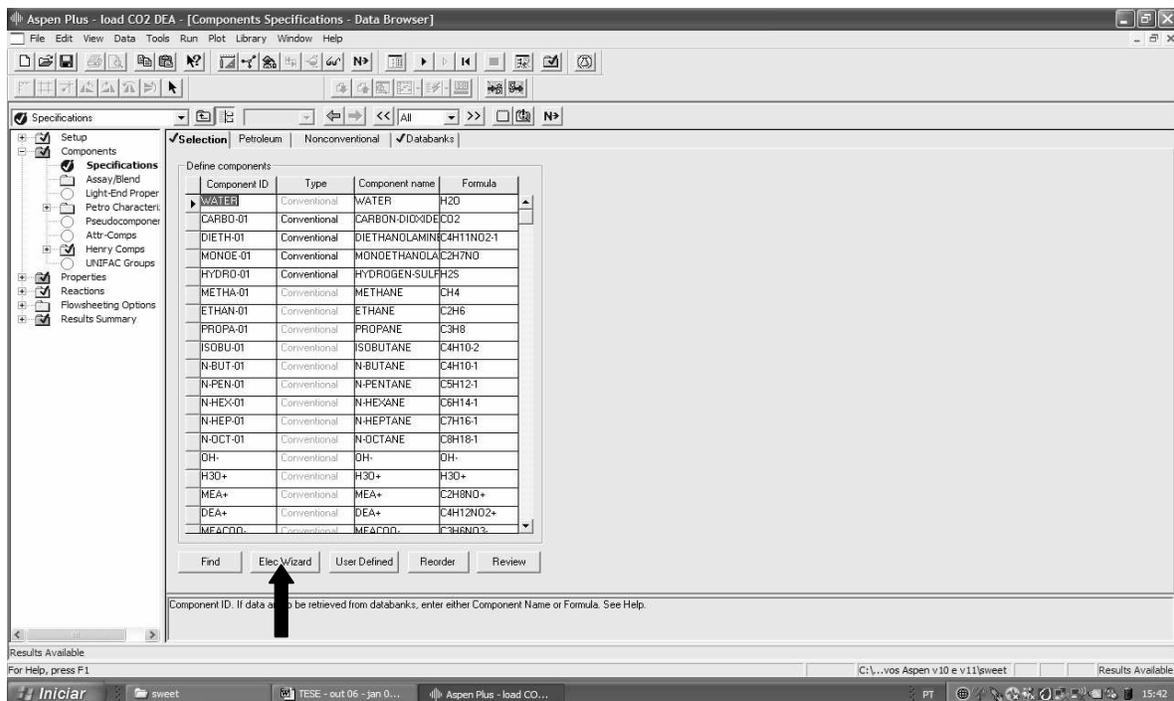


Figura III.3: Tela de definição dos componentes.

Ao seleccionar o botão *Elec Wizard*, será aberto um quadro com os quatro passos para se utilizar esta ferramenta. O primeiro passo é definir quais componentes serão dissociados. A Figura III.4 ilustra a tela onde são definidos os componentes e os passos a serem seguidos para introduzir as reações do sistema eletrolítico.

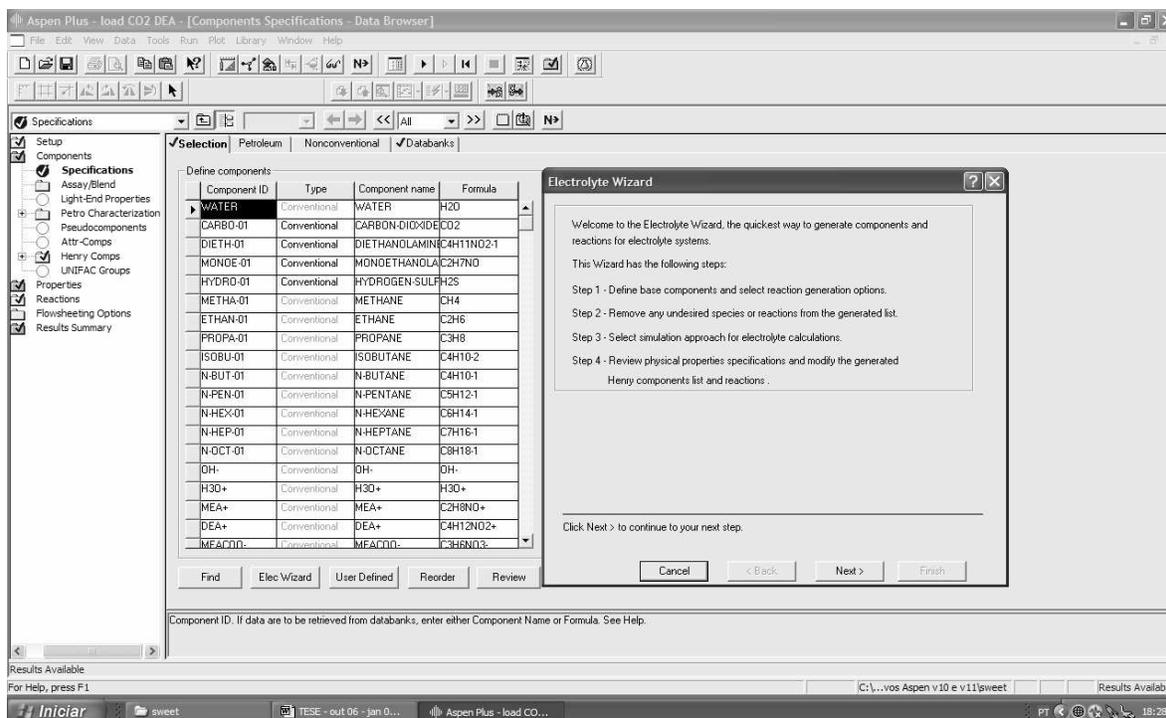


Figura III.4: Tela de definição dos componentes e os passos para se introduzir as reações do sistema eletrolítico.

Ao seleccionar o botão *Next*, será aberta a janela apresentada na Figura III.5, na qual serão escolhidos quais componentes farão parte do sistema eletrolítico.

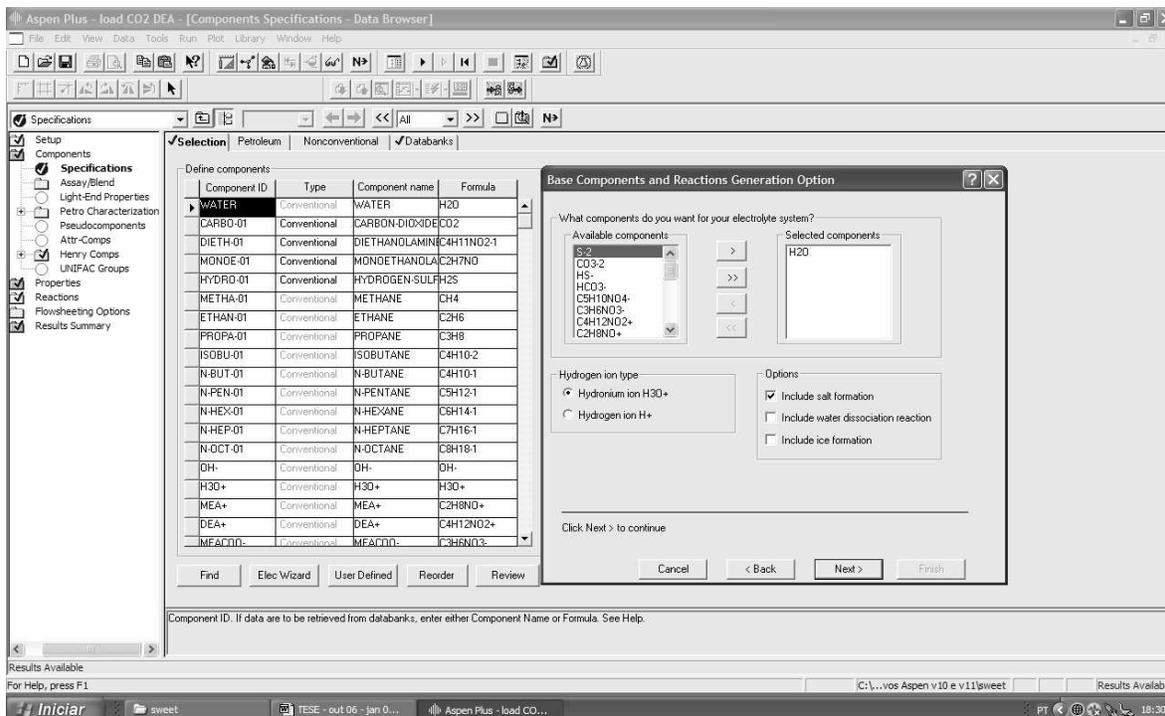


Figura III.5: Definição dos componentes que farão parte do sistema eletrolítico.

Os componentes estão na janela *Available components*. Outras definições são o tipo de íon, H_3O^+ ou H^+ , e definição das opções;

- (i) Inclusão da formação de sal;
- (ii) Inclusão da reação de dissociação da água;
- (iii) Inclusão da formação de gelo.

Neste trabalho, as reações foram trabalhadas com o íon H_3O^+ , incluindo a formação de sal e a reação de dissociação da água.

Além do grupo de equações, também é criado um conjunto de produtos que seguem a lei de Henry, porém este grupo não é definido neste momento. Neste estudo, foram definidos os produtos CO_2 e H_2S . Nota-se que os íons destes compostos estão na fase líquida e as moléculas destes componentes, resultantes do equilíbrio do sistema, é que seguem a lei de Henry.

Vale lembrar que as definições acima foram necessárias apenas para o modelo ELECTNRTL utilizado nas simulações do processo de adoçamento.

III.2.2.3 Obtenção das Propriedades

Para se obter as propriedades de interesse, é necessário definir o conjunto de propriedades desejadas e, em seguida, definir as condições nas quais estas propriedades serão obtidas. Além disso, é necessária a definição do componente ou mistura de componentes, para os quais as propriedades serão geradas.

A definição das propriedades é realizada na pasta *Properties>Prop-Sets*, conforme ilustra a Figura III.6.

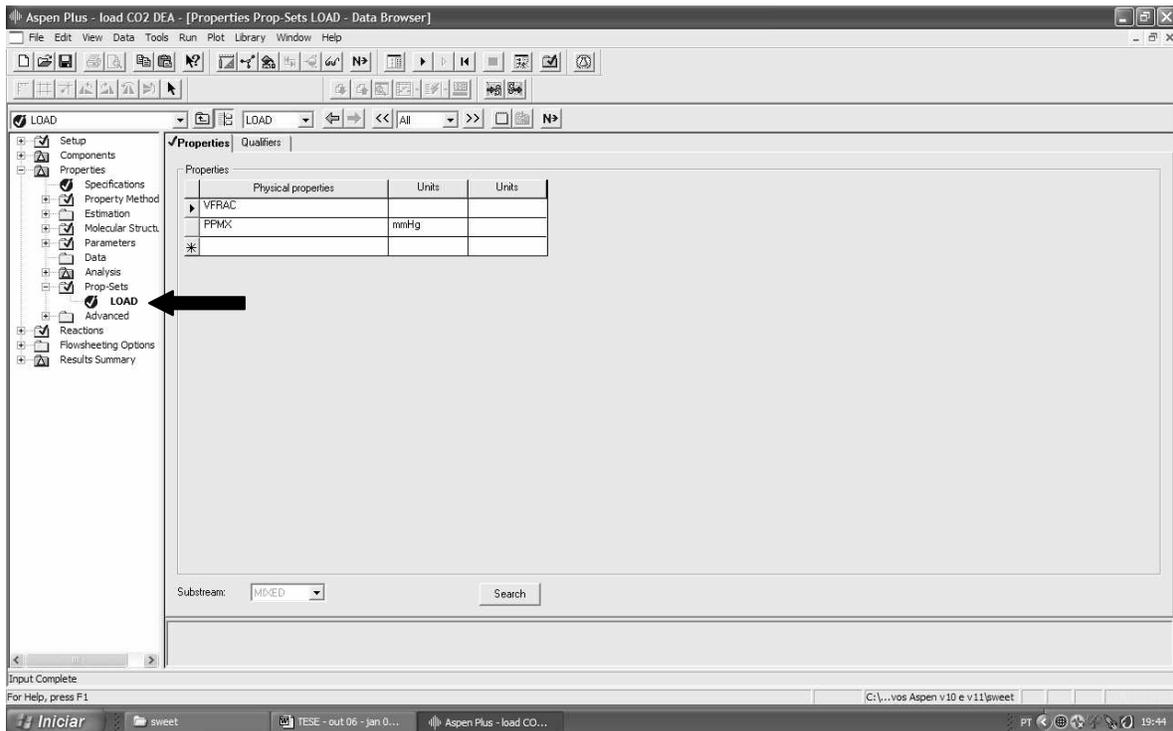


Figura III.6: Definição do conjunto de propriedades que serão geradas.

Nesta mesma pasta podem ser definidas diferentes propriedades de interesse, como a temperatura de ponto de orvalho, a temperatura ou pressão de formação de hidratos, entre outras. Como indicado na Figura III.6, para a geração das curvas de *load* em função da pressão parcial, o conjunto de propriedades a

serem obtidas foi denominado de LOAD, e as propriedades solicitadas foram: a fração molar da fase vapor (VFRAC) e a pressão parcial dos componentes (PPMX).

Definidas as propriedades de interesse, o próximo passo é definir as condições termodinâmicas nas quais estas serão obtidas, que é realizada na pasta *Properties>Analysis*. Ao selecionar esta pasta, há um botão com a escrita *New*, o qual, quando selecionado, irá solicitar um nome para o conjunto de análises e, em seguida, trará a tela de entrada dos dados, ilustrada na Figura III.7.

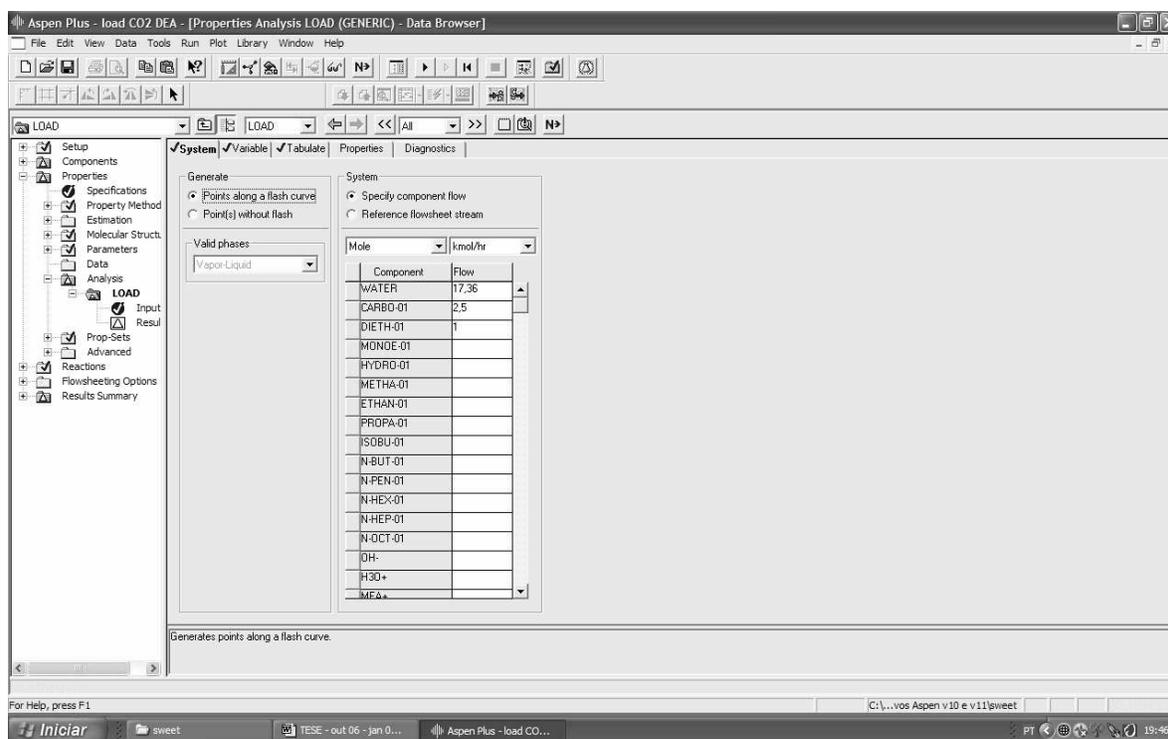


Figura III.7: Definição dos componentes e condições termodinâmicas para geração das propriedades de interesse.

Nesta pasta, deve-se preencher os dados em: *System*, *Variable* e *Tabulate*.

Em *System*, deve-se definir se as propriedades ocorrerão ao longo da curva de *Flash* e se o sistema trata-se de uma corrente específica, a qual é

definida nesta mesma pasta, como o caso ilustrado na Figura III.7, ou uma corrente de algum arquivo do simulador.

Em *Variable*, são definidas as condições termodinâmicas em que os dados serão obtidos. É o local onde se define a pressão e temperatura, por exemplo, nas quais as propriedades serão obtidas.

Em *Tabulate*, deve-se definir qual conjunto de propriedades deve ser gerado. Este conjunto foi definido em *Properties>Prop-Sets* (Figura III.6).

III.3 Metodologia aplicada no processo de adoçamento

III.3.1 Análise/validação dos modelos termodinâmicos

Os dados da literatura estão apresentados em gráficos que relacionam a pressão parcial do gás ácido, H₂S ou CO₂, com o *load*. *Load* é um termo utilizado para este sistema e representa a razão entre o número de moles de gás ácido absorvido na fase líquida com o número de moles do absorvente, no caso as aminas, monoetanolamina (MEA) ou dietanolamina (DEA). Para analisar os modelos termodinâmicos, foram obtidas no simulador, com diferentes modelos, propriedades para elaboração de gráficos deste tipo, os quais foram comparados com os dados experimentais obtidos na literatura.

III.3.1.1 Dados de Equilíbrio - Literatura

Os dados de equilíbrio encontrados na literatura utilizados para a comparação dos modelos termodinâmicos estão apresentados na Tabela III.1.

Foram encontrados dados para diversas soluções de aminas, temperatura e pressão. Além disso, os dados são de fontes bastante diversificadas.

Tabela III.1: Dados de equilíbrio encontrados na literatura.

Fonte	Concentração de Amina	Temperatura (°C)	Sistema
Kent e Eisenberg (1976)	15,3% em massa MEA	40	MEA - CO ₂ - H ₂ O
		40	MEA - H ₂ S - H ₂ O
Maddox <i>et al.</i> (1987)	2,5 N MEA	25, 40, 80 e 100	MEA - H ₂ S - H ₂ O
		25, 40, 60, 80, 100, 120 e 140	MEA - CO ₂ - H ₂ O
		40, 60, 100 e 120	MEA - CO ₂ - H ₂ S - H ₂ O
Lee <i>et al.</i> (1973)	0,5; 2,0; 3,5 3 e 5,0 N DEA	25, 50, 75, 100, 120 e 140	DEA - H ₂ S - H ₂ O
Lee <i>et al.</i> (1975)	5.0 N MEA	40 e 100	MEA - CO ₂ - H ₂ S - H ₂ O
Lee <i>et al.</i> (1976 a)	1,0 N MEA	25, 40, 60, 80, 100 e 120	MEA - CO ₂ - H ₂ O

Fonte	Concentração de Amina	Temperatura (°C)	Sistema
	2,5 N MEA	25, 40, 60, 80, 100 e 120	MEA – CO ₂ – H ₂ O
	3,75 N MEA	25, 40, 60, 80, 100 e 120	MEA – CO ₂ – H ₂ O
	5,0 N MEA	25, 40, 60, 80, 100 e 120	MEA – CO ₂ – H ₂ O
Lee <i>et al.</i> (1976 b)	2,5 N MEA	40 e 100	MEA – CO ₂ – H ₂ S – H ₂ O
Lee <i>et al.</i> (1976 c)	2,5 N MEA	25, 40, 60, 80, 120	MEA – H ₂ S – H ₂ O
	5,0 N MEA	25, 40, 60, 80, 100, 120	MEA – H ₂ S – H ₂ O
Sidi-Boumedine <i>et al.</i> , (2004a)	46,78 % em massa DEA	40 e 100	H ₂ S – DEA – H ₂ O
	41,78% em massa MDEA	40 e 100	H ₂ S – MDEA – H ₂ O

Fonte	Concentração de Amina	Temperatura (°C)	Sistema
Sidi-Boumedine <i>et al.</i> (2004b)	37,73/7,64 % em massa MDEA/DEA	40 e 100	H ₂ S – MDEA/DEA – H ₂ O
	46,88 %em massa DEA	25, 40 e 75	CO ₂ – DEA – H ₂ O
	25,73% % em massa MDEA	25, 40 e 75	CO ₂ – MDEA – H ₂ O
Lawson e Garst (1976)	37,59/7,63 % em massa MDEA/DEA	25 e 75	H ₂ S – MDEA/DEA – H ₂ O
	25% em massa DEA	37,78/51,67/ 65,56/79,44/ 93,33/107,22/ 121,11/135 e 148,88 37,78/65,56/ 79,44/93,33/ 107,22 e 121,11	H ₂ S – DEA – H ₂ O CO ₂ – DEA – H ₂ O

Fonte	Concentração de Amina	Temperatura (°C)	Sistema
		37,78/51,67/ 65,56/79,44/ 93,33/107,22/ 121,11/135 e 148,88	CO ₂ /H ₂ S – DEA – H ₂ O
	50% em massa DEA	37,78 e 93,33	H ₂ S – DEA – H ₂ O
		37,78 e 93,33	CO ₂ – DEA – H ₂ O
		37,78/65,56 e 93,33	H ₂ S/CO ₂ – DEA – H ₂ O
	15,2% em massa MEA	40/60/80/100/ 120 e 140	H ₂ S – MEA – H ₂ O
		40/60/80/100/ 120/134 e 140	CO ₂ – MEA – H ₂ O

Fonte	Concentração de Amina	Temperatura (°C)	Sistema
	30% em massa DEA	25/40/60/100 e 120	CO ₂ /H ₂ S – DEA – H ₂ O
		26,67/37,78 e 93,33	H ₂ S – DEA – H ₂ O
		93,33	CO ₂ – DEA – H ₂ O
		37,78/65,56 e 93,33	CO ₂ /H ₂ S – DEA – H ₂ O

III.3.1.2 Obtenção dos dados no simulador

Para construção das curvas de *load* foi obtida, no simulador, a fração molar da fase vapor e as pressões parciais dos componentes.

Este conjunto de dados é copiado do ASPEN PLUS[®] e transferido para uma planilha de cálculos, onde se obtêm os valores de *load* para diferentes pressões parciais de CO₂ ou H₂S, tornando possível comparar estes valores com os dados experimentais, que são apresentados na literatura desta forma.

O método de cálculo para se obter o *load* foi o seguinte:

- (i) Obter as frações molares de cada componente (y_i) na fase vapor, a partir da divisão da pressão parcial do componente (P^i) pela pressão do sistema (P);

- (ii) Obter o número total de moles na fase vapor (y^T), a partir do produto entre o número de moles totais na composição definida na geração dos dados (n_T) e a fração da fase vapor (V_{frac});
- (iii) Obter o número de moles de cada componente na fase vapor, a partir da multiplicação da fração molar do componente (y_i) pelo número total de moles na fase vapor;
- (iv) Obter o número de moles de cada componente na fase líquida, subtraindo do número de moles do componente na alimentação, o número de moles da fase vapor;
- (v) Obter o *load*, dividindo o número de moles de CO₂ ou H₂S pelo número de moles da amina na fase líquida.

Onde:

y_i = fração molar do componente i na fase vapor;

P^i = Pressão parcial do componente i ;

P = pressão total do sistema;

y^T = número total de moles na fase vapor;

n_T = número total de moles no sistema;

V_{frac} = Fração da fase vapor, em moles;

Com o procedimento descrito, foi possível comparar os dados gerados no simulador com os dados experimentais obtidos na literatura.

III.3.1.3 Modelos Termodinâmicos do simulador ASPEN PLUS® aplicados ao processo de adoçamento

III.3.1.3.1 Amines (Kent e Eisenberg, 1976)

Para obter as concentrações na fase líquida dos compostos moleculares e iônicos, o modelo de Kent e Eisenberg (1976) é o utilizado no simulador. Para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) são utilizados diferentes modelos, sendo Redlich-

Kwong para a fase vapor e para a fase líquida são utilizados diferentes modelos dependendo do produto:

- (i) lei de Henry para o H₂S e para o CO₂;
- (ii) Equação de Antoine para água e DEA;
- (iii) Scatchard-Hildebrand para os hidrocarbonetos.

No manual do simulador não foi encontrado o desenvolvimento do modelo de Kent e Eisenberg (1976). Então, o desenvolvimento do modelo será descrito a seguir com base no trabalho original.

III.3.1.3.1.1 Reações envolvidas no modelo

No trabalho original de Kent e Eisenberg (1976), é apresentado um modelo semi-empírico. Os autores consideraram nove reações envolvidas na absorção de H₂S e CO₂ com as aminas MEA ou DEA. Para estas reações, eles utilizaram sete constantes de equilíbrio obtidas na literatura e ajustaram, a partir de dados experimentais, as outras duas.

As reações consideradas para o sistema são:



$$P_{CO_2} = H_{CO_2} [CO_2] \quad (III.8)$$

$$P_{H_2S} = H_{H_2S} [H_2S] \quad (III.9)$$

onde:

- RR'NH representa uma amina;
- K_i é a constante de equilíbrio da reação i
- P_{CO_2} – pressão parcial de CO_2
- P_{H_2S} – pressão parcial de H_2S
- H_{CO_2} – constante de Henry para o CO_2
- H_{H_2S} – constante de Henry para o H_2S
- $[CO_2]$ – concentração de CO_2
- $[H_2S]$ – concentração de H_2S

No desenvolvimento do modelo, os autores dividiram as equações em dois grupos: o primeiro para o sistema H_2S /amina com as equações, III.1, III.4, III.6, III.7 e III.9 e o segundo para CO_2 /amina com as equações, III.1, III.2, III.3, III.4, III.5 e III.8.

O primeiro grupo de reações foi utilizado para determinar o valor de K_1 para soluções com 15,3% em massa de MEA e para 20,5% em massa de DEA, ajustando os dados experimentais disponíveis de pressão parcial de H_2S . Os valores de K_1 foram obtidos em diferentes temperaturas, para as quais havia dados experimentais reportados na literatura. A mesma aproximação foi utilizada para o segundo conjunto de equações para se obter o valor de K_2 .

As constantes de equilíbrio das reações (K_i), em função da temperatura, são descritas através de equações do tipo:

$$K_i = \exp[A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + E/T^4]$$

Com a temperatura, T , em $^{\circ}R$. Os parâmetros A , B , C , D e E são ajustados com dados experimentais.

As Tabelas III.2 e III.3 trazem os valores encontrados pelos autores, para o sistema com DEA e H_2S e DEA e CO_2 , respectivamente. Lembrando que as constantes K_1 e K_2 foram obtidas no trabalho e as demais na literatura.

Tabela III.2: Valores dos parâmetros das equações para o sistema com DEA - H₂S

	A	B×10 ⁻⁴	C×10 ⁻⁸	D×10 ⁻¹¹	E×10 ⁻¹³
$K_1(\text{MEA})$	-3,36	-1,05	0	0	0
$K_1(\text{DEA})$	-2,55	-1,01	0	0	0
K_4	39,55	-17,78	1,84	-0,85	-1,42
K_6	-304,68	69,69	6,31	2,55	-3,91
K_7	-657,96	164,93	-15,89	6,72	-10,60
H_{H_2S}	104,51	-24,62	2,39	-1,01	1,59

Onde: H_{H_2S} – constante de Henry para o H₂S

Tabela III.3: Valores dos parâmetros das equações para o sistema com DEA - CO₂

	A	B×10 ⁻⁴	C×10 ⁻⁸	D×10 ⁻¹¹	E×10 ⁻¹³
$K_1(\text{MEA})$	-3,36	-1,05	0	0	0
$K_1(\text{DEA})$	-2,55	-1,01	0	0	0
$K_2(\text{MEA})$	6,69	-0,55	0	0	0
$K_2(\text{DEA})$	4,82	-0,33	0	0	0
K_3	-241,81	53,68	-4,81	1,94	-2,96
K_4	39,55	-17,78	1,84	-0,85	-1,42
K_5	-294,74	65,58	-5,96	2,42	-3,71
H_{CO_2}	22,28	-2,48	0,22	-0,09	0,12

Onde: H_{CO_2} – constante de Henry para o CO₂

III.3.1.3.1.2 Faixas de validade do modelo

As faixas de validade do modelo *Amines*, definidas no manual do simulador, estão apresentadas na Tabela III.4

Tabela III.4: Faixas de validade – modelo *Amines*

	MEA	DEA	DIPA	DGA
Temperatura, °C	32,2 – 137,78	32,2 – 135	32,2 – 126,67	32,2 – 137,78
Load Máximo, (moles de H ₂ S ou CO ₂ / moles de aminas)	0,5	0,8	0,75	0,5
Faixa de concentração das aminas, % em massa.	15 – 30	20 – 40	20 – 40	40 – 65

Onde: DGA – Diglicolamina

III.3.1.3.2 ELECTNRTL - *Electrolyte NRTL Activity Coefficient Model*

O modelo denominado como ELECTNRTL, *Electrolyte NRTL Activity Coefficient Model*, é um modelo que utiliza no cálculo do ELV coeficientes de atividade na fase líquida calculados pelo modelo NRTL (*non random two liquid*) e a equação de Redlich Kwong para o cálculo do coeficiente de fugacidade na fase vapor. Este modelo pode calcular os coeficientes de atividade para espécies iônicas e moleculares, em sistemas aquosos com eletrólitos em diversas concentrações e, também, em sistemas com misturas de solventes. O modelo se reduz ao NRTL convencional quando as concentrações de eletrólitos são nulas.

Ao se trabalhar com o modelo ELECTNRTL no ASPEN PLUS[®], pode-se definir quais componentes seguem a lei de Henry. Neste estudo, o H₂S, CO₂ e N₂ foram modelados através da lei de Henry.

Apesar do modelo ter sido desenvolvido para trabalhar em meio eletrolítico, o mesmo não é capaz de gerar automaticamente as constantes das reações de equilíbrio envolvidas. Assim, deve-se definir quais os produtos sofrem dissociação para que o simulador considere as respectivas reações de equilíbrio.

Ao se definir quais os produtos serão dissociados, o simulador gera as reações de equilíbrio, sendo inclusive, possível visualizar as constantes envolvidas em cada reação e, também, alterá-las. A seguir, será feita uma apresentação resumida deste modelo, desenvolvido para cálculo dos coeficientes de atividade.

III.3.1.3.2.1 Desenvolvimento do modelo

O modelo original foi proposto por Chen *et al.* (1982) e, depois, foi ampliado para sistemas eletrolíticos com misturas de solventes. O modelo é baseado, fundamentalmente, em duas hipóteses:

1. Repulsão entre íons de mesma carga: estabelece que a composição local dos cátions em torno deles próprios é zero; o mesmo é válido para os ânions. Este fato é decorrente da hipótese de que as forças repulsivas entre íons da mesma carga é bastante grande.
2. Eletroneutralidade local: a distribuição de cátions e ânions ao redor de uma espécie molecular é tal que a carga iônica líquida na região seja nula.

Chen *et al.* (1982) propuseram uma expressão para a energia livre de Gibbs com duas contribuições: uma para interações íon-íon de longo alcance (*long-range*), que existem além das vizinhanças imediatas entre o centro das espécies iônicas, e outra relacionada a interações locais que existem imediatamente nas vizinhanças de qualquer espécie central.

O modelo NRTL eletrolítico utiliza solução aquosa à diluição infinita como estado de referência para íons. Chen e Evans (1986) introduziram a equação de Born, estendendo a aplicabilidade do modelo para modelar sistemas eletrolíticos mistos. A contribuição de Born representa a transformação do estado de referência de íons a partir da solução de solvente misto à diluição infinita, para a solução aquosa à diluição infinita.

A expressão de Pitzer-Debye-Hückel e a equação de Born são utilizadas para representar a contribuição para as interações do tipo íon - íon de longo alcance e a teoria NRTL (*Non random two liquids*) é utilizada para representar as interações locais. Estas contribuições somadas fornecem a Equação III.10.

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \quad (III.10)$$

Onde:

G_m^{*E} = Energia de excesso de Gibbs da mistura.

$G_m^{*E,PDH}$ = Contribuição de Pitzer-Debye-Hückel para a energia de excesso de Gibbs da mistura.

$G_m^{*E,Born}$ = Contribuição de Born para a energia de excesso de Gibbs da mistura.

$G_m^{*E,lc}$ = Contribuição local para a energia de excesso de Gibbs da mistura.

R = Constantes dos gases

T = Temperatura

A qual leva à Equação III.11:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad (III.11)$$

Onde:

γ_i^* = coeficiente de atividade do componente i

γ_i^{*PDH} = contribuição de Pitzer-Debye-Huckel para o coeficiente de atividade do componente i

γ_i^{*Born} = contribuição de Born para o coeficiente de atividade do componente i

γ_i^{*lc} = contribuição local para o coeficiente de atividade do componente i

Nota: o uso do * denota um estado de referência assimétrico, usualmente utilizado com eletrólitos. É importante não confundir com o significado clássico em que o símbolo * é conhecido. De acordo com a IUPAC/ISO, o símbolo * é utilizado para propriedade de componente puro. No contexto aqui apresentado de G ou γ , o asterístico como sobrescrito nunca é utilizado para denotar propriedade de componente puro, de modo que o risco de confusão é mínimo.

III.3.1.3.2.1.1 Contribuição da Interação de Longo Alcance

A fórmula de Pitzer-Debye-Huckel utilizada para representar essa contribuição está apresentada na Equação III.12:

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (III.12)$$

Onde:

x_k = fração molar do componente k ;

M_B = peso Molecular do solvente B

A_ϕ = parâmetro de Debye-Huckel:

$$A_\phi = 1/3 \left(\frac{2\pi N_A d}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_w kT} \right)^{3/2} \quad (III.13)$$

N_A = número de Avogadro

d = densidade do solvente

Q_e = carga elétrica

ϵ_w = constante dielétrica da água

T = temperatura, K
 k = constante de Boltzmann
 I_x = força iônica (em fração molar):

$$I_x = 1/2 \sum_i x_i z_i^2 \quad (\text{III.14})$$

x_i = fração molar do componente i
 z_i = número de carga do íons i
 ρ = “parâmetro de aproximação” (*closest approach*)

A Equação III.12 pode ser apresentada na forma a seguir (Equação III.15):

$$\ln \gamma_i^{*PDH} = - \left(\frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} A_\phi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad (\text{III.15})$$

A equação de Born é utilizada para contabilizar a transferência da energia de Gibbs da espécie iônica através da alteração na constante dielétrica. Nesta equação, é considerada a diferença das constantes dielétricas da mistura de solvente (ϵ) e água pura (ϵ_w), Equação III.16.

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left(\frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (\text{III.16})$$

Onde:

r_i = raio de Born
 ϵ = constante dielétrica da mistura de solvente.

A expressão para o coeficiente de atividade pode ser derivado da Equação III.16, resultando na Equação III.17:

$$\ln \gamma_i^{*Bom} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (\text{III.17})$$

III.3.1.3.2.1.2 *Contribuição de Interação Local*

A expressão da energia livre de Gibbs para um sistema binário é dada pela Equação III.18.

$$\begin{aligned} \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} = & X_B (X_{cB} + X_{aB}) \tau_{ca,B} + X_C X_{Bc} \tau_{B,ca} + \\ & X_a X_{Ba} \tau_{B,ca} - X_C (\tau_{B,ca} + G_c \tau_{ca,b}) - X_a (\tau_{B,ca} + G_{aB} \tau_{ca,B}) \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

A partir da Equação III.18, é possível determinar as expressões para os coeficientes de atividades para todas as três espécies (Equações III.19 a III.21).

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{*lc} = & \frac{X_B^2 \tau_{cB} G_{cB}}{(X_c G_{cB} + X_a G_{aB} + X_B)^2} + \frac{X_a \tau_{Ba} X_B G_{Ba}}{(X_c + X_B G_{Ba})^2} + \\ & \frac{X_B \tau_{Bc} G_{Bc}}{(X_a + X_B G_{Bc})} - \tau_{Bc} - G_{cB} \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{*lc} = & \frac{X_B^2 \tau_{aB} G_{aB}}{(X_c G_{cB} + X_a G_{aB} + X_B)^2} + \frac{X_c \tau_{Bc} X_B G_{Bc}}{(X_a + X_B G_{Bc})^2} + \\ & \frac{X_B \tau_{Ba} G_{Ba}}{(X_c + X_B G_{Ba})} - \tau_{Ba} - G_{aB} \end{aligned} \quad (\text{III.20})$$

$$\ln \gamma_B^{jc} = X_{cB} \tau_{cB} + X_{aB} \tau_{aB} + \frac{X_c G_{Bc} \tau_B X_a}{(X_a + G_{Bc} X_B)^2} + \frac{X_a G_{Ba} \tau_{Ba} X_c}{(X_c + G_{Ba} X_B)^2} - \frac{X_c X_B G_{cB} \tau_{cB}}{(X_c G_{cB} + X_a G_{aB} + X_B)^2} - \frac{X_a X_B G_{aB} \tau_{aB}}{(X_c G_{cB} + X_a G_{aB} + X_B)^2} \quad (\text{III.21})$$

As Equações III.19 a III.21 correspondem às equações para cálculo do coeficiente de atividade para o cátion, ânion e solvente, respectivamente. Estas equações são para um sistema binário composto por um eletrólito, o qual se dissocia no ânion, a , e no cátion, c .

Para um sistema multicomponente, tem-se que a Equação III.22 corresponde à fração da energia livre de Gibbs de excesso da mistura devido à contribuição local:

$$\frac{G_m^{E,lc}}{RT} = \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_a X_{a'}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'} \tau_{jc,a'}}{\sum_k X_k G_{kc,a'}} + \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_c X_{c'}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'} \tau_{ja,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} \quad (\text{III.22})$$

A partir da Equação III.22, pode-se obter as equações para os coeficientes de atividade do solvente (B), do cátion (c) e do ânion (a). A equação para o coeficiente de atividade do solvente está representada na Equação III.23.

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_B^{lc} &= \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_{B'} \frac{X_{B'} G_{BB'}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{BB'} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) \\
&+ \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{Bc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{Bc,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \\
&+ \sum_a \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{Ba,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{Bc,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \quad (III.23)
\end{aligned}$$

Onde:

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad (III.24)$$

O coeficiente de atividade para o cátion é dado pela Equação III.25:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{lc} &= \sum_{B'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \left(\frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) + \sum_{B'} \frac{X_{B'} G_{cB}}{\sum_k X_k G_{cB}} \left(\tau_{cB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \\
&+ \sum_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \quad (III.25)
\end{aligned}$$

onde:

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (III.26)$$

e

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (III.27)$$

O coeficiente de atividade para o ânion é dado pela Equação III.28:

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^c = & \sum_c \frac{X_c}{\sum_c X_c} \left(\frac{\sum_k X_k G_{kac} \tau_{kac}}{\sum_k X_k G_{kac}} \right) + \sum_B \frac{X_B G_{aB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \left(\tau_{aB} - \frac{\sum_k X_k G_{kB} \tau_{kB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \\ & + \sum_c \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{X_c G_{ac,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{ac,a'c} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \end{aligned} \quad (III.28)$$

Onde:

$$\tau_{ca,ca} = C_{ca,ca} + \frac{D_{ca,ca}}{T} + E_{ca,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (III.29)$$

e

$$\tau_{ca,ca} = C_{ca,ca} + \frac{D_{ca,ca}}{T} + E_{ca,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (III.30)$$

Onde:

a, a' e a'' = são diferentes ânions

c, c' e c'' = são diferentes cátions

B = solvente

T^{ref} = temperatura de referência, K

T = Temperatura, K.

$X_{ji}/X_{ii} = (X_j/X_i)G_{ji}$ (fração molar local efetiva)

Sendo,

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

$X_i = x_i \times Z_i$, com x_i = fração molar do componente i e Z_i = carga do componente i

$\tau_{i,j}$ = parâmetros de interação

α_{ji} = fator não aleatório

C_{ij} ; D_{ij} e E_{ij} = parâmetros obtidos através de ajuste de dados experimentais utilizados no cálculo de $\tau_{i,j}$

III.4 Metodologia aplicada no Processo de desidratação

III.4.1 Análise/validação dos modelos termodinâmicos

Os dados obtidos na literatura são para o sistema binário, água/metano. Assim, a análise dos diferentes modelos disponíveis no simulador foi realizada para este sistema.

III.4.1.1 Dados de Equilíbrio - Literatura

A maior parte dos dados encontrados na literatura foi para sistemas binários contendo um hidrocarboneto leve, por exemplo, metano, etano e propano com água. Os dados experimentais foram obtidos nas literaturas transcritas na Tabela III.5.

Tabela III.5: Dados da literatura – equilíbrio para o sistema metano/água

Fonte	Faixa de Pressão	Faixa de Temperatura
Chapoy <i>et al.</i> (2005)	0,491 a 3,865 MPa	9,85°C a 24,35°C
Chapoy <i>et al.</i> (2003)	1,006 a 34,5 MPa	9,93 a 44,97°C

III.4.1.2 Obtenção de dados do simulador

Para gerar as propriedades a serem utilizadas na elaboração das curvas de ELV no simulador para o sistema binário, foram utilizados os passos descritos em materiais e métodos, no item III.2.2.3. As propriedades geradas foram a fração da fase vapor e a pressão parcial dos componentes.

Com o uso de uma planilha de cálculo e as propriedades obtidas no simulador, foram geradas as curvas de fração molar de água na fase vapor em função da pressão do sistema.

Para cada simulação, foram alterados os modelos termodinâmicos, os quais tiveram seus resultados colocados num gráfico junto com os dados experimentais, de modo a facilitar a visualização daquele que resultou num melhor ajuste. Os modelos termodinâmicos utilizados estão descritos a seguir.

III.4.1.3 Modelos Termodinâmicos do simulador aplicados ao processo de desidratação

Os modelos termodinâmicos mais utilizados para a predição e simulação das unidades de desidratação são as equações de estado.

Dentre elas, estão as tradicionais equações de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), utilizadas por Darwish *et al.*, (2004) e indicadas no manual do simulador comercial ASPEN PLUS[®]. Além destas equações, Wendland *et al.* (2003) e Twu *et al.* (2005) apresentam outras equações de estado para uso nos processos de desidratação.

O simulador ASPEN PLUS[®] possui as equações de PR e SRK com diferentes regras de misturas. Nas simulações envolvendo o processo de desidratação foram utilizadas as equações de estado de PR e SRK, com as regras de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem, desenvolvidas por Michesen (1990) e Dahl e Michelsen (1990) e identificadas no simulador como PRMHV2 e RKSMHV2, respectivamente; regra de Wong-Sander (1992), identificadas como PRWS e RKSWS, respectivamente e, por fim, com as

equações de PR e SRK com a regra de mistura de Boston e Mathias, representadas no simulador como PRBM e RKSBM.

A escolha destes modelos foi baseada no manual do simulador, o qual indica os modelos de PR e SRK. O trabalho de Darwish *et al.* (2004) mostra que as regras de misturas de Huron-Vidal de segunda ordem e de Boston e Mathias apresentam os melhores resultados. A regra de mistura de Wong e Sandler (1992) foi utilizada, pois, os autores comentam a fragilidade da regra de Huron e Vidal modificada de segunda ordem devido à inconsistência com o segundo coeficiente da equação do virial. A seguir, será realizado um resumo do desenvolvimento destas equações para servir como material de base para as análises dos resultados.

III.4.1.3.1 Equações de Estado com diferentes regras de mistura

As equações de estado têm um papel importante no estudo do equilíbrio de fases de fluidos e misturas de fluidos. Elas podem ser utilizadas para grandes faixas de temperatura e pressão, podendo ser aplicadas para misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos pesados. Elas podem ser utilizadas para o cálculo dos equilíbrios líquido-vapor, líquido-líquido e fase supercrítica sem nenhuma dificuldade conceitual (Wei e Sadus, 2000). Outra grande vantagem apresentada é a possibilidade de se obter soluções analíticas para as equações de estado cúbicas (Lanzer, 2004).

A equação de estado de van der Waals, Equação III.31, proposta em 1873, foi a primeira equação capaz de representar a coexistência entre líquido e vapor (Lanzer, 2004).

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \quad (\text{III.31})$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{III.32})$$

onde:

Z = fator de compressibilidade

V = volume

T = temperatura

R = constante universal dos gases

a = parâmetro do modelo - é uma medida das forças atrativas entre as moléculas

b = parâmetro do modelo - é uma medida do covolume ocupado pelas moléculas ou das forças repulsivas.

P = pressão

Os parâmetros a e b podem ser obtidos a partir das propriedades críticas dos fluidos. A equação de van der Waals possui um termo atrativo (interações intermoleculares atrativas) e um termo repulsivo (interações intermoleculares repulsivas), dando descrições apenas qualitativas das fases líquida e vapor, e da transição de fases (van Konynenburg e Scott, 1980). Ela raramente é precisa o suficiente para cálculos de propriedades críticas e equilíbrio de fases (Wei e Sadus, 2000).

Muitas equações surgiram a partir da modificação do termo atrativo da equação de van der Waals. As equações que têm vasta aplicação no cálculo da destilação consistem em versões modificadas das equações de estado de Benedict-Webb-Rubin, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson.

A equação de Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949), retêm o termo repulsivo original da equação de van der Waals e adiciona a dependência da temperatura no termo atrativo, conforme a Equação III.33 (Lanzer, 2004).

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad (\text{III.33})$$

A equação é dada, então, por

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (\text{III.34})$$

O volume molar está representado na Equação III.35.

$$v = \frac{V}{n} = \frac{1}{\rho} = \frac{ZRT}{P} = \text{Volume molar} \quad (\text{III.35})$$

Onde a e b são constantes que dependem da pressão e temperatura crítica, mostrados a seguir.

$$a^{1/2} = (0,4278R^2T_c^{2,5} / P_c)^{1/2}$$

$$b = 0,0867RT_c / P_c$$

P_c = Pressão crítica.

T_c = Temperatura crítica.

As Equações III.36 e III.37 apresentam os cálculos para os coeficientes a e b para mistura.

$$a = \left(\sum_i y_i a_i^{1/2} \right)^2 \quad (\text{III.36})$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (\text{III.37})$$

Soave (1972) sugeriu a substituição do termo $a/T^{0.5}$ por um termo mais genérico (Equações III.38 e III.39), introduzindo o fator acêntrico de Pitzer,

melhorando a capacidade preditiva da pressão de vapor, densidade da fase líquida e razões de equilíbrio (Lanzer, 2004).

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T, \omega)}{RT(V+b)} \quad (\text{III.38})$$

$$a(T, \omega) = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\} \quad (\text{III.39})$$

onde:

$$m = 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

T_c = temperatura crítica

P_c = pressão crítica

ω = fator acêntrico de Pitzer

Peng e Robinson (1976) redefiniram o termo $a(T, \omega)$, conforme a equação (III.40).

$$a(T, \omega) = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\} \quad (\text{III.40})$$

Onde:

$$m = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26922\omega^2$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

Reconhecendo que o fator de compressibilidade crítico para a equação de Redlich-Kwong ($Z_c = 0,333$) é superestimado, Peng e Robinson (1976) também propuseram uma dependência diferente para o volume, conforme Equação III.41.

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T, \omega)V}{RT(V^2 + 2Vb - b^2)} \quad (\text{III.41})$$

A equação de estado de Peng-Robinson melhora ligeiramente a predição do volume de líquidos e prediz o fator de compressibilidade crítico de $Z_c = 0,307$.

As equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são equações simples e precisas, uma vez que requerem pouca quantidade de informação. Portanto, apesar de muitas equações terem sido desenvolvidas, as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são amplamente utilizadas na indústria e, freqüentemente, levam a uma representação mais eficiente do que outras alternativas (Lanzer, 2004).

Regras de mistura e regras de combinação

A grande utilidade das equações de estado está no cálculo do equilíbrio de fases envolvendo misturas. Assume-se, portanto, que a mesma equação de estado utilizada para fluidos simples possa ser utilizada para misturas, desde que exista uma maneira satisfatória de obter os parâmetros da mistura. Isto é feito através da utilização de regras de mistura e regras de combinação, que relacionam as propriedades dos componentes puros com as da mistura (Lanzer, 2004).

A regra de mistura mais simples possível é a média linear dos parâmetros da equação de estado (Equações III.42 e III.43):

$$a = \sum_{i=1}^{nc} x_i a_i \quad (\text{III.42})$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (\text{III.43})$$

Onde

a_i e b_i = constante do modelo para o componente puro i

nc = número de componentes na mistura

x_i = fração molar do componente puro i

A Equação III.43 é, normalmente, utilizada devido à sua simplicidade, mas a Equação III.42 é raramente utilizada porque ela não leva em consideração o parâmetro de assimetria. A regra de mistura mais utilizada é a de van der Waals, conforme as Equações III.44 e III.45, por ser capaz de representar o equilíbrio líquido-vapor com a maioria das equações de estado, sendo também adequada para calcular o comportamento de fases para misturas apolares e pouco polares (Peng e Robinson, 1976 e Han *et al.*, 1988).

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=i}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (\text{III.44})$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=i}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (\text{III.45})$$

Os valores de a_{ij} e b_{ij} podem ser obtidos pelas seguintes regras de combinação (Equações III.46 e III.47):

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.46})$$

Para $i = 1, 2, 3, \dots, nc$
 $j = 1, 2, 3, \dots, nc$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (\text{III.47})$$

Para $i = 1, 2, 3, \dots, nc$
 $j = 1, 2, 3, \dots, nc$

onde:

a_{ii} e a_{jj} = constante da equação para os componentes puros i e j

k_{ij} = parâmetro binário de assimetria ($i \neq j$)

Devido à incapacidade de representar misturas contendo substâncias muito polares, novos métodos foram propostos. Huron e Vidal (1979) sugeriram um método para obter regras de mistura para equações de estado a partir de modelos de energia livre de Gibbs de excesso (G^E). Este método está baseado em três suposições (Lanzer, 2004):

1. A energia livre de Gibbs de excesso calculada a partir de uma equação de estado a pressão infinita é igual à energia livre de Gibbs de excesso calculada a partir de um modelo de coeficiente de atividade na fase líquida;
2. O covolume (b) é igual ao volume (V) a pressão infinita;
3. O volume de excesso é zero.

Utilizando a equação de Redlich-Kwong (Equação III.33) e aplicando a regra de mistura linear para o parâmetro b (Equação III.43), a expressão resultante para o parâmetro a é (Equação III.48).

$$a = b \left(\sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{G_{\infty}^E}{\ln 2} \right) \quad (\text{III.48})$$

Onde:

G_{∞}^E = energia livre de Gibbs de excesso a pressão infinita.

Huron e Vidal (1979) mostraram que a regra de mistura (Equação III.48) apresenta bons resultados para misturas não ideais.

A equação de Huron-Vidal apresenta problemas quando aplicada a sistemas a baixas pressões, devido ao fato de que a equação da energia livre de Gibbs para pressões próximas à atmosférica difere da equação para pressão infinita. Mollerup (1986) propôs uma regra de mistura baseada no parâmetro atrativo obtido diretamente da energia livre de Gibbs à pressão de referência zero. Este conceito foi posteriormente utilizado por Michesen (1990) e Dahl e Michelsen (1990). Estes autores repetiram o procedimento de Huron e Vidal (1979), utilizando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong à pressão de referência zero, criando as regras de mistura chamadas Huron-Vidal modificado de primeira ordem (MHV1) e Huron-Vidal modificado de segunda ordem (MHV2), conforme as Equações III.49 e III.51 (Lanzer, 2004).

$$\alpha_{mistura} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_{ii} + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \right] \quad (III.49)$$

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad (III.50)$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_{ii}$$

$$q_1 \left(\alpha - \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_{ii} \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_{i=1}^{nc} x_i \alpha_{ii}^2 \right) = \frac{G_0^E}{RT} + \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left(\frac{b}{b_{ii}} \right) \quad (III.51)$$

onde:

G_0^E = energia livre de Gibbs de excesso à pressão zero (obtido através da utilização do modelo UNIFAC no ASPEN PLUS®)

$$q_1 = -0,593 \text{ (equação, III.50)}$$

$$q_1 = -0,478 \text{ (equação III.51)}$$

$$q_2 = -0,0047$$

Mesmo utilizando a energia livre de Gibbs de excesso à pressão zero, Dahl e Michelsen (1990) obtiveram resultados satisfatórios para as misturas investigadas, utilizando a regra de mistura MHV2 para prever o equilíbrio líquido-vapor a alta pressão. O uso de pressão zero ou infinita como estado padrão leva a inconsistências com o segundo coeficiente de virial, o qual deve ser uma função quadrática da composição (Lanzer, 2004).

Diante da inconsistência com o segundo coeficiente virial, Wong e Sandler (1992) utilizaram a função de Helmholtz para desenvolver uma regra de mistura e satisfazer esta condição. Os parâmetros a e b são (Equações III.52 e III.53):

$$a = b \left(\sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C} \right) \quad \text{(III.52)}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)}{1 + \frac{A_\infty^E}{RT} - \sum_{i=1}^{nc} x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right)} \quad \text{(III.53)}$$

Onde,

A_∞^E = função de Helmholtz de excesso à pressão infinita

C = constante dependente da equação de estado selecionada – para a equação de Peng-Robinson $C = 1/\sqrt{2} \ln(\sqrt{2} - 1)$

Nas equações onde o coeficiente de atividade (γ_i) é utilizado, o mesmo é obtido com o modelo UNIFAC.

Regra de mistura de Boston – Mathias (BM)

Tanto para a equação de PR como para a equação de SRK, a modificação de Boston e Mathias é feita no parâmetro a . O termo presente nas duas equações (Equações III.39 e III.40), aqui denominado como α e expresso na Equação III.54.

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2})]^2 \quad (\text{III.54})$$

Na regra de mistura de BM, o termo α é substituído por uma função exponencial (Equação III.55)

$$\alpha_i^{BM} = [\exp[c_i(1 - T_{ri}^{d_i})]]^2 \quad (\text{III.55})$$

onde:

$$c_i = 1 - 1/d_i \quad (\text{III.56})$$

$$d_i = (1 + m_i/2) \quad (\text{III.57})$$

Vale ressaltar que o parâmetro m é diferente nas equações de PR, (Equação III.58) e SRK (Equação III.59).

$$m_i = 0,3764 + 1,154226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (\text{III.58})$$

e

$$m_i = 0,48 + 1,57 \omega_i - 0,176 \omega_i^2 \quad (\text{III.59})$$

III.5 Metodologias de simulação

III.5.1 Análise de sensibilidade

Para análise de sensibilidade, foram realizadas simulações para o absorvedor e para o regenerador, separadamente (Figuras II.3 e II.4).

As análises de sensibilidade foram realizadas para algumas variáveis mantendo as demais fixas. A Tabela III.6 apresenta as variáveis avaliadas para os dois processos, adoçamento e desidratação, e para os respectivos absorvedores e regeneradores.

Tabela III.6: Variáveis avaliadas nos estudos de sensibilidade

	Adoçamento	Desidratação
Absorvedor	<ol style="list-style-type: none"> 1. L/G 2. quantidade de amina (DEA) na solução absorvedora 3. temperatura da corrente líquida absorvedora 4. pressão do absorvedor 5. número de estágios 	<ol style="list-style-type: none"> 1. L/G 2. pureza de TEG na corrente absorvedora 3. número de estágios 4. temperatura da corrente absorvedora
Regenerador	<ol style="list-style-type: none"> 1. Prato de alimentação 2. Temperatura de alimentação 3. Razão de Refluxo (RR) 4. Número de estágios 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Número de estágios 2. Carga térmica no refervedor 3. Pressão do regenerador

onde: L/G é a razão entre as vazões mássicas das correntes líquida (L), alimentada no topo do absorvedor, e gasosa (G), alimentada no fundo do absorvedor.

L e G correspondem às correntes Amina Pobre e Gás Ácido, respectivamente, para o processo de adoçamento, e TEG Pobre e Gás Úmido, respectivamente, no processo de desidratação.

III.5.2 Uso da eficiência

Para cálculo das separações reais uma alternativa é corrigir os dados obtidos, baseados nos conceitos de equilíbrio de fases, para considerar os efeitos de arraste, seqüência de carga, configuração de fluxo e limitações na transferência de massa e calor. Quando os dados de equilíbrio são conhecidos, é conveniente empregar o conceito de eficiência como medida de aproximação, pois este é um parâmetro regido pelo processos de transferência de massa nos estágios, cujas hipóteses sugerem a ocorrência de misturas completas de líquido e vapor, composição uniforme ao longo e o conceito de equilíbrio entre as fases presentes. Existem diferentes conceitos e métodos de se obter a eficiência.

Nesta dissertação a eficiência foi obtida a partir da correlação proposta por Barros e Wolf (1997). Os autores propõem uma correlação que utiliza parâmetros de transferência de massa e calor. A correlação está representada na Equação III.60.

$$Ef(i, j) = 38,5309 * \left[\frac{klm(j)}{cplm(j)} \frac{dlm(j) * diflm(i, j) * pmm(j)}{(mlm(j))^2} \right]^{-0,04516} \quad (III.60)$$

Onde,

$Ef(i,j)$ = Eficiência para o componente i no estágio j ;

$klm(j)$ = condutividade térmica no estágio j : parâmetro usado para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e resistência térmica de contato, que influi diretamente nos fluxos condutivos e convectivos de transferência de calor.

$cplm(j)$ = capacidade calorífica no estágio j : parâmetro usado para cálculo dos coeficientes de transferência de calor e resistência térmica de contato e que influi diretamente nos coeficientes de transferência de calor.

$dlm(j)$ = densidade no estágio j : parâmetro avaliado nos coeficientes convectivos de transferência de massa levando em consideração os efeitos de gradientes de temperatura.

$diflm(i,j)$ = difusividade do componente i no estágio j : parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de massa difusional considerando os gradientes de concentração.

$mlm(j)$ = viscosidade: parâmetro avaliado nos coeficientes de transferência de massa convectivo.

$pmm(j)$ = peso molecular: parâmetro usado no cálculo das difusividades térmicas.

O conjunto de propriedades necessárias para o cálculo, descritas acima, foi obtido dentro do *Prop-Sets*, conforme ilustrado no item II.2.2.3. As propriedades foram obtidas para cada prato das colunas nas quais foram calculadas as eficiências. Para o adoçamento, por exemplo, foram obtidas eficiências para os componentes H_2S e CO_2 .

Para o processo de desidratação, foi utilizado o valor de eficiência obtido no trabalho de Φ_i (2003) para os pratos do absorvedor e do regenerador. O valor utilizado foi de 0,6.

III.5.3 Otimização

A otimização foi realizada a partir da análise das variáveis, nas quais realizou-se o estudo de sensibilidade, conforme apresentado na Tabela III.6.

III.5.4 Simulação com reciclo

A questão a ser resolvida para a simulação com reciclo é conseguir a convergência do simulador.

Para isso, foram realizadas as simulações dos equipamentos em separado, o absorvedor e o regenerador. Os resultados da corrente de fundo do absorvedor foram utilizados como dado de entrada do regenerador, com correção para pressão e temperatura.

Após simular em separado, foi adicionado um trocador de calor na simulação para aquecer a corrente de fundo do absorvedor e uma válvula para

adequar a pressão. Estas alterações foram realizadas de modo que a corrente de fundo do absorvedor tivesse a temperatura e pressão da corrente de alimentação do regenerador, no caso do processo de adoçamento estes valores foram: 95°C e 2 atm. Ajustadas estas condições, foi utilizada esta corrente de fundo para alimentar o regenerador.

O próximo passo foi utilizar a corrente de fundo do regenerador para aquecer o fundo do absorvedor.

Finalmente, foi ligada a saída do regenerador no topo do absorvedor e criada uma corrente de reposição de água, pois ocorre perda de água no topo do regenerador, no processo de adoçamento. Para a desidratação não foi necessário fazer a reposição, pois a perda de TEG no regenerador foi desprezível.

Para fazer a simulação do processo com reciclo, pode-se utilizar as ferramentas *tear*, *reconcilie* e *calculator* do ASPEN PLUS®.

A ferramenta *reconcilie* é utilizada na corrente de fundo do regenerador. Com o uso desta ferramenta, o simulador utilizará o valor da simulação anterior, no caso da simulação sem reciclo, como valor para a primeira interação da simulação com reciclo.

A ferramenta *tear* permite definir qual será a corrente avaliada na convergência da simulação. No estudo em questão, foi escolhida a corrente de reciclo.

A ferramenta *calculator* permite calcular uma vazão de reposição dos componentes que, durante o reciclo, não possuem o balanço material fechado, ou seja, são componentes perdidos no processo.

III.6 Conclusão

Com o uso do simulador e planilhas de cálculo foi possível desenvolver uma metodologia para comparar, analisar e validar os modelos termodinâmicos escolhidos e disponíveis num simulador comercial.

O conhecimento com mais detalhes dos modelos termodinâmicos disponíveis no simulador é de extrema importância para a realização de estudos envolvendo simulação de processos. Devido à facilidade em se alterar o modelo no simulador e a velocidade com que este *software* realiza os cálculos ocorre um risco permanente, pois os engenheiros de processo não se preocupam em conhecer os modelos. Deste modo, conhecer os modelos para execução de uma simulação é de fundamental importância para evitar que os usuários de simuladores percam a sensibilidade e o poder de crítica na análise dos resultados obtidos nas simulações.

O uso do conceito de eficiência em simulações com cálculos baseados em estágio em equilíbrio é muito importante, quando comparado ao método baseado na taxa de transferência de massa, uma vez que demanda um esforço computacional menor e seu uso é mais disseminado no meio industrial.

A correlação proposta por Barros e Wolf em Barros (1997), foi validada comparando-se os valores obtidos com o uso da correlação com valores gerados a partir de uma simulação utilizando-se o método baseado na taxa de transferência massa. Como há indicação para utilizar este método na simulação do processo de adoçamento, o uso da correlação de Barros e Wolf é bastante pertinente.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1 Introdução

Os resultados serão apresentados em três partes: a primeira traz o cálculo para definição do estado da corrente, a segunda contém os resultados para o processo de adoçamento e a terceira apresenta os resultados para o processo de desidratação.

Para os processos de adoçamento e desidratação, são apresentados os resultados para a escolha do modelo termodinâmico, seguido das simulações dos absorvedores e regeneradores, em separado.

A partir das simulações dos equipamentos, absorvedores e regeneradores, em separado, são realizadas análises de sensibilidade dos parâmetros e, como conclusão desta análise são apresentados os valores otimizados de cada parâmetro avaliado.

Após a apresentação dos valores otimizados, é realizada uma simulação, com o processo em reciclo, com o absorvedor e o regenerador nas condições ótimas.

IV.2 Caracterização do estado da corrente

Com o uso do simulador ASPEN PLUS[®], é possível obter as propriedades críticas dos componentes. A Tabela IV.1 traz os valores para os produtos puros obtidos no simulador.

Tabela IV.1: Propriedades críticas dos componentes puros, valores obtidos com o simulador ASPEN PLUS[®].

Componente, <i>i</i>	P_{ci} [atm]	T_{ci} [°C]
CH ₄	45,4	- 82,6
Etano	48	32
Propano	42	97
n-butano	37	152
n-pentano	33	197
n-hexano	29	234
n-heptano	27	267

Sendo:

P_{ci} = Pressão crítica do componente *i*;

T_{ci} = Temperatura crítica do componente *i*.

Além da obtenção das propriedades críticas dos componentes puros, foram obtidas as propriedades críticas para a mistura, com a composição baseada naquela disponível no banco de dados do simulador ASPEN PLUS[®] (Tabela II.2) e que foi utilizada neste trabalho. Os modelos utilizados foram: a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com a regra de Huron Vidal modificada com parâmetro de 2^a ordem, o *Amines* e o *ELECTNRTL*. A Tabela IV.2 contém a composição utilizada na geração das propriedades críticas, P_{ci} e T_{ci} .

Tabela IV.2: Composição utilizada no cálculo das propriedades críticas: P_{ci} e T_{ci} .

Componentes	Fração molar
N ₂	0,002
CO ₂	0,040
H ₂ S	0,0025
CH ₄	0,867
Etano	0,039
Propano	0,009
n-butano	0,003
i-butano	0,003
n-pentano	0,003
n-hexano	0,002
n-heptano	0,007

As propriedades críticas obtidas para a mistura foram iguais para os três modelos utilizados. Os resultados estão na Tabela IV.3.

Tabela IV.3: Propriedades críticas obtidas para a mistura da Tabela IV.2.

	P_c [atm]	T_c [°C]
Resultados	47,4	- 62,3

A mistura da Tabela IV.2 foi utilizada nas simulações desta dissertação. Os resultados da Tabela IV.3 mostram que, a temperatura crítica desta mistura é muito menor que as menores temperaturas avaliadas neste trabalho. A Tabela IV.4 contém as faixas de temperatura e pressão utilizadas.

Tabela IV.4: Condições base das simulações.

	Absorvedor		Regenerador	
	P [atm]	T [°C]	P [atm]	T [°C]
Adoçamento	48 a 98	25 a 45	2	75 a 115
Desidratação	42	35 a 90	0,2 a 2	180 a 210

No caso do absorvedor no processo de adoçamento, a operação ocorre em pressão e temperatura superiores às críticas, ou seja, o processo ocorre na região supercrítica. Nos demais equipamentos, a corrente de gás está na região de gases.

IV.3 Processo de Adoçamento

Não há muitos trabalhos no Brasil com relação à simulação das unidades de adoçamento utilizando aminas. Talavera (2002) utiliza o pacote termodinâmico sugerido pelo simulador comercial de processos *Hysys*. Este pacote utiliza o modelo proposto por Kent e Eisenberg (1976) para cálculo do equilíbrio químico na fase líquida e o método baseado na taxa de transferência de massa para cálculo da separação. A maioria dos trabalhos é norte-americana e, principalmente, do *Brian & Research Development*. Estes trabalhos utilizam simuladores específicos, de marcas comerciais *Tsweet* e *Protreat*. Num outro trabalho com simulador comercial, Morales *et al.* (2002) utilizaram o *Hysys* com o modelo de Peng-Robinson.

A proposta deste trabalho é utilizar o simulador ASPEN PLUS® para avaliar seus diferentes modelos termodinâmicos e utilizar uma metodologia para cálculo das eficiências, juntamente com o uso do método de estágios em equilíbrio, para cálculo das colunas absorvedora e regeneradora.

IV.3.1 Análise dos modelos do simulador ASPEN PLUS® e comparação com os dados da literatura

Antes de serem gerados os dados no simulador ASPEN PLUS® para avaliar os modelos disponíveis neste, foram realizados dois estudos preliminares.

No primeiro estudo, foi feita uma análise da influência da quantidade de H₂S ou CO₂ em relação à água e à amina (MEA ou DEA) na entrada dos dados para gerar as propriedades necessárias à obtenção das curvas de equilíbrio.

Isto foi necessário, pois na geração dos dados no simulador, há necessidade de se definir uma composição de entrada com todos os componentes envolvidos, ou seja, devem ser definidas as quantidades relativas de água, amina (MEA ou DEA) e gás ácido (H₂S ou CO₂). Uma vez que os artigos que apresentam os dados experimentais definem apenas a quantidade relativa entre água e amina, não é possível deduzir qual a quantidade de gás ácido a ser utilizada como dado de entrada no simulador.

O segundo estudo foi motivado pelo trabalho de Benamor e Aroua (2005). Neste trabalho, os autores apresentaram novos parâmetros para cálculo das constantes de equilíbrio das reações envolvidas para a DEA e o CO₂. Assim, antes de se obter as curvas de *load* com o modelo ELECTNRTL, foi realizada uma comparação entre os resultados obtidos com as constantes disponíveis no simulador ASPEN PLUS® e os resultados obtidos com as constantes determinadas por Benamor e Aroua (2005).

IV.3.1.1 Análise da sensibilidade quanto à carga de CO₂ ou H₂S na alimentação

Ao se alterar a quantidade relativa de gás ácido em relação à amina na geração das propriedades, foi possível notar que, nos casos onde a relação molar de entrada entre o gás ácido e a amina é menor que o *load*, na faixa de pressão avaliada, ocorre total absorção do gás ácido e não é possível se avaliar a relação entre *load* e pressão parcial, devido à inexistência de gás ácido na fase vapor.

Razões entre o gás ácido, H₂S ou CO₂, e a amina, MEA ou DEA, superiores a 2,5 na entrada dos dados não influenciaram a relação entre o *load* e a pressão parcial, ou seja, para razões de entrada superiores a 2,5 não ocorreu a saturação da fase líquida, nas faixas de pressões estudadas, e a relação entre o *load* e a pressão parcial não foi alterada.

A Tabela IV.5 apresenta os valores de pressão parcial e de *load* para as diferentes razões entre CO₂ e DEA na entrada dos dados.

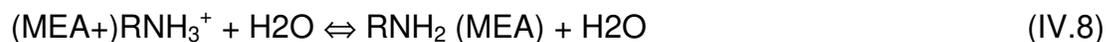
Nota-se na Tabela IV.5, que, a partir de 15890 mmHg de pressão parcial de CO₂, ocorre a absorção de 1 mol de CO₂ para cada mol de amina presente na solução. Assim, não foi possível obter dados de *load* a partir desta pressão para razão de entrada igual a 1 mol de CO₂ por mol de DEA. A partir de uma razão de entrada superior a 2,5, o *load* e a pressão parcial independem deste parâmetro. Logo, os estudos para se comparar estes dados, gerados no simulador, com os dados da literatura foram realizados com razões de entrada de 2,5, eliminando assim, a possibilidade de interferência deste parâmetro nas análises realizadas.

Tabela IV.5: Pressão Parcial e *load* de saída em função da razão entre CO₂ e DEA na entrada dos dados.

Razão de entrada					
[mol CO ₂ /mol DEA]					
1	2,5	5	1	2,5	5
Pressão Parcial, CO ₂ [mmHg]			<i>Load</i> [mol CO ₂ /mol DEA]		
1293	1293	1293	0,62	0,62	0,62
1928	1928	1928	0,67	0,67	0,67
3833	3833	3833	0,76	0,76	0,76
5102	5102	5102	0,80	0,80	0,80
7006	7006	7006	0,85	0,85	0,85
8910	8910	8910	0,89	0,89	0,89
12718	12718	12718	0,95	0,95	0,95
14303	14303	14303	0,98	0,98	0,97
15573	15572	15573	0,99	0,99	0,99
15890	15890	15890	1,00	1,00	1,00
0	16524,30	16524,32	1,00	1,00	1,00
0	21281,44	21281,45	1,00	1,06	1,06
0	21598,53	21598,55	1,00	1,06	1,06
0	24769,13	24769,14	1,00	1,10	1,10
0	30157,55	30157,55	1,00	1,15	1,15
0	30474,44	30474,45	1,00	1,15	1,15

IV.3.1.2 Comparação das constantes de equilíbrio das reações

As reações envolvidas no processo com aminas estão listadas a seguir:



A equação para cálculo da constante de equilíbrio utilizada pelo simulador ASPEN PLUS[®], é do tipo:

$$\ln(K_{eq,i}) = A_i + B_i/T + C_i \cdot \ln(T) + D_i \cdot T \quad (IV.10)$$

onde

$K_{eq,i}$ = constante de equilíbrio químico da reação i .

A_i , B_i , C_i e D_i = parâmetros utilizados no cálculo da constante de equilíbrio da reação i .

T = temperatura em K

Para o simulador, no caso do modelo *Amines*, os parâmetros utilizados no cálculo do equilíbrio químico não estão disponíveis para alterações, logo não foram analisados. Já no caso do modelo ELECTNRTL, estes parâmetros podem ser alterados e, portanto, surge uma oportunidade de avaliá-los.

Para se avaliar estes parâmetros, foi realizada uma comparação com os valores encontrados no ASPEN PLUS® com aqueles observados nos trabalhos de Kent e Eisenberg (1976) e de Benamor e Aroua (2005).

Os parâmetros do simulador utilizados na Equação IV.10 estão apresentados na Tabela IV.6.

Tabela IV.6: Parâmetros utilizados no ASPEN PLUS® para cálculo das constantes de equilíbrio

Equação	A _i	B _i	C _i	D _i
IV.1	-13,333	-4218,71	0	0,010
IV.2	214,582	-12995,4	-33,547	0
IV.3	-9,742	-8584,47	0	0
IV.4	132,899	-13445,9	-22,477	0
IV.5	231,465	-12092,1	-36,781	0
IV.6	216,049	-12431,7	-35,482	0
IV.7	16,503	-4068,76	-1,503	0
IV.8	-3,038	-7008,36	0	-0,003
IV.9	-0,521	-2545,53	0	0

A partir dos valores da Tabela IV.6 e das Tabelas III.2 e III.3, as quais apresentam os valores dos parâmetros obtidos por Kent e Eisenberg (1976), foram calculados, na temperatura de 35°C, os valores das constantes de equilíbrio das reações com os parâmetro do ASPEN PLUS® e de Kent e Eisenberg (1976),

respectivamente. A Tabela IV.7 traz os resultados e a descrição de cada reação. A escolha da temperatura de 35°C foi arbitrária, pois o objetivo aqui foi apenas comparar as constantes, sem avaliar a qualidade de cada uma, mas apenas identificar se há diferenças significativas.

Tabela IV.7: Valores das constantes de equilíbrio obtidas com os dados do ASPEN PLUS® e do artigo de Kent e Eisenberg (1976).

Equação	K_i (Aspen)	K_i (Kent e Eisenberg)	Reação
IV.1	$3,8 \times 10^{-11}$	$8,4 \times 10^{-10}$	Protonação DEA
IV.2	$2,4 \times 10^{-9}$	Muito elevado	Dissocia H ₂ S
IV.3	$4,6 \times 10^{-17}$	$3,7 \times 10^{-14}$	Dissocia HS ⁻
IV.4	$6,7 \times 10^{-18}$	$1,4 \times 10^{-145}$	Dissocia H ₂ O
IV.5	$8,7 \times 10^{-9}$	$5,3 \times 10^{-7}$	CO ₂ + H ₂ O
IV.6	$1,0 \times 10^{-12}$	$5,8 \times 10^{-11}$	HCO ₃ ⁻ → CO ₃ ⁻²
IV.7	0,0049	0,28	Carbamato DEA
IV.8	$2,4 \times 10^{-12}$	$1,9 \times 10^{-10}$	Protonação MEA
IV.9	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-2}$	Carbamato MEA

Nota-se pela Tabela IV.7, que não foi possível obter, numa planilha de cálculo, o valor exato para a reação de dissociação do H₂S, quando se utilizou os valores do trabalho de Kent e Eisenberg (1976).

As diferenças que mais chamam a atenção são para a dissociação da água e do H₂S. No primeiro caso, onde o valor esperado era próximo de 10^{-14} , pode-se notar que o valor encontrado com o uso dos parâmetros do trabalho original de Kent e Eisenberg (1976) é extremamente pequeno. No caso da dissociação do H₂S, o resultado com os dados do trabalho de Kent e Eisenberg (1976) é muito elevado, o que significaria dizer que todo o H₂S no sistema está dissociado.

Devido a estas discrepâncias, realizou-se uma pesquisa na qual foram encontradas algumas publicações que trazem modelos e novos parâmetros para o cálculo das constantes de equilíbrio. Um destes trabalhos é de Benamor e Aroua (2005). Neste trabalho, os autores expressam as constantes de equilíbrio e de Henry em função da temperatura, conforme a Equação IV.11:

$$\ln(K_{eq,i}) = a_i/T + b_i \ln(T) + c_i T + d_i \quad (IV.11)$$

onde:

$K_{eq,i}$ = constante do equilíbrio químico da reação i .

a_i, b_i, c_i e d_i = parâmetros utilizados no cálculo da constante de equilíbrio da reação i .

T = temperatura em K

A equação proposta possui o mesmo formato da equação do ASPEN PLUS[®] (Equação IV.10). A Tabela IV.8 traz a equivalência entre os parâmetros de cada equação.

Tabela IV.8: Equivalência entre os parâmetros da equação do ASPEN PLUS[®] e de Benamor e Aroua (2005).

ASPEN PLUS [®]	Benamor e Aroua (2005)
A	d
B	a
C	b
D	c

A Tabela IV.9 traz os valores dos parâmetros da equação de Benamor e Aroua (2005).

Tabela IV.9: Parâmetros da equação de Benamor e Aroua (2005)

Parâmetros	a	b	c	d
K_1 (DEA)	-3071,15	6,78	0	-48,76
K_1 (MDEA)	-8483,95	-13,83	0	87,40
K_2 (DEA)	-17067,2	-66,81	0	439,71
K_4 (CO ₃ ⁻)	-12431,7	-35,48	0	220,06
K_3 (CO ₃ ⁻)	-12092,1	-36,78	0	235,48
K_5 (H ₂ O)	-13445,9	-22,48	0	140,93
H_{CO_2}	-6789,04	-11,45	-0,011	94,49

A Tabela IV.10 compara os resultados com as constantes de equilíbrio obtidas com os parâmetros de Benamor e Aroua (2005) e com os disponíveis no ASPEN PLUS[®]. Novamente, os valores foram obtidos na temperatura de 35°C apenas para se avaliar se há diferenças significativas entre os valores das constantes de equilíbrio calculadas com os diferentes parâmetros.

Tabela IV.10: Comparação entre as constantes de equilíbrio obtidas através dos dados de Benamor e Aroua (2005) e do ASPEN PLUS[®].

Equação	K_i	K_i	Reação
	(Benamor e Aroua, 2005)	(Aspen)	
IV.1	$2,3 \times 10^{-9}$	$3,8 \times 10^{-11}$	Protonação DEA
IV.2	Nota 1	$2,4 \times 10^{-9}$	Dissocia H ₂ S
IV.3	Nota 1	$4,7 \times 10^{-17}$	Dissocia HS ⁻
IV.4	$2,1 \times 10^{-14}$	$6,7 \times 10^{-18}$	Dissocia H ₂ O

Equação	K_i (Benamor e Aroua, 2005)	K_i (Aspen)	Reação
IV.5	$4,9 \times 10^{-7}$	$8,7 \times 10^{-9}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
IV.6	$5,6 \times 10^{-11}$	$1,05 \times 10^{-12}$	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
IV.7	4,53	0,005	Carbamato DEA
IV.8	Nota 1	$2,42 \times 10^{-12}$	Protonação MEA
IV.9	Nota 1	$1,53 \times 10^{-4}$	Carbamato MEA

Nota 1: Benamor e Aroua (2005) não avaliaram estas reações

Nota-se que o valor da constante de equilíbrio de formação de carbamato é bem diferente quando são utilizadas as constantes de Benamor e Aroua (2005), o que era esperado, pois, segundo os autores, eles desenvolveram uma técnica que melhorou a precisão da análise de identificação de carbamato. A reação de dissociação da água apresenta também um resultado mais próximo do esperado (a constante de dissociação da água possui ordem de grandeza de 10^{-14}).

Diante dos resultados, decidiu-se avaliar o impacto destas diferenças nos dados de equilíbrio gerados no ASPEN PLUS® com os parâmetros disponíveis no simulador e com os parâmetros obtidos no trabalho de Benamor e Aroua (2005). Foi realizada a comparação, para um sistema que envolve CO_2 com DEA, que é o sistema avaliado pelos autores. A Figura IV.1 traz os valores obtidos.

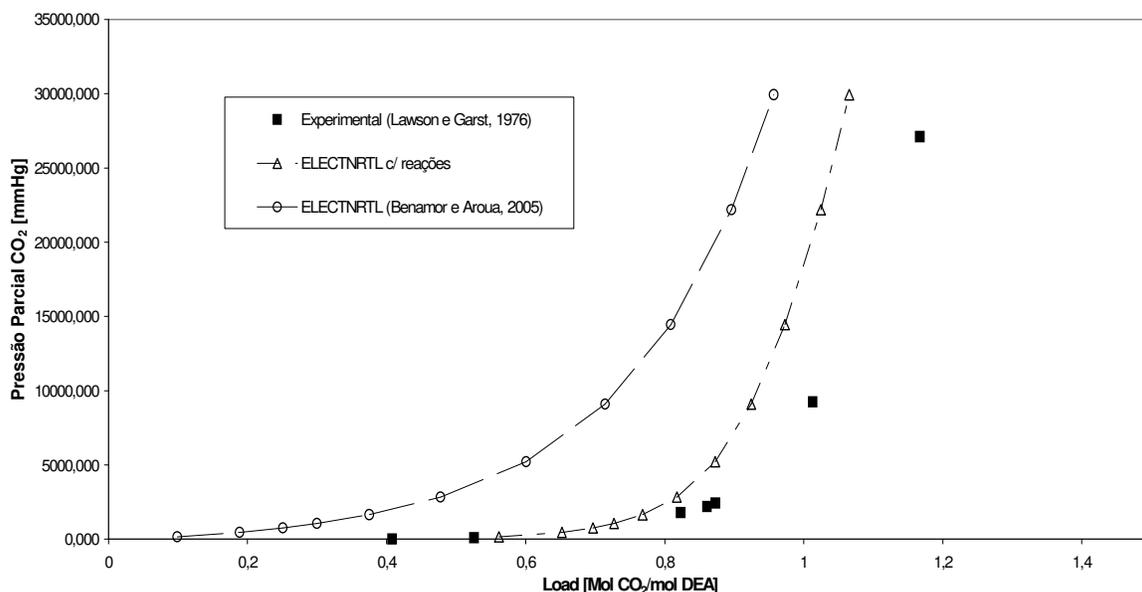


Figura IV.1: Comparação entre dados experimentais e diferentes modelos, $T = 37,78^{\circ}\text{C}$, solução de 25% em massa de DEA.

Onde:

ELECTNRTL c/ reações: modelo termodinâmico NRTL, considerando o meio eletrolítico e considerando as reações de equilíbrio para o sistema aminas- CO_2 ou H_2S , com os parâmetros do simulador ASPEN PLUS[®] para todas as reações.

ELECTNRTL (Benamor e Aroua, 2005): modelo termodinâmico NRTL, considerando o meio eletrolítico e considerando as reações de equilíbrio para o sistema aminas- CO_2 ou H_2S , com as constantes determinadas por Benamor e Aroua (2005), nas reações IV.1, IV.4, IV.5, IV.6 e IV.7.

Experimental (Lawson e Garst, 1976): Dados experimentais obtidos no trabalho de Lawson e Garst, 1976.

A análise da Figura IV.1 mostra que os valores encontrados por Benamor e Aroua (2005) não fizeram com que os valores, obtidos no simulador, se aproximassem mais dos valores experimentais na temperatura de $37,78^{\circ}\text{C}$. No artigo, os dados foram obtidos com misturas de 1 mol de DEA com 22 moles de

água e 1 mol de DEA com 11 moles de água. Os dados experimentais, aqui utilizados, foram obtidos com a mistura de 1 mol de DEA com 17,4 moles de água, ou seja, os dados experimentais estão dentro da faixa de obtenção dos dados de Benamor e Aroua (2005). No caso estudado, o modelo com as constantes do simulador ASPEN PLUS[®], representou melhor os dados experimentais do que o modelo com as constantes determinadas por Benamor e Aroua (2005).

Como não foi possível identificar melhora nos dados obtidos com a alteração das constantes, para análise do modelo ELECTNRTL foram utilizados os valores das constantes do simulador ASPEN PLUS[®].

IV.3.1.3 Comparação entre os valores obtidos com o simulador e os dados da literatura

A seguir, serão apresentadas as comparações entre os dados obtidos no simulador comercial ASPEN PLUS[®] e os dados disponíveis na literatura. Os sistemas avaliados foram soluções das amina, MEA e DEA, com os gases CO₂ e H₂S, separadamente.

IV.3.1.3.1 MEA – CO₂

A Figura IV.2 apresenta os valores da literatura (Lee *et al.*, 1976a), e do simulador com os modelos: *Amines*, Peng-Robinson (PR) e ELECTNRTL com reações. Os dados são para uma solução de 1,0 N de MEA a 40°C.

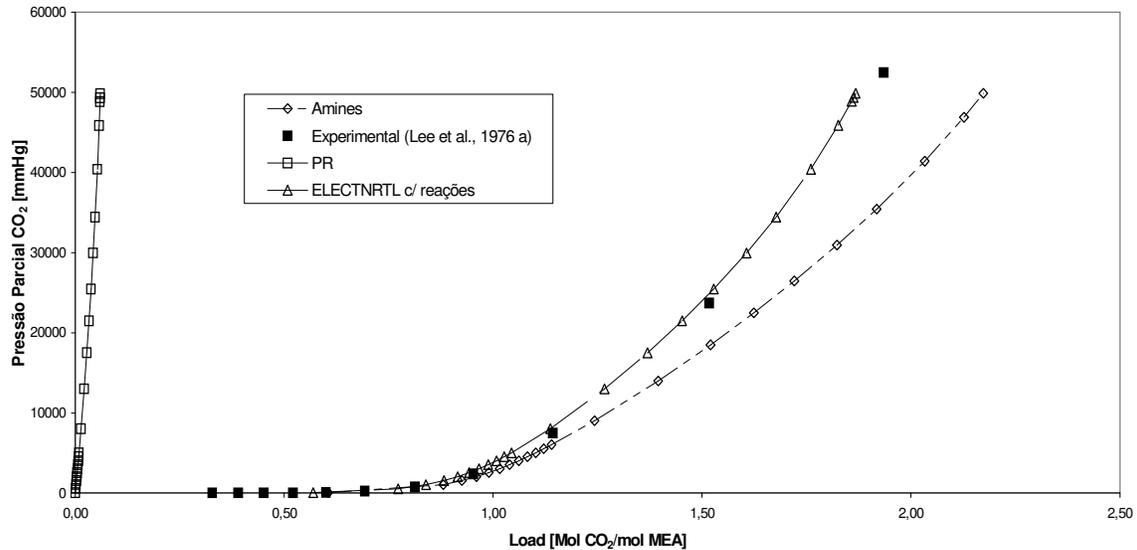


Figura IV.2: Comparação entre dados experimentais e diferentes modelos, $T = 40^{\circ}\text{C}$, solução de 1,0N de MEA.

Onde:

Amines: modelo termodinâmico baseado no trabalho de Kent e Eisenberg (1976).

PR: equação de estado de Peng-Robinson.

Os dados obtidos com o uso do modelo *Amines*, baseado no trabalho Kent e Eisenberg (1976), possuem o mesmo perfil dos dados da literatura, todavia os valores de *load* do modelo são maiores que os dados da literatura, para uma mesma pressão. O modelo ELECTNRTL, considerando um pacote de reações de eletrólitos, aproxima-se mais da curva dos dados experimentais e com uma tendência oposta ao modelo *Amines*, ou seja, para um mesmo *load*, a pressão parcial é maior que o valor experimental. Vale notar que os dados obtidos com o modelo ELECTNRTL com o conjunto de reações estão muito próximos dos dados experimentais.

Na Figura IV.2 é possível notar que para uma mesma pressão, o modelo *Amines*, estima uma quantidade de CO₂ na fase líquida maior que o valor experimental.

O modelo de Peng-Robinson traz resultados totalmente diferentes dos experimentais. Com este modelo, praticamente todo o CO₂ fica na fase vapor.

A Figura IV.3, traz a comparação dos modelos do simulador para uma solução de MEA a 2,5 N e 40°C.

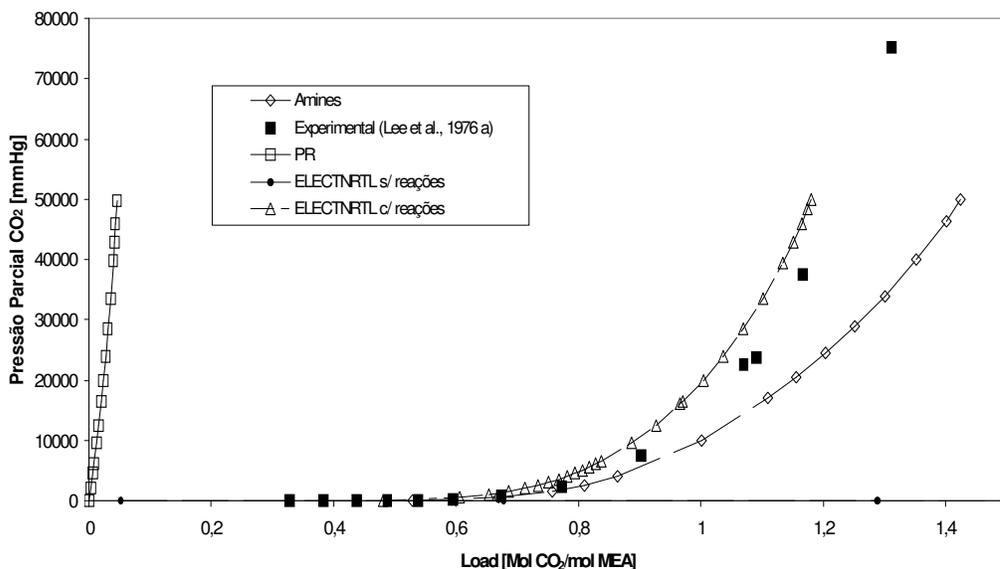


Figura IV.3: Comparação entre dados experimentais e diferentes modelos, T = 40°C, solução de 2,5N de MEA.

Pode-se observar as mesmas características do sistema com 1,0N. Os valores de *load* do modelo *Amines* são maiores que os dados da literatura, para uma mesma pressão. O modelo ELECTNRTL, considerando um pacote de reações de eletrólitos, apresenta, para um mesmo *load*, a pressão parcial maior que o valor experimental.

Pode-se notar que, um aumento da concentração de amina reduz o *load* para uma mesma pressão. Todavia, aumenta a quantidade absoluta de CO₂ absorvida.

A Figura IV.4 traz os valores para a temperatura de 100°C na mesma concentração da Figura IV.3, ou seja, 2,5 N. Neste caso também foram obtidos dados com o modelo ELECTNRTL sem considerar as reações de equilíbrio químico (ELECTNRTL s/ reações).

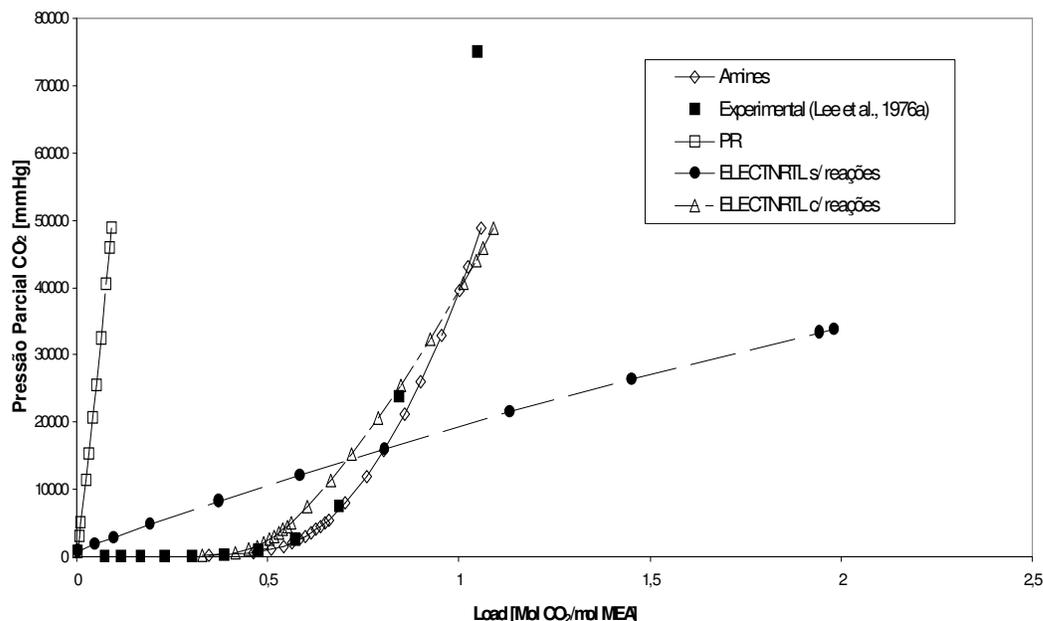


Figura IV.4: Load vs Pressão Parcial para MEA 2,5N e 100°C

De acordo com a Figura IV.4, observa-se que os modelos que melhor representam os dados experimentais são os mesmos, ou seja, *Amines* e o ELECTNRTL com o uso das equações de equilíbrio. Nesta temperatura, o modelo *Amines* se ajusta melhor aos dados experimentais do que o modelo ELECTNRTL com as reações químicas.

O indicado é que o modelo represente bem os dados experimentais nas temperaturas próximas de 30 a 40°C e de 90 a 110°C, pois são as temperaturas de operação do absorvedor e regenerador, respectivamente. Assim, tanto o modelo *Amines* como o modelo ELECTNRTL com as reações químicas podem ser utilizados na simulação do processo de adoçamento, uma vez que representam bem os pontos experimentais nas duas faixas de temperatura avaliadas.

Os modelos de Peng-Robinson e ELECTNRTL sem considerar as reações químicas se mostraram inadequados em todas as temperaturas e concentrações avaliadas.

IV.3.1.3.2 MEA – H₂S

A Figura IV. 5 ilustra o resultado do sistema com MEA e H₂S na temperatura de 25°C. Novamente, nota-se que os modelos *Amines* e ELECTNRTL com as reações químicas representam bem os dados experimentais.

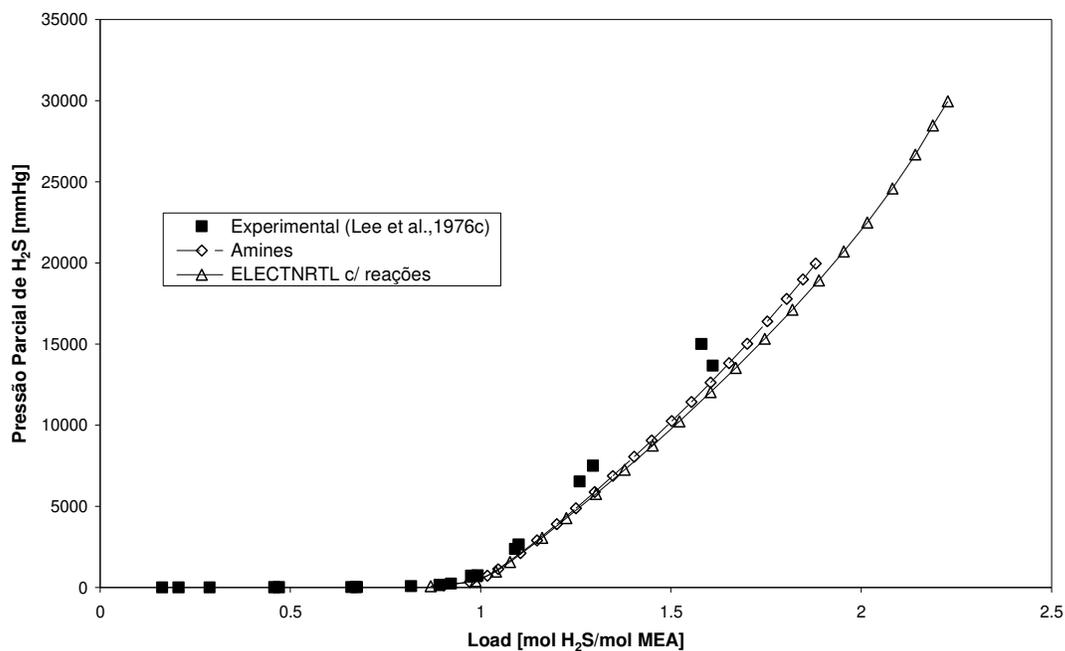


Figura IV. 5: Load vs Pressão Parcial para MEA 2,5 N e 25°C

Realizando a simulação na mesma concentração, mas a uma temperatura maior, tem-se (Figura IV.6):

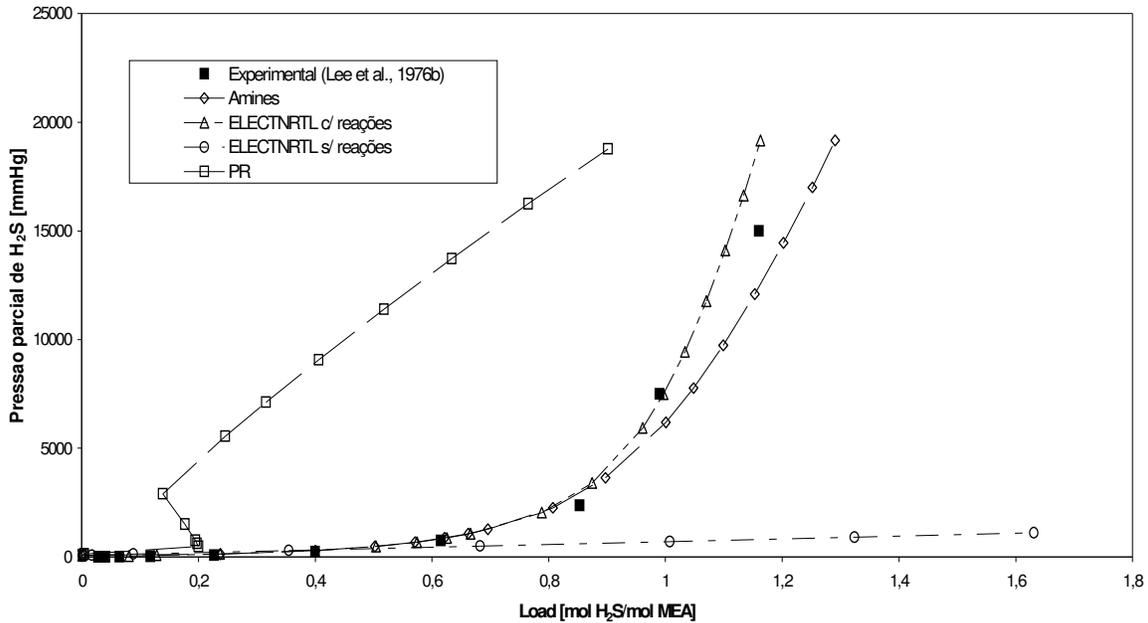


Figura IV. 6: Load vs Pressão Parcial para MEA 2,5 N a 100°C

Analisando a Figura IV.6, é possível notar que o modelo *Amines* superestima a concentração de H₂S na fase líquida para uma mesma pressão quando comparado ao modelo ELECTNRTL que considera as reações de equilíbrio.

O modelo ELECTNRTL sem as reações de equilíbrio químico, apresenta a mesma característica para os sistemas com CO₂ e com H₂S, ou seja, em pressões baixas este modelo considera que todo o gás, CO₂ ou H₂S, fica na fase líquida.

Já o modelo Peng Robinson subestima, de modo bastante acentuado, a absorção do CO₂ e, para pequenas quantidades de CO₂ na fase líquida, apresenta pressões parciais bem elevadas. No caso do H₂S, este fenômeno ocorre de modo menos acentuado; o modelo continua subestimando a quantidade de gás na fase líquida, porém em proporções menores quando comparado ao CO₂.

Em todos os casos, o modelo *Amines* se aproximou bastante dos dados experimentais, porém sempre com resultados de *load*, para uma mesma pressão, um pouco superiores aos valores experimentais. Este fato ocorre para valores de *load* próximos ou superiores a um.

IV.3.1.3.3 DEA – CO₂

A Figura IV.7 traz os dados do sistema com DEA e CO₂, na temperatura de 37,78°C.

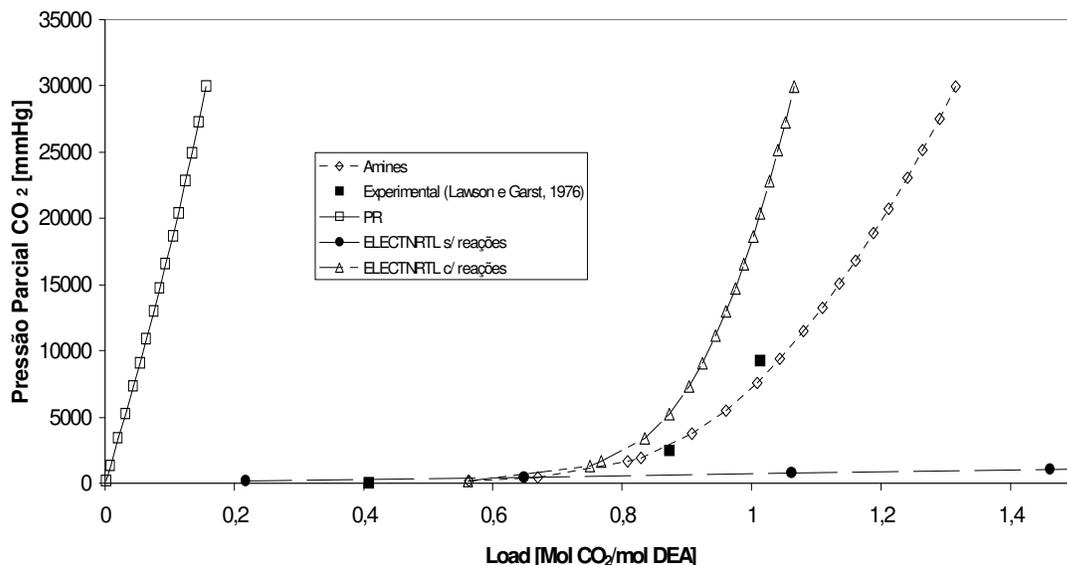


Figura IV.7: Load vs Pressão Parcial para DEA 25% em massa e 37,78°C

Na Figura IV.7, nota-se que o modelo *Amines* é aquele que mais se aproxima dos dados experimentais. No caso deste modelo, novamente, ocorre um pequeno desvio, ou seja, o *load* obtido é um pouco maior que o experimental para uma determinada pressão.

A Figura IV.8 apresenta os valores experimentais e os modelos *Amines* e *ELECTNRTL* com reações na temperatura de 121,11°C.

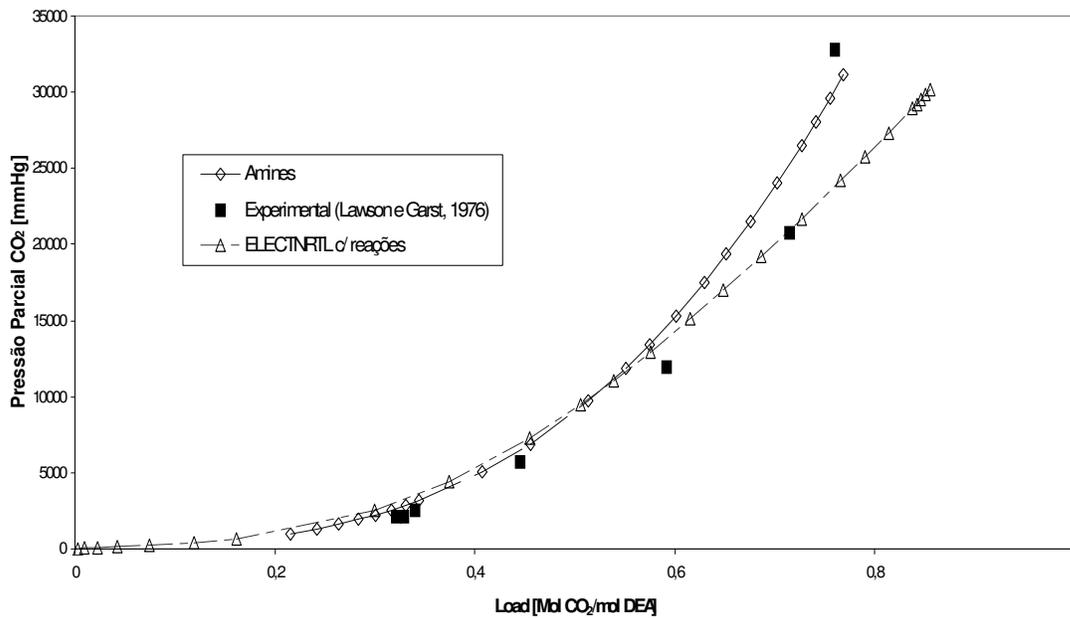


Figura IV. 8: Load vs Pressão Parcial para DEA 25% em massa e 121,11°C

O modelo *Amines*, no caso do sistema com DEA e CO₂, apresenta bons resultados nas temperaturas de 37,78°C e 121,11°C, as quais são próximas das temperaturas de operação do absorvedor e regenerador, respectivamente.

A Figura IV.9 apresenta os dados para CO₂ e DEA na temperatura de 25°C e a uma concentração de 41,78% em massa.

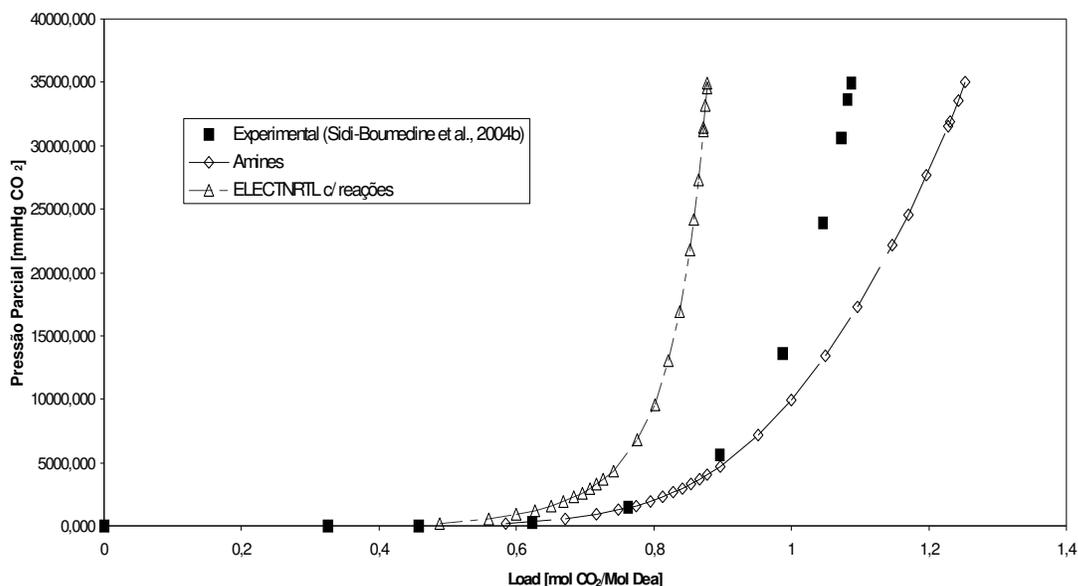


Figura IV.9: Load vs Pressão Parcial para DEA 41,78% em massa e 25°C

A análise da Figura IV.9 mostra que o modelo *Amines* se aproxima mais dos dados experimentais do que o modelo ELECTNRTL com reações.

Os resultados das Figuras IV.8 e IV.9 mostram que a redução da temperatura e o aumento da concentração de DEA faz com que, quando se utiliza o modelo *Amines*, seja estimada uma quantidade maior de CO₂ na fase líquida do que os dados experimentais. Na Figura IV.8, a 121,11°C com 25% em massa de DEA na solução absorvente, a quantidade de CO₂ estimada com o modelo *Amines* se aproxima muito dos dados experimentais. Já na Figura IV.9, com 25°C e 41,78% de DEA na solução absorvente, a quantidade de CO₂, na fase líquida, obtida com o modelo *Amines*, é maior que o dado experimental.

IV.3.1.3.4 DEA – H₂S

A Figura IV.10 ilustra os resultados para uma solução com 25% em massa de DEA na temperatura de 37,78°C.

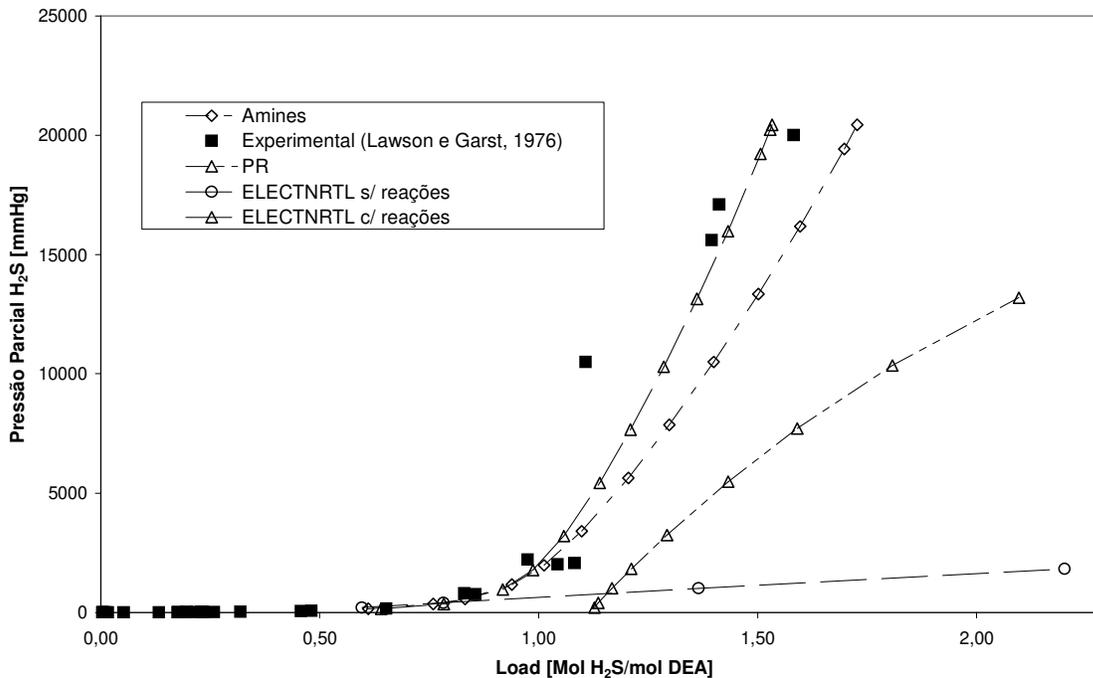


Figura IV. 10: Load vs Pressão Parcial de H₂S para DEA 25% em massa e 37,78°C

Os sistemas com DEA e H₂S tiveram comportamento semelhante ao observado no caso de MEA e H₂S. O modelo ELECTNRTL manteve o mesmo perfil, enquanto que o modelo Peng-Robinson gerou, para uma mesma pressão parcial, valores superiores de *load* quando comparado com os dados experimentais, o que para nenhum dos outros três sistemas foi observado.

Com a mesma concentração de DEA, foi realizada uma análise em temperatura maior, 65,56°C. O perfil apresentado pelos diferentes modelos foi, praticamente, o mesmo. A Figura IV.11 apresenta os resultados.

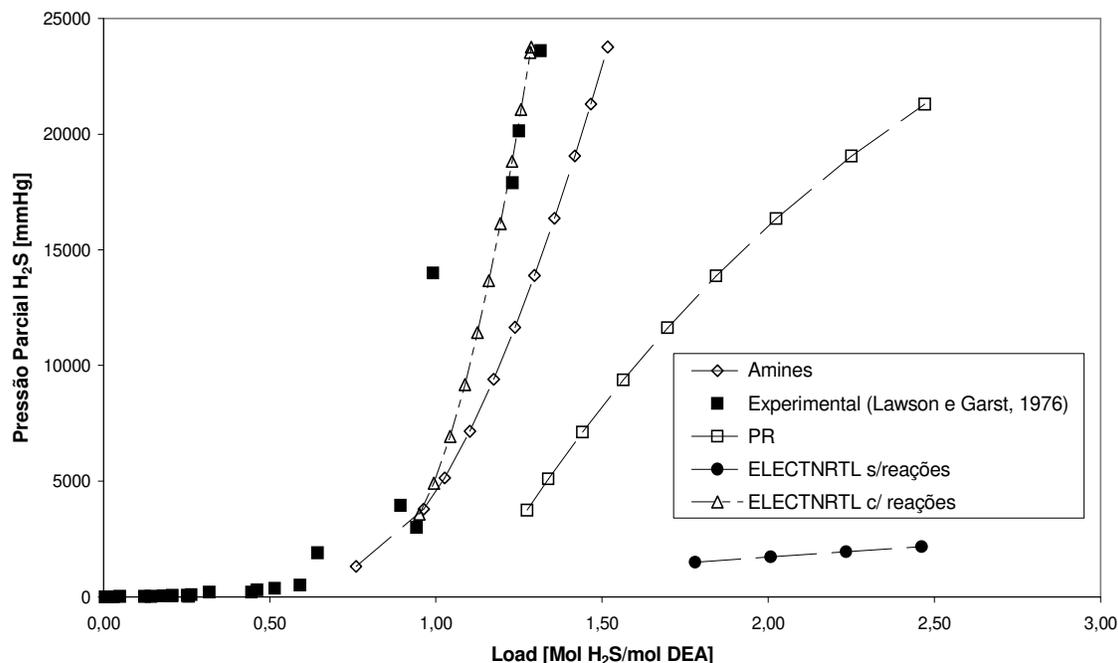


Figura IV. 11: Load vs Pressão Parcial de H₂S para DEA 25% em massa e 65,56°C

Os dados da Figura IV.11 ilustram que o modelo ELECTNRTL, considerando as reações, é o que mais se aproxima dos dados experimentais.

Para determinada pressão, o modelo *Amines* neste sistema fornece um *load* maior que o real nas temperaturas de 37,78 e 65,56°C. Na temperatura de 100°C, como apresentado na Figura IV.12, o modelo *Amines*, na faixa apresentada para este modelo, apresenta *loads* menores que os dados experimentais. O modelo ELECTNRTL apresenta *loads* maiores que os dados experimentais até o *load* de 0,4 e menores, após este ponto.

Com uma estimativa de *load* maior que os valores experimentais, na temperatura de absorção, a qual é da ordem de 30 a 40°C, fará com que a simulação resulte numa absorção maior que a real. Para o caso da temperatura de regeneração, ou seja, algo em torno de 100°C, e *load* a partir de 0,4, estes dois modelos fornecerão *loads* menores que o real, ou seja, cargas de H₂S na fase

líquida menor que o real, indicando uma eficiência maior que a real para a regeneração.

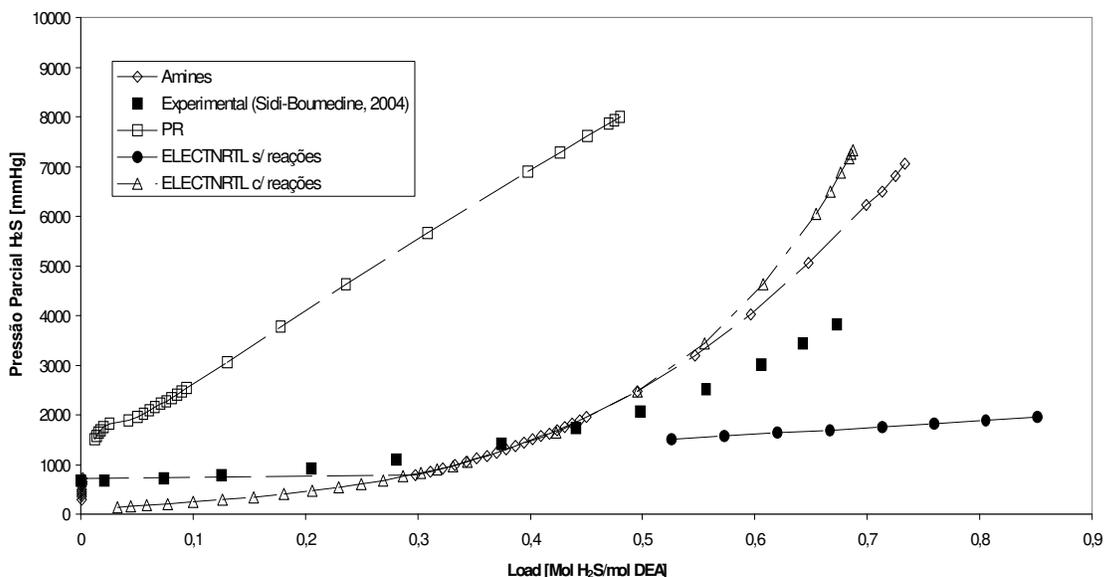


Figura IV. 12: Load vs Pressão Parcial de H₂S para DEA 41,78% em massa e 100°C

IV.3.1.4 Conclusão sobre os modelos do simulador para uso no processo de adoçamento

Através dos resultados obtidos, os modelos indicados para o estudo de uma unidade de aminas são os modelos *Amines* e ELECTNRTL do ASPEN PLUS[®], sendo que, no segundo modelo, é necessário utilizar um conjunto de equações que represente o equilíbrio químico.

Não foi possível visualizar as constantes das reações envolvidas no caso do modelo *Amines* mas, certamente, as equações que representam as constantes de equilíbrio em função da temperatura devem ser diferentes daquelas obtidas no trabalho original de Kent e Eisenberg (1976). No simulador, provavelmente, o valor dos parâmetros foram atualizados com novos dados experimentais.

No caso do uso do modelo ELECTNRTL com as reações de equilíbrio, os valores obtidos também foram muito bons. O interessante deste modelo é a possibilidade de se poder alterar os parâmetros utilizados no cálculo do equilíbrio.

Não foi possível obter resultados próximos aos dados experimentais usando uma equação de estado, no caso a equação de Peng-Robinson, ou uma modelagem através de coeficientes de atividade considerando o meio eletrolítico, ELECTNRTL, sem considerar as reações, o que ilustra a necessidade de se considerar as reações de equilíbrio do sistema.

Os resultados obtidos com os diferentes modelos aqui utilizados ilustram, de modo bastante evidente, como é fundamental a correta seleção dos modelos.

IV.3.2 Simulações – Processo de Adoçamento

As simulações foram realizadas com o absorvedor e o regenerador, separadamente e, em seguida, juntos. Nas simulações separadas foi realizada uma análise de sensibilidade para as diferentes variáveis do processo. As variáveis avaliadas estão na Tabela IV.11.

Tabela IV.11: Variáveis avaliadas nos estudos de sensibilidade

Adoçamento	
Absorvedor	<ol style="list-style-type: none"> 1. L/G 2. quantidade de amina (DEA) na solução absorvedora 3. temperatura da corrente líquida absorvedora 4. pressão do absorvedor 5. número de estágios
Regenerador	<ol style="list-style-type: none"> 6. prato de alimentação 7. temperatura de alimentação 8. razão de Refluxo (RR) 9. número de estágios.

Foram realizadas simulações com os modelos, *Amines* e ELECTNRTL, considerando as reações de equilíbrio.

IV.3.2.1 Absorvedor

O absorvedor e as correntes de alimentação e saída podem ser visualizados na Figura IV.13. Na figura são apresentados valores de uma das simulações, a título de ilustração.

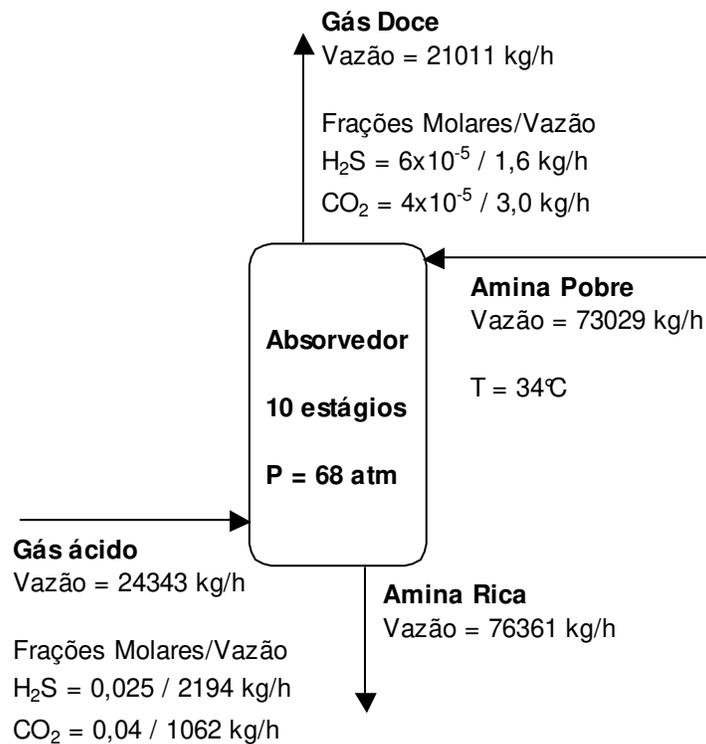


Figura IV.13: Esquema do absorvedor e as correntes de alimentação e saída.

As faixas de variação para os parâmetros avaliados no absorvedor estão na Tabela IV.12. A terceira coluna apresenta os valores em que as variáveis foram fixadas enquanto uma delas era alterada. Estes valores fixos consistem nos valores médios da faixa estudada por Talavera (2002).

Tabela IV.12: Parâmetros avaliados para o absorvedor

Parâmetro	Faixa avaliada	Valor Fixado
Razão L/G	1,6 – 6,0	1,8
Porcentagem de DEA	25 a 40	25
Temperatura da corrente Amina pobre (°C)	25 a 45	34
Pressão (atm)	48 a 98	68
Número de Estágios	5 a 40	10

Outros dados da simulação do absorvedor é que foi considerado o método de cálculo de estágio em equilíbrio, não foram incluídos refeedor e condensador e as alimentações e saída ocorrem no topo e no fundo.

Os parâmetros de interesse foram as frações molares de H₂S e CO₂. Os valores desejados são aqueles apresentados na Tabela II.5, ou seja, 4×10^{-6} , para o H₂S e de 0,03 para o CO₂, que são as especificações.

Os dados de entrada para as correntes de Gás ácido e Amina pobre estão nas Tabelas IV. 13 e IV.14, respectivamente.

Tabela IV.13: Condições gerais e composição da corrente de Gás Ácido

Propriedades	Valores
Vazão	24343 kg/h
Pressão	69 atm
Temperatura	22°C
Componentes	Frações Molares
N ₂	0,0016
CO ₂	0,0400

Componentes	Frações Molares
H ₂ S	0,0250
CH ₄	0,8623
Etano	0,0390
Propano	0,00923
i-butano	0,0026
n-butano	0,0029
n-pentano	0,0026
n-hexano	0,0018
n-heptano	0,0071
H ₂ O	0,0050

Os dados para os gases ácidos são apresentados em termos de frações molares, pois as especificações de H₂S e CO₂ são definidas assim.

Tabela IV.14: Dados para a corrente de Amina pobre.

Propriedades	Valores
Vazão	41304 kg/h
Pressão	68 atm
Temperatura	34°C
Componentes	Frações Mássicas
CO ₂	0,0010
H ₂ S	3,6×10 ⁻⁵
H ₂ O	0,7500
DEA	0,2500

A composição da corrente de amina pobre é apresentada em termos de frações mássicas, pois os dados referentes aos processos de adoçamento são apresentados desta forma.

Para a corrente amina pobre foi utilizada a DEA na concentração de 25% em massa e as quantidades de CO₂ e H₂S foram obtidas a partir da corrente de fundo do regenerador, geradas numa simulação preliminar do processo com reciclo, onde o fundo do regenerador alimenta o absorvedor.

Foram realizadas análises com e sem o uso de eficiências para o CO₂ e H₂S. O uso de eficiência, como poderá ser notado a seguir, para o absorvedor do processo de adoçamento, traz uma diferença muito expressiva. Então, os resultados serão apresentados em duas partes: primeiramente, serão apresentados os resultados sem eficiência e, em seguida, os resultados com o uso da eficiência.

IV.3.2.1.1 Absorvedor com Modelo *AMINES* - sem uso de eficiência

Como demonstrado no item IV.3.1.3, o modelo *Amines* representa bem os dados experimentais de equilíbrio. Assim, foi realizada a análise de sensibilidade do absorvedor com este modelo.

Será realizada a análise de sensibilidade para as variáveis: razão L/G, porcentagem de DEA na solução de amina, temperatura, pressão e número de estágios nas faixas definidas na Tabela IV.12.

IV.3.2.1.1.1 Análise de sensibilidade para variações na razão L/G

Foram utilizados valores maiores e menores que o L/G na condição obtida no trabalho de Talavera (2002), ou seja, de 1,8. A Tabela IV.15 mostra os resultados para diferentes L/G.

Tabela IV.15: Resultados para diferentes razões L/G

Razão L/G	CO₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO₂	H₂S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H₂S
1,64	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,63 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-8}$
1,70	$1,69 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,64 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-8}$
2,5	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,62 \times 10^{-4}$	$2,43 \times 10^{-8}$
3,4	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,62 \times 10^{-4}$	$2,43 \times 10^{-8}$

A análise da Tabela IV.15 mostra que, independente da razão L/G, as frações molares de CO₂ e H₂S estão menores que as desejadas. Na razão L/G avaliada igual a 1,64, foi possível atender a especificação para a fração molar de H₂S, ou seja, foi obtido um valor menor que 4×10^{-6} . Para uma razão L/G de 3,4, duas vezes maior, os valores de CO₂ e H₂S no gás doce permanecem inalterados, indicando que o processo simulado com o modelo *Amines* e com o método de estágio em equilíbrio sem considerar a eficiência não é sensível para a razão L/G na faixa avaliada.

IV.3.2.1.1.2 Análise da sensibilidade quanto à Porcentagem de aminas

Um outro parâmetro avaliado foi a porcentagem da amina na corrente Amina Pobre. A Tabela IV.16 apresenta os resultados para diferentes porcentagens de DEA na solução absorvente.

Tabela IV.16: Resultados com diferentes porcentagens de DEA (em massa)

% DEA	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H ₂ S
25	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,63 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-8}$
30	$1,20 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-8}$	$8,08 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-8}$
35	$8,98 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-8}$	$6,98 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-8}$
40	$7,00 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-8}$	$6,15 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-8}$

O aumento na concentração de aminas reduz a quantidade de CO₂ e de H₂S no topo do absorvedor, como era esperado.

Em todas as concentrações de DEA avaliadas, os valores de fração molar de H₂S são menores que 4×10^{-6} . O fato observado na análise do L/G se repete, ou seja, o processo não é influenciado significativamente com alterações na porcentagem de DEA da corrente de amina pobre.

Com o aumento na concentração de DEA, a absorção de CO₂ é melhorada de forma mais acentuada do que para o H₂S, ou seja, o aumento da quantidade de amina na solução leva a uma redução de CO₂ no gás doce maior que a redução para o H₂S, como ilustra a Figura IV.14. A fração molar de H₂S no gás doce, ou seja o H₂S não absorvido, é menor que a fração molar de CO₂ para uma concentração de 25% em massa de DEA. Com 35% em massa de DEA, as frações molares são iguais e, acima desta concentração, as frações molares de CO₂ são menores. Independentemente dos resultados não estarem sendo

influenciados de modo significativo com a alteração da porcentagem de amina, este é um dado interessante, pois como, em geral, deseja-se absorver mais o H₂S do que o CO₂, esta é uma indicação qualitativa de que, para se obter este resultado no absorvedor, deve-se operar com teores menores de DEA.

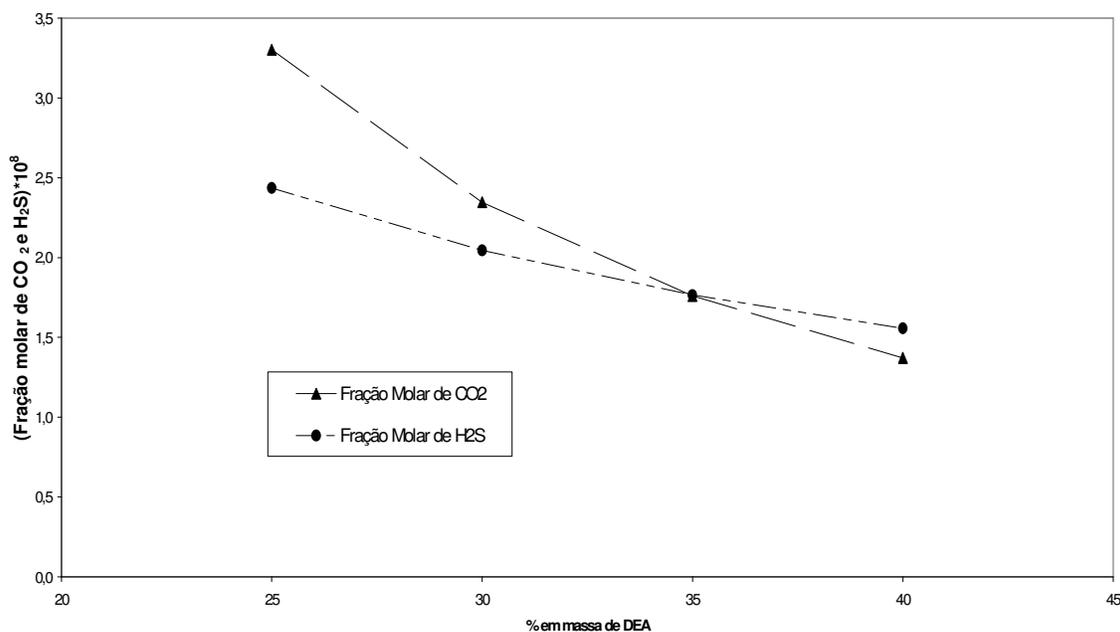


Figura IV.14: Frações molares de H₂S e CO₂ em função da % de DEA na solução de aminas.

IV.3.2.1.1.3 Análise da sensibilidade quanto à Temperatura

A alteração na temperatura no processo será avaliada a partir da mudança da temperatura da corrente Amina pobre. Foram realizadas simulações dentro da faixa de temperatura da Tabela IV.12. A Tabela IV.17 apresenta os resultados para diferentes temperaturas.

Tabela IV.17: Resultados em diferentes temperaturas.

T^{DEA} [°C]	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H ₂ S
25	$7,49 \times 10^{-4}$	$1,47 \times 10^{-8}$	$6,49 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-8}$
35	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,63 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-8}$
40	$2,91 \times 10^{-3}$	$5,69 \times 10^{-8}$	$1,26 \times 10^{-3}$	$3,20 \times 10^{-8}$

A Figura IV.15 apresenta os resultados para as frações molares de H₂S e CO₂, multiplicadas por 10⁸ em função da temperatura da corrente Amina pobre.

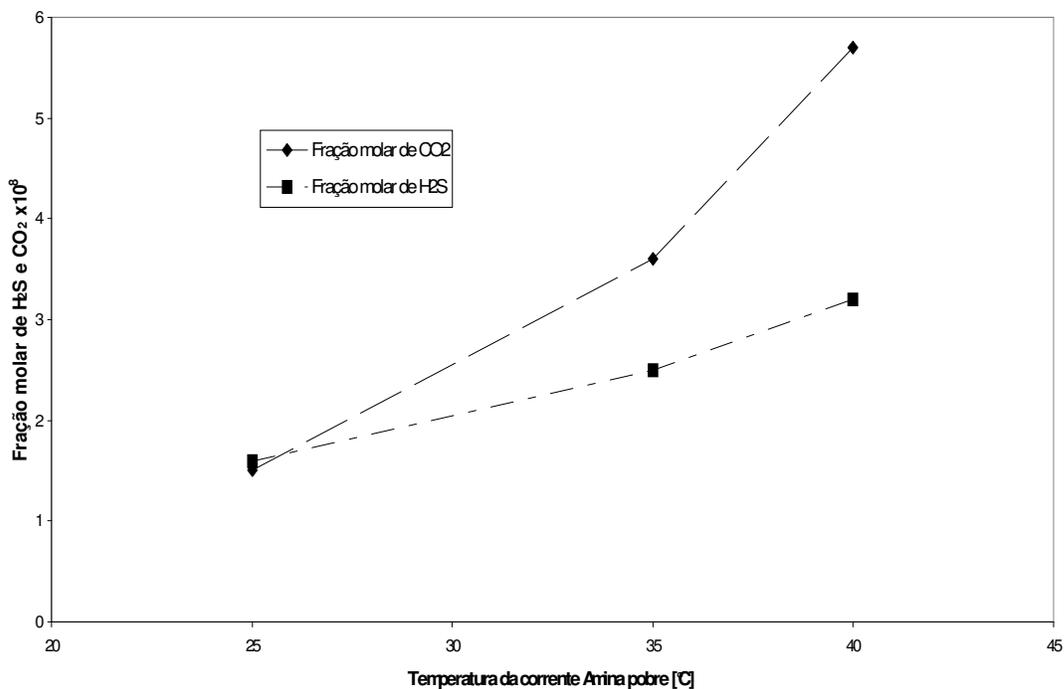


Figura IV.15: Influência da temperatura nas frações molares de CO₂ e H₂S no gás doce.

Novamente, os valores de H₂S e CO₂ no gás doce estão todos baixos e dentro do valor desejado, independentemente da concentração, o que limita uma análise do ponto de vista quantitativa.

Avaliando-se os dados qualitativamente, o aumento de temperatura faz com que uma maior parte de CO₂ não seja absorvido, ou seja, aumenta a quantidade de CO₂ no gás doce. Na Figura IV.14, nota-se este efeito. Esperava-se o contrário, pois a absorção do CO₂ é mais influenciada por questões cinéticas que a absorção do H₂S. Isto poderia ocorrer devido à constante da lei de Henry para o CO₂ aumentar mais com a temperatura que a constante para o H₂S. Todavia, como ilustrado na Tabela IV.18, a razão entre as duas constantes permanece, praticamente, constante nas temperaturas avaliadas.

Tabela IV.18: Razões entre a constante da lei de Henry para o CO₂ e para o H₂S em diferentes temperaturas.

T (°C)	H_{H_2S}	H_{CO_2}	Razão
25	7351	22844	3,11
35	9115	28022	3,07
40	10095	30711	3,04

Onde:

H_{H_2S} = constante de Henry para o H₂S;

H_{CO_2} = constante de Henry para o CO₂.

Como o modelo *Amines*, utilizado na coluna, está sendo calculado com a metodologia de estágio em equilíbrio, apresenta resultados bastante reduzidos para as frações molares de H₂S e CO₂. Provavelmente, este modelo está superestimando as quantidades absorvidas, de modo que os efeitos cinéticos para o CO₂ não estão sendo notados.

IV.3.2.1.1.4 Análise da sensibilidade quanto à Pressão

Para analisar a sensibilidade do processo simulado com o modelo *Amines*, foi alterada a pressão do absorvedor. A faixa de pressão foi avaliada conforme definido na Tabela IV.12. A Tabela IV.19 apresenta os dados para diferentes pressões.

Tabela IV.19: Resultados para diferentes pressões no absorvedor.

P^{DEA} [atm]	CO₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO₂	H₂S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H₂S
58	$1,89 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-8}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$2,68 \times 10^{-8}$
68	$1,68 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-8}$	$9,63 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-8}$
78	$1,54 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-8}$	$8,94 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-8}$
98	$1,34 \times 10^{-3}$	$2,62 \times 10^{-8}$	$8,07 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-8}$

Novamente, observa-se que, praticamente, não ocorrem diferenças significativas nas frações molares dos gases H₂S e CO₂ para as pressões avaliadas. A fração molar de H₂S, para todas as pressões avaliadas, foi menor que 4×10^{-6} . O processo simulado com o modelo *Amines*, com os cálculos de separação sendo realizados com o método de estágio em equilíbrio e sem o uso de eficiência também não se mostra sensível a esta variável.

IV.3.2.1.1.5 Análise da sensibilidade do Número de Estágios

O número de estágios considerado na condição definida como base foi de 10. Assim, para avaliar a influência deste parâmetro na absorção do CO₂ e do H₂S foram realizadas simulações com número de estágios maior e menor a este.

A Tabela IV.20 apresenta os resultados com diferentes números de estágios.

Tabela IV.20: Resultados com diferentes números de estágios

Número de Estágios	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H ₂ S
5	1,91×10 ⁻³	3,74×10 ⁻⁸	1,03×10 ⁻³	2,60×10 ⁻⁸
10	1,68×10 ⁻³	3,30×10 ⁻⁸	9,63×10 ⁻⁴	2,44×10 ⁻⁸
20	1,68×10 ⁻³	3,30×10 ⁻⁸	9,62×10 ⁻⁴	2,43×10 ⁻⁸
40	1,68×10 ⁻³	3,30×10 ⁻⁸	9,62×10 ⁻⁴	2,43×10 ⁻⁸

Analisando-se os dados da Tabela IV.20, a especificação para o H₂S, de 4×10⁻⁶ fração molar, é obtida mesmo com 5 estágios. Novamente, o processo simulado não mostra diferenças significativas em diferentes níveis da variável estudada, neste caso o número de estágios.

IV.3.2.1.1.6 Conclusões sobre a análise de sensibilidade: Modelo Amines - sem uso de eficiência

O modelo *Amines* indica uma absorção bastante pequena dos hidrocarbonetos, ou seja, a quantidade de hidrocarbonetos na corrente de Amina rica é, praticamente, desprezível. Este modelo também não indica arraste de água na corrente de Gás doce, ou seja, a perda de água do sistema e a contaminação do gás por este componente, praticamente, não ocorrem. Finalmente, o uso deste modelo indica uma absorção, praticamente, total dos gases ácidos, H₂S e CO₂, em todas as situações avaliadas.

Ao se comparar estes resultados com diversos resultados existentes na literatura, nota-se que os mesmos se mostram incoerentes, principalmente para a influência do número de estágios.

Em função destes resultados, considerando que a maioria dos autores atualmente indica o uso do *Rate Based Method* para simular este processo, foi decidido considerar a eficiência para os componentes H₂S e CO₂. Foi escolhido o uso da correlação de Barros e Wolf (Barros, 1997), devido ao fato de que esta correlação foi validada comparando-se os resultados obtidos com cálculos realizados com estágio em equilíbrio, contra resultados obtidos através do método baseado na taxa, além de dados experimentais.

IV.3.2.1.2 Absorvedor com Modelo *AMINES* – Uso de Eficiência

A eficiência foi obtida a partir da correlação proposta por Barros e Wolf (Barros, 1997). A correlação foi apresentada no Capítulo III (Equação III.60) e é reapresentada a seguir:

$$Ef(i, j) = 38,5309 * \left[\frac{klm(j)}{cplm(j)} \frac{dlm(j) * diflm(i, j) * pmm(j)}{(mlm(j))^2} \right]^{-0,04516}$$

No simulador, é possível se realizar a simulação introduzindo a eficiência no prato, de modo global ou por componente. Neste estudo, foi inserida a eficiência para o CO₂ e para o H₂S, em cada prato. A eficiência foi obtida através da Equação III.60. As propriedades necessárias para o cálculo da eficiência foram obtidas no simulador, considerando a composição e condições de temperatura e pressão de cada prato.

IV.3.2.1.2.1 Análise da sensibilidade para variações na razão L/G

Para análise de sensibilidade da variação na razão L/G, mantiveram-se os demais parâmetros nos valores definidos na Tabela IV.12 e foi alterado o L, ou a vazão da solução de aminas, conforme apresentado na Tabela IV.21.

Tabela IV.21: Remoção de CO₂ e H₂S para diferentes razões L/G

Razão L/G	CO₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO₂	H₂S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H₂S
1,64	15,36	$3,01 \times 10^{-4}$	11,68	$2,95 \times 10^{-4}$
1,70	7,91	$1,55 \times 10^{-4}$	5,70	$1,44 \times 10^{-4}$
2,0	3,84	$7,53 \times 10^{-5}$	2,28	$5,78 \times 10^{-5}$
3,0	3,00	$5,88 \times 10^{-5}$	1,55	$3,94 \times 10^{-5}$
4,0	2,91	$5,70 \times 10^{-5}$	1,49	$3,77 \times 10^{-5}$
5,0	2,91	$5,71 \times 10^{-5}$	1,46	$3,70 \times 10^{-5}$
6,0	2,93	$5,76 \times 10^{-5}$	1,46	$3,70 \times 10^{-5}$

Nas mesmas condições avaliadas sem o uso de eficiência, não foi possível obter o gás com fração molar de H₂S inferior a 4×10^{-6} , nem com a maior razão L/G avaliada. Nota-se que para L/G maior que 3, os valores das frações molares e vazões mássicas, praticamente, não se alteram.

A Figura IV.16 apresenta os resultados da Tabela IV.21. Nota-se que para o CO₂, a mudança de L/G de 1,64 para 2 acarreta em uma queda acentuada na quantidade de gás absorvido. Os valores de CO₂ estão multiplicados por 10², pois o valor especificado para este gás é de 3×10^{-2} . Assim, é possível notar facilmente, que a fração molar do gás carbônico está bem abaixo do valor desejado.

Do mesmo modo, os valores de H₂S estão multiplicados por 10⁶, pois o valor desejado para este gás é de 4×10^{-6} e facilmente, ao se avaliar a Figura IV.16, nota-se que não foi possível, dentro da faixa estudada de L/G, obter-se o gás doce com frações molares de H₂S inferiores a este valor.

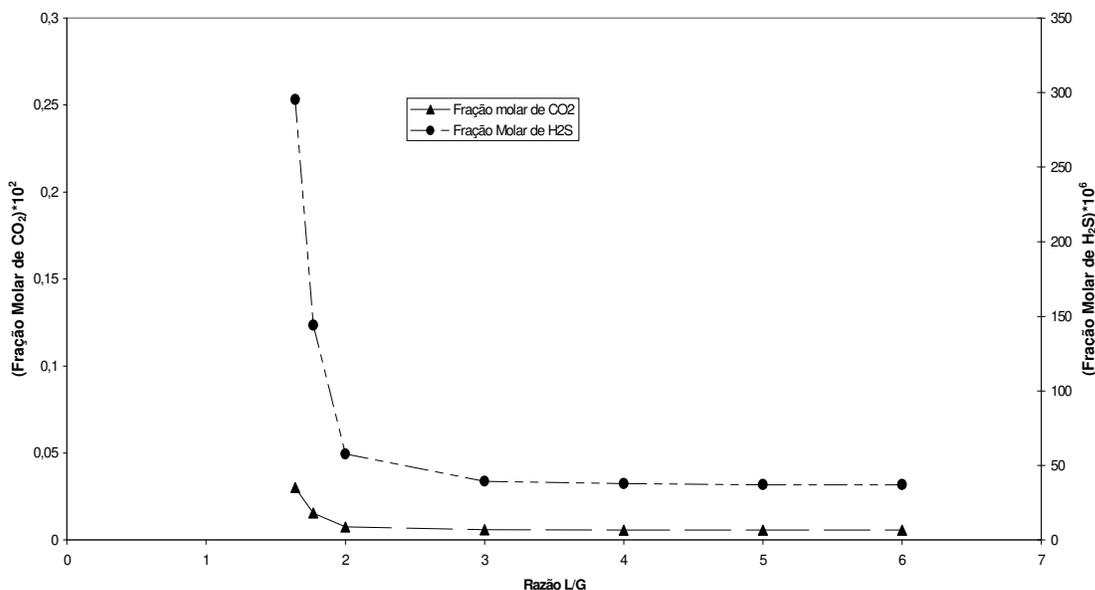


Figura IV.16: Efeito da variação no L/G sobre a fração molar de CO₂ e H₂S na corrente de gás doce.

Nota-se, pelos perfis das curvas, como a queda para a fração molar de H₂S é bem mais acentuada, quando se alterou o L/G de 1,7 para 2, do que a queda para o CO₂. A partir de um L/G de 2, não são notadas alterações significativas nas frações molares de H₂S e CO₂ na corrente do gás doce.

IV.3.2.1.2.2 Análise da sensibilidade à Porcentagem de aminas

Para analisar a influência da porcentagem de DEA na corrente de Amina pobre, foram realizadas simulações com a concentração definida na condição base, ou seja, 25% em massa, e em concentrações maiores a esta, uma vez que nesta concentração a fração molar de H₂S não atende à especificação de 4×10^{-6} .

A Tabela IV.22 apresenta os resultados para diferentes porcentagens de DEA.

Tabela IV.22: Resultados para diferentes porcentagens de DEA

%, DEA	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H ₂ S
25	7,97	1,56x10 ⁻⁴	5,77	1,46x10 ⁻⁴
30	4,33	8,49x10 ⁻⁵	2,82	7,14x10 ⁻⁵
35	3,66	7,18x10 ⁻⁵	2,26	5,73x10 ⁻⁵
40	3,43	6,72x10 ⁻⁵	2,11	5,34x10 ⁻⁵

A Figura IV.17 traz estes resultados.

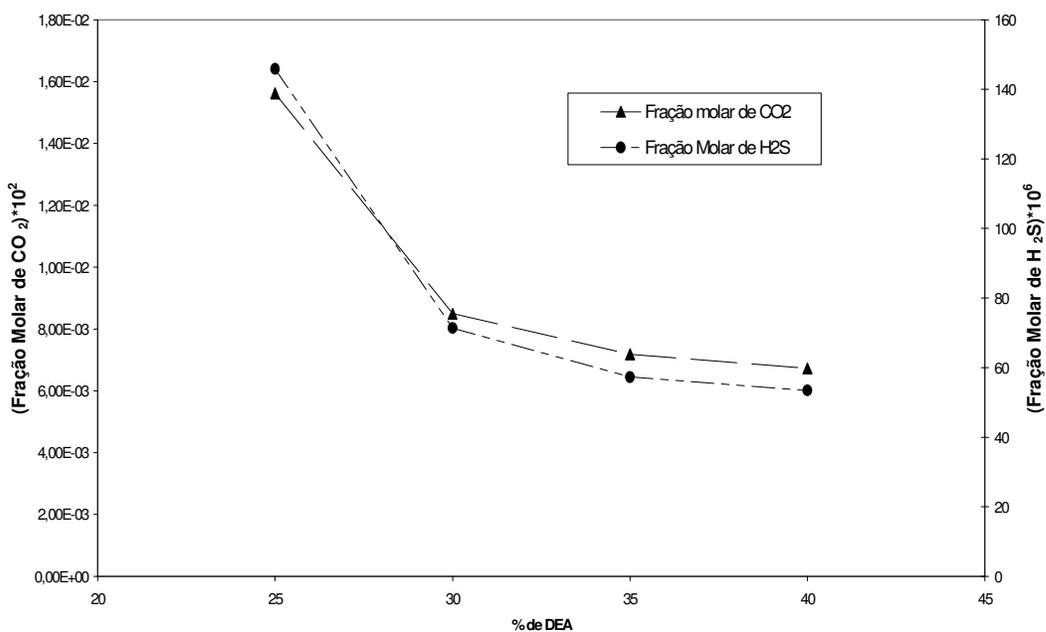


Figura IV.17: Fração molar de CO₂ e H₂S em função da porcentagem de DEA na solução absorvente.

O aumento da concentração de DEA faz com que reduza os valores de H₂S e CO₂ na corrente de gás doce. Na faixa avaliada, não foi possível notar um efeito mais pronunciado na queda do CO₂ ou do H₂S; o perfil das curvas é muito parecido.

Pela Figura IV.17, nota-se que seria interessante operar em valores acima de 35%, pois próximo a 30%, tem-se uma inflexão na curva com aumento significativo na fração molar de H₂S e CO₂ no gás doce, para concentrações de DEA inferiores a esta.

Com 10 estágios, mesmo com o aumento na concentração de DEA, não foi possível obter uma fração molar de H₂S abaixo da especificação desejada. Não é comum operar com concentração de DEA acima de 40% e, por isso, não são mostrados resultados para simulações acima desta concentração.

IV.3.2.1.2.3 Análise da sensibilidade quanto à Temperatura

A alteração na temperatura no processo será avaliada a partir da mudança da temperatura da corrente Amina pobre. A Tabela IV.23 apresenta os resultados para diferentes temperaturas.

Tabela IV.23: Resultados para diferentes temperaturas

$T^{\text{Aminapobre}}$ [°C]	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar de CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração molar de H ₂ S
25	5,10	$1,00 \times 10^{-4}$	3,56	$9,01 \times 10^{-5}$
34	8,06	$1,58 \times 10^{-4}$	5,75	$1,45 \times 10^{-4}$
40	15,73	$3,08 \times 10^{-4}$	11,18	$2,83 \times 10^{-4}$
45	33,79	$6,61 \times 10^{-4}$	23,68	$5,98 \times 10^{-4}$

O aumento da temperatura piora a absorção de ambos os gases. A Figura IV.18 mostra os resultados para o H₂S.

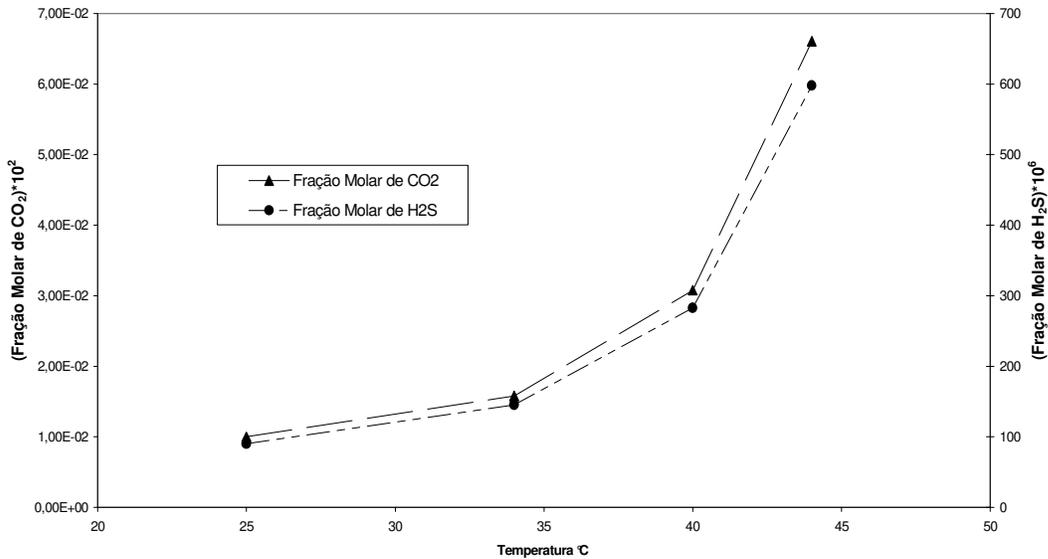


Figura IV.18: Fração molar de CO₂ e H₂S em função da temperatura da solução de DEA (corrente Amina pobre).

A Figura IV.18 mostra que, a partir de 35°C, a influência da temperatura é mais acentuada.

É importante ressaltar que a temperatura de alimentação da solução de aminas nas diferentes unidades industriais é da ordem de 33 a 38°C. Nesta temperatura, o processo está na região onde as frações molares de H₂S e CO₂, no gás doce, são bastante influenciadas pelo aumento de temperatura. A temperatura usual de água de resfriamento industrial é de 30°C. Desta forma, operar com valores muito próximos a 30°C é difícil, pois a diferença de temperatura entre a corrente de Amina pobre e a água de resfriamento tende a zero. Dificilmente será projetado ou utilizado um equipamento para se resfriar água ou qualquer outro fluido em temperaturas menores que 30°C para este tipo de processo; então, a equipe de operação deverá operar com valores da ordem de 35°C. Além disso, será mostrado na análise de sensibilidade para o número de estágio, realizados na temperatura de 34°C, que a partir de 20 estágios é possível obter os valores de H₂S e CO₂ abaixo dos valores desejados, ou seja, mesmo operando em temperaturas da ordem de 35°C é possível obter um gás com valores de gases ácidos dentro da faixa especificada.

O que pode ser feito é projetar um trocador de calor para operar com a alimentação da corrente de Amina pobre, que irá alimentar o absorvedor, o mais próximo possível de 30°C. Na elaboração de um projeto ou na melhoria de uma planta existente, sugere-se instalar instrumentos que possibilitem monitorar a temperatura de alimentação da corrente Amina pobre e, no caso de aumento desta temperatura, avaliar se há entupimento ou sujeira nos trocadores de calor ou, por exemplo, se a temperatura de fundo do regenerador está maior devido a alguma alteração neste equipamento. Enfim, avaliar as variáveis que possam contribuir para que ocorra um aumento na temperatura da corrente Amina pobre e atuar para manter esta temperatura o mais baixo possível, respeitando os limites de temperatura da água de resfriamento disponível.

IV.3.2.1.2.4 Análise da sensibilidade quanto à Pressão

Para se analisar a influência da pressão, nas quantidades de CO₂ e H₂S na corrente de gás doce, foi alterada a pressão entre 48 e 98 atm. A Tabela IV.24 contém os valores de pressão, as vazões mássicas e frações molares para o H₂S e CO₂.

Tabela IV.24: Resultados de vazões mássicas e frações molares de H₂S e CO₂ para diferentes pressões

P [atm]	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração Molar H ₂ S
48	32,88	6,43x10 ⁻⁰⁴	27,55	6,96x10 ⁻⁰⁴
58	12,29	2,41x10 ⁻⁰⁴	9,25	2,34x10 ⁻⁰⁴
68	7,89	1,55x10 ⁻⁰⁴	5,65	1,43x10 ⁻⁰⁴
78	6,61	1,30x10 ⁻⁰⁴	4,48	1,13x10 ⁻⁰⁴
98	5,32	1,04x10 ⁻⁰⁴	3,51	8,87x10 ⁻⁰⁵

A Figura IV.19 contém as frações molares em função da pressão.

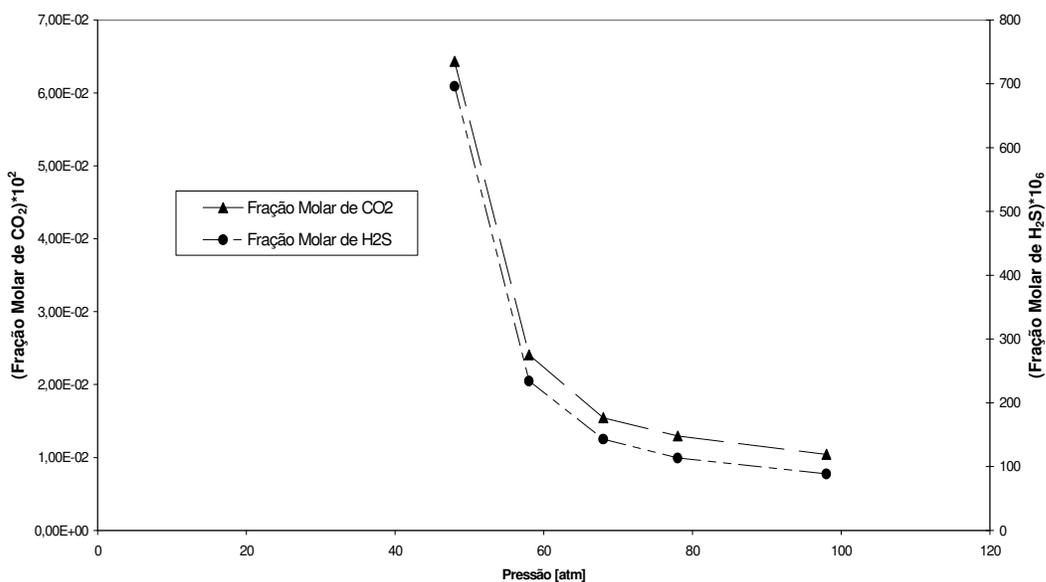


Figura IV.19: Fração molar de H₂S e CO₂ em função da pressão.

Para pressões inferiores a 60 atm, as frações molares de H₂S e CO₂ são fortemente influenciadas pela pressão, ou seja, alterações na pressão resultam em diferenças significativas na quantidade destes gases na corrente de gás doce. Alterações na pressão, em valores acima de 60 atm, praticamente, não alteram as frações molares dos gases CO₂ e H₂S na corrente de gás doce.

Novamente, enquanto foi possível se obter, sem o uso da eficiência, uma fração molar de H₂S bem menor que a fração molar de 4×10^{-6} , considerando a eficiência o menor valor obtido foi de $8,87 \times 10^{-5}$.

IV.3.2.1.2.5 Análise da sensibilidade em relação ao Número de Estágios

O número de estágios considerado nos estudos de sensibilidade anteriores, com o modelo *Amines* e sem o uso de eficiência, foi de 10. Com este número de estágios, não foi possível obter o gás doce com uma fração molar de H₂S inferior a 4×10^{-6} em nenhuma das situações anteriormente avaliadas. Com o objetivo de se obter um gás doce dentro da especificação para o H₂S, foram

realizadas simulações para número de estágios de 10 até 40. A Tabela IV.25 contém os resultados para diferentes números de estágio.

Tabela IV.25: Resultados de vazões mássicas e frações molares de H₂S e CO₂ para diferentes números de estágios

Número de Estágios	CO ₂ [kg/h no gás doce]	Fração molar CO ₂	H ₂ S [kg/h no gás doce]	Fração molar H ₂ S
10	8,06	1,58x10 ⁻⁴	5,75	1,45x10 ⁻⁴
12	2,30	4,51x10 ⁻⁵	0,16	4,28x10 ⁻⁵
16	1,69	3,23x10 ⁻⁶	0,12	3,09x10 ⁻⁶
18	0,04	9,59x10 ⁻⁷	0,03	8,60x10 ⁻⁷
20	0,01	2,96x10 ⁻⁷	0,01	2,60x10 ⁻⁷
40	0,002	3,31x10 ⁻⁸	9,68x10 ⁻⁴	2,45x10 ⁻⁸

Através dos dados da Tabela IV.25, é evidente o efeito do número de estágios nas frações molares dos gases ácidos na corrente de gás doce, diferentemente das simulações que não consideram a eficiência. A Figura IV.20 apresenta estes resultados.

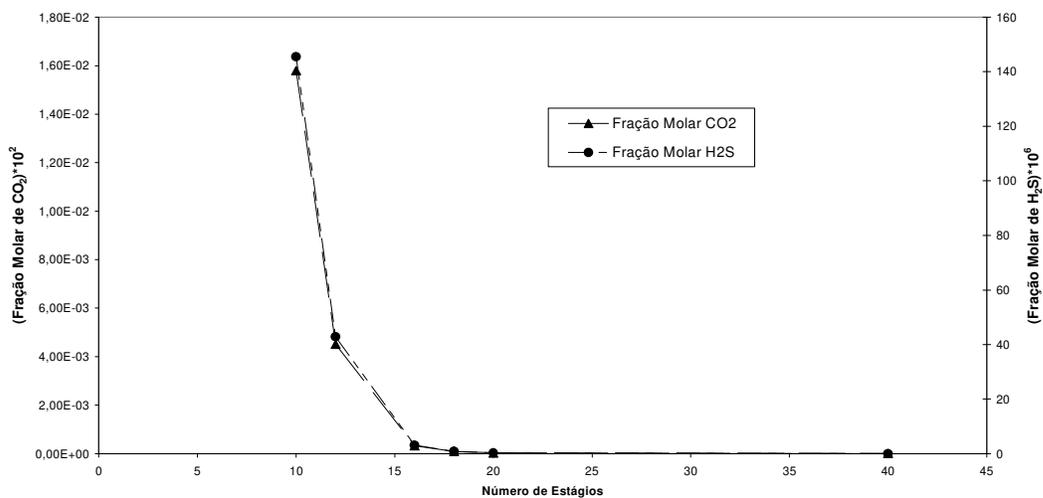


Figura IV.20: Fração molar de H₂S e CO₂ em função do número de estágios.

Através da Figura IV.20, nota-se que, para valores menores que 20 estágios, a fração molar de H_2S e CO_2 é muito sensível às mudanças no número de estágios. Entre 10 e 20, é observada uma forte influência do número de estágios na fração molar de H_2S no gás doce, ou seja, de gás não absorvido.

Após 20 estágios, o aumento no número de estágios não traz melhorias significativas.

A partir de 16 estágios, os valores estão bem menores, inclusive a visualização dos valores não é clara na Figura IV.20. A Figura IV.21 mostra os resultados a partir de 16 estágio.

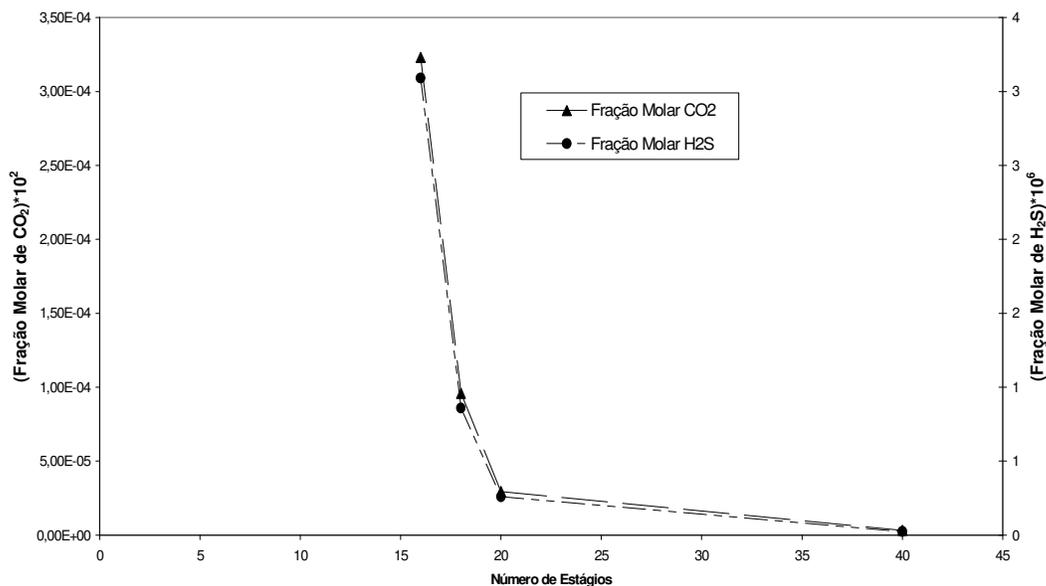


Figura IV.21: Fração molar de H_2S e CO_2 em função do número de estágios.

Na Figura IV.21, fica evidente que entre 16 e 20 estágios ainda ocorre uma queda acentuada nas frações molares de H_2S e CO_2 na corrente de gás doce. Entre 20 e 40 estágios, a variação é, proporcionalmente, bem menor.

IV.3.2.1.2.6 Otimizações a partir da análise de sensibilidade – com eficiência

As variáveis estudadas mostram efeito sobre a fração molar de H₂S e de CO₂ no gás doce. A Tabela IV.26 traz um resumo dos pontos onde foram identificadas alterações bruscas na fração molar de H₂S em função das variáveis avaliadas.

Tabela IV.26: Condições otimizadas para operação

Variável	Sugestão de operação
L/G	2
% de amina	30
Temperatura	35°C
Pressão	68 atm
Número de Estágios	20

Na situação estudada, com 10 estágios, não foi possível obter um gás doce com fração molar de H₂S inferior a 4×10^{-6} , quando foram variadas isoladamente as outras variáveis. Alterando o número de estágios, foi possível obter frações molares de H₂S inferiores a 4×10^{-6} na corrente de gás doce.

De um modo geral, todas as variáveis analisadas possuem um ponto no qual a influência de determinada variável no teor de H₂S é bastante alterada, ou seja, pode-se distinguir dois comportamentos: um, onde o teor de H₂S varia significativamente com qualquer alteração na variável analisada e outro, onde o teor de H₂S é menos sensível a estas variações, região onde é interessante operar a unidade. Deste modo, foi possível definir regiões de operação onde o processo, em termos de absorção, operará de maneira mais estável.

IV.3.2.1.3 Absorvedor usando o Modelo ELECTNRTL com Reações Químicas

Ao se realizar uma simulação com este modelo, foi notada a completa absorção dos hidrocarbonetos, junto com os gases ácidos, na solução de amina, resultado que torna o processo sem sentido, uma vez que o mesmo busca a separação do H₂S e do CO₂ dos hidrocarbonetos. A Tabela IV.27 apresenta os resultados. É importante notar que os componentes que participam das reações de equilíbrio apresentam o balanço material fechado para todos os elementos envolvidos. Ou seja, os componentes são alimentados em sua forma molecular e deixam o absorvedor, na corrente Amina rica, na forma de íons. Assim, não é possível ao se avaliar na linha para o componente CO₂, por exemplo, o fechamento do balanço para este componente, uma vez que, como explicado, o mesmo deixa a coluna, também, em suas diferentes formas iônicas.

Tabela IV.27: Resultados com as variáveis fixadas conforme Tabela IV.12.

	Vazão Mássica [kg/hr]			
	Amina Pobre	Gás ácido	Amina rica	Gás doce
N ₂	0	55,41	0,43	54,97
CO ₂	1,32x10 ⁻⁴	2194,02	632,64	842,05
H ₂ S	2,24x10 ⁻⁴	1061,93	928,91	0,68
CH ₄	0	17241,24	17241,24	3,61x10 ⁻⁷
Etano	0	1461,14	1461,14	5,44x10 ⁻¹⁵
Propano	0	507,05	507,05	1,02x10 ⁻¹⁹
I-Butano	0	186,82	186,82	8,96x10 ⁻²⁸
n-Butano	0	208,48	208,48	3,94x10 ⁻²¹
n-Pentano	0	231,91	231,91	7,86x10 ⁻²³
n-Hexano	0	191,82	191,83	2,50 x10 ⁻²⁸
n-Heptano	0	892,06	892,07	1,41 x10 ⁻²⁸

Vazão Mássica [kg/hr]				
	Amina Pobre	Gás ácido	Amina rica	Gás doce
H ₂ O	30940,75	111,36	30931,01	3,25
DEA	10130,68	0	7003,55	2,60x10 ⁻⁰⁵
DEA ⁺	130,29	0	2246,86	0
H ₃ O ⁺	2,02x10 ⁻⁸	9,90x10 ⁻⁹	9,33x10 ⁻⁷	0
DEACOO ⁻	78,94	0	1531,15	0
HCO ₃ ⁻	4,62	2,60x10 ⁻⁹	421,30	0
HS ⁻	1,44	1,58x10 ⁻⁸	129,87	0
CO ₃ ⁻⁻	17,25	0	0,03	0
S ⁻⁻	2,47x10 ⁻⁴	0	5,62x10 ⁻⁷	0
OH ⁻	0	0	0	0
Total	41304	24343,26	64746,29	900,97

Um outro problema deste modelo é para se obter convergência na simulação. Em diversas situações, onde foram realizadas simulações a partir de 2 estágios, foi necessário se realizar uma simulação com 2 estágios e, em seguida, aumentar o número de estágios de 1 em 1 até o número de estágios desejado, devido à dificuldade em se convergir a simulação.

Diante do exposto e como o modelo *Amines* foi satisfatório no estudo do processo, não foram realizados os estudos de sensibilidade com este modelo.

IV.3.2.2 Regenerador

A Figura IV.22 apresenta as correntes de entrada e saída do regenerador, bem como valores de uma simulação, a título de ilustração.

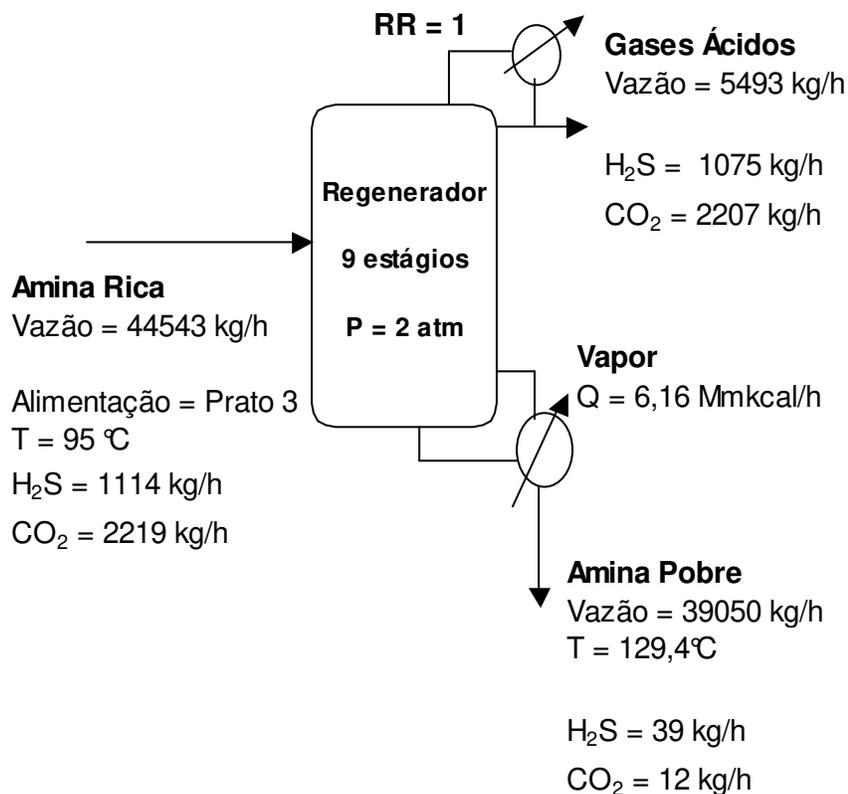


Figura IV.22: Esquema do regenerador do processo de adoçamento

Nas simulações para o regenerador, utilizou-se a metodologia de estágios em equilíbrio. Também foi considerada a presença do refeedor e do condensador, o que traz a necessidade de se especificar dois parâmetros para o regenerador. Os parâmetros especificados estão na Tabela IV.28.

Tabela IV.28: Dados para o regenerador

Parâmetro	Valor/Condição
Carga Térmica no Condensador	-3 MMkcal/h
Razão de Refluxo (RR)	1

As variáveis avaliadas no estudo do regenerador estão na Tabela IV.29. Esta tabela apresenta, também, as faixas estudadas e os valores nos quais

as mesmas foram fixadas, por exemplo, quando se avaliou o prato de alimentação, a temperatura de alimentação foi de 95°C, o número de estágios de 9 e a RR de 1. Estes valores fixos consistem nos valores médios da faixa estudada por Talavera (2002).

Tabela IV.29: Variáveis e faixas avaliadas no estudo para o regenerador

Parâmetro	Faixa Avaliada	Valor fixado
Prato de Alimentação	2 a 8	3
Temperatura de alimentação (°C)	75 a 115	95
RR	1 a 5	1
Número de Estágios	6 a 20	9

Nota: quando se avaliou a Razão de Refluxo, foi fixada a retirada da coluna, ou seja o D. O critério utilizado foi de avaliar a razão de refluxo mantendo constante a produção, ou a vazão de retirada de topo do regenerador. Por exemplo, para um RR de 1, o valor da retirada de topo, o D, foi de 5493 kg/h; assim, quando se alterou o RR, este valor foi especificado na coluna.

A Tabela IV.30 apresenta outros dados definidos para o regenerador.

Tabela IV.30: Outros dados definidos para o regenerador

Parâmetro	Valor/Condição
Pressão no Condensador	2 atm
Pressão no Estágio 2	2,2 atm
Perda de Carga na coluna	0,3 kgf/cm ²
Tipo de Cálculo	Equilíbrio
Tipo de Refervedor	Kettle

Os dados da corrente de alimentação estão na Tabela IV.31. Foram utilizados os dados da corrente de fundo do absorvedor da simulação com o modelo *Amines*.

Tabela IV.31: Propriedades e composição da corrente de alimentação do regenerador

Propriedades	Valores
Vazão	44543 kg/h
Pressão	6 kgf/cm ²
Temperatura	95 °C
Componente	Fração Molar
N ₂	5,3x10 ⁻¹⁰
CO ₂	0,023
H ₂ S	0,017
CH ₄	1,4x10 ⁻⁷
Etano	6,0x10 ⁻¹⁰
Propano	2,1x10 ⁻¹²
n-butano	5,8x10 ⁻¹³
Pentano	7,6x10 ⁻¹⁴
Hexano	3,1x10 ⁻¹⁴
Heptano	1,6x10 ⁻¹⁴
H ₂ O	0,9
DEA	0,05

IV.3.2.2.1 Regenerador com o Modelo *Amines* – com e sem eficiência

Não há valores definidos, ou especificados, para os componentes na corrente de Amina pobre que sai do regenerador. Assim, as análises serão realizadas em termos de vazões mássicas dos componentes, de modo a melhorar a sensibilidade da análise quanto à qualidade na remoção dos componentes ácidos, H₂S e CO₂, na solução de aminas e, também, da perda de água no regenerador. A seguir, são mostrados os resultados para as simulações com e sem o uso da eficiência. Diferentemente dos resultados para o absorvedor, onde o uso da eficiência trouxe resultados bastante diferentes, para o regenerador isto não foi observado, de modo que os resultados serão apresentados conjuntamente.

IV.3.2.2.1.1 Análise de sensibilidade do Prato de Alimentação

Os resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor, sem e com eficiência, estão nas Tabelas IV.32 e IV.33, respectivamente.

Tabela IV.32: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes pratos de alimentação, sem o uso de eficiência

Prato	H ₂ O [kg/h no gás ácido]	CO ₂ [kg/h na amina pobre]	H ₂ S [kg/h na amina pobre]	Calor no refervedor [MMkcal/h]
2	2178	5,62	27,48	6,15
3	2192	6,62	28,90	6,15
4	2197	8,48	31,81	6,16
6	2220	17,88	42,85	6,16
8	2338	76,71	90,74	6,16

Tabela IV.33: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refeedor para diferentes pratos de alimentação, utilizando eficiência segundo Barros e Wolf (Barros, 1997)

Prato	H ₂ O [kg/h no gás ácido]	CO ₂ [kg/h na amina pobre]	H ₂ S [kg/h na amina pobre]	Calor no Refeedor [MMkcal/h]
2	2193	9,88	36,73	6,15
3	2210	11,68	39,48	6,16
4	2217	14,41	43,29	6,16
6	2247	27,22	57,75	6,16
8	2364	88,67	103,85	6,16

As vazões de CO₂ e H₂S estão na mesma ordem de grandeza, seja para as simulações com ou sem eficiência. Comparando as simulações com e sem eficiência, para a alimentação nos primeiros pratos, os valores do CO₂ sofreram uma alteração maior do que os valores para o H₂S. Para o gás carbônico, nota-se um aumento na vazão mássica na corrente de fundo (corrente Amina pobre) nos pratos 2 e 3, da ordem de 76%, enquanto para o H₂S este aumento foi da ordem de 35%.

Quanto mais acima a alimentação, melhores são os resultados para a perda de água do sistema e, também, para a regeneração da amina, a qual é expressa pela quantidade de CO₂ e H₂S na corrente de fundo (Amina Pobre). Ou seja, a alimentação deve ser realizada o mais próximo do topo possível, o que indica que este equipamento opera como um *stripper*. A Figura IV.23 apresenta os resultados obtidos com eficiência.

A perda de água é bastante expressiva, da ordem de 7,5% da vazão total, nas condições aqui avaliadas.

Ao se alimentar o regenerador em diferentes pratos, não foi possível identificar alterações na carga térmica do refeedor.

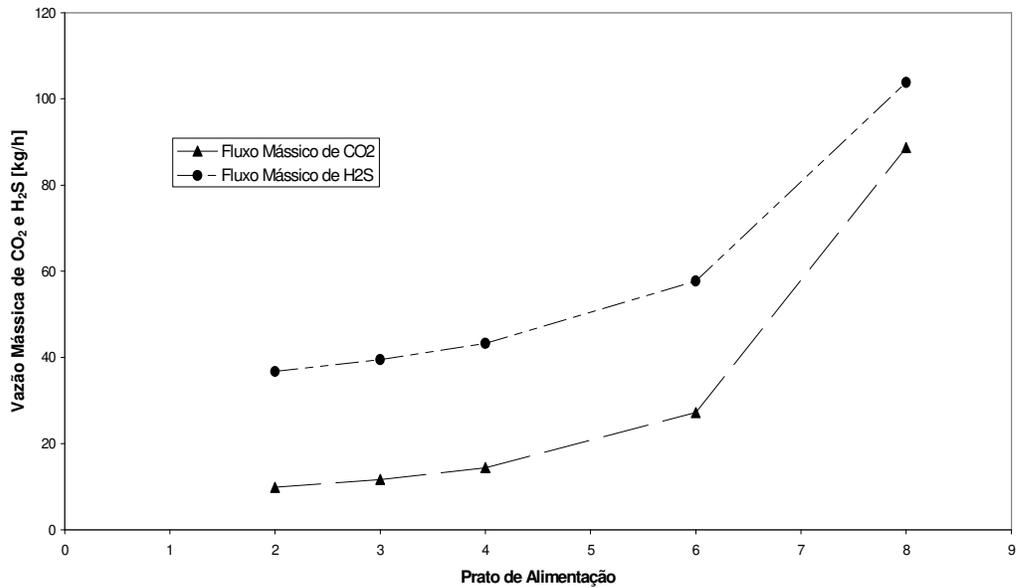


Figura IV.23: Resultados para vazões mássicas de CO₂ e H₂S, com eficiência, na corrente de fundo do regenerador (corrente Amina pobre).

A análise da Figura IV.23 indica que a posição da alimentação, em estágios mais próximos ao fundo da coluna, principalmente a partir do sexto prato, acarreta em aumentos mais significativos da quantidade de gases ácidos na corrente Amina Pobre, ou corrente de fundo do regenerador.

IV.3.2.2.1.2 Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação

Para analisar a influência da temperatura de alimentação, realizaram-se simulações em temperatura abaixo e acima daquela obtida para a corrente de fundo do absorvedor, corrente Amina Rica. Os resultados para vazões mássicas e carga térmica no refeedor, sem e com eficiência, estão nas Tabelas IV.34 e IV.35, respectivamente.

Tabela IV.34: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes temperaturas na corrente de alimentação do regenerador, sem o uso de eficiência

Temperatura (°C)	H ₂ O [kg/h no gás ácido]	CO ₂ [kg/h na amina pobre]	H ₂ S [kg/h na amina pobre]	Calor no Refervedor [MMkcal/h]
75	2189	5,69	27,16	6,96
85	2191	6,09	27,91	6,58
95	2192	6,62	28,90	6,15
105	2195	7,44	30,72	5,68
115	2199	8,52	32,89	5,14

Tabela IV.35: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes temperaturas na corrente de alimentação do regenerador, utilizando eficiência segundo a correlação de Barros e Wolf (Barros, 1997)

Temperatura (°C)	H ₂ O [kg/h no gás ácido]	CO ₂ [kg/h na amina pobre]	H ₂ S [kg/h na amina pobre]	Calor no Refervedor [MMkcal/h]
75	2205	9,84	36,70	6,96
85	2207	10,65	37,84	6,58
95	2210	11,61	39,25	6,16
105	2213	12,84	40,97	5,68
115	2218	14,66	43,47	5,14

A Figura IV.24 mostra os resultados da Tabela IV.35, para as quantidades dos gases H₂S e CO₂; resultados com eficiência.

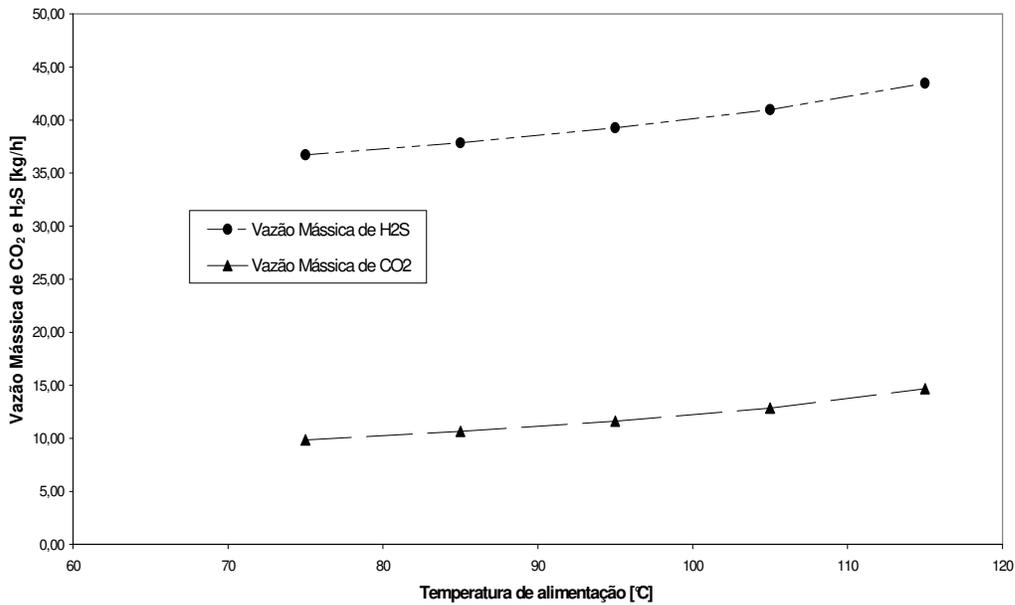


Figura IV.24: Resultados para as vazões mássicas de H₂S e CO₂, com uso de eficiência, para diferentes temperaturas de alimentação da corrente Amina Rica.

A Figura IV.25 mostra os resultados da Tabela IV.35, para o calor no refeedor; resultados com eficiência.

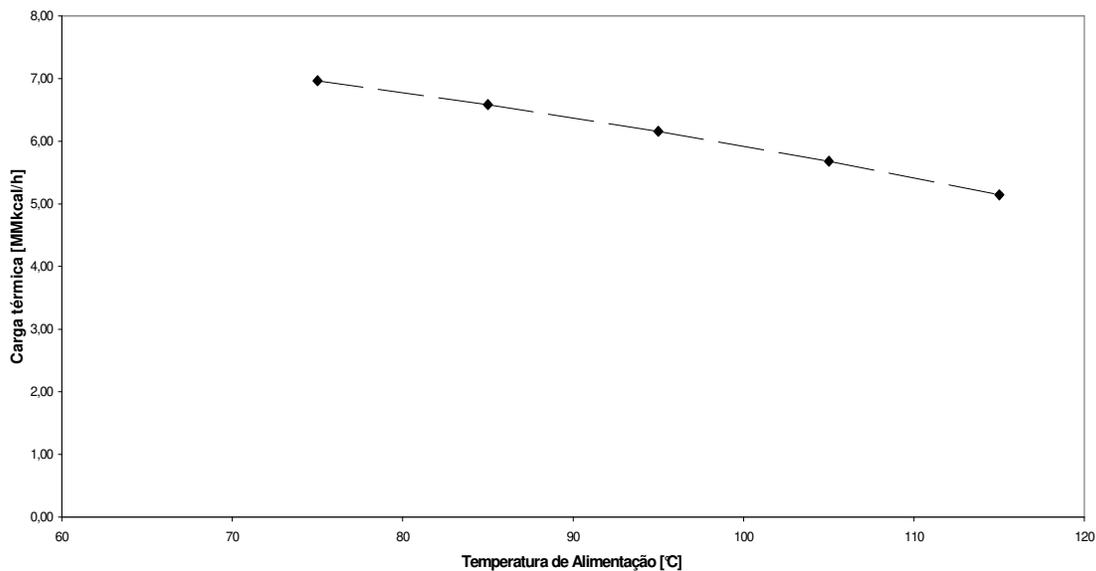


Figura IV.25: Resultados para carga térmica no refeedor, com uso de eficiência, para diferentes temperaturas de alimentação da corrente Amina Rica.

Os dados mostram que a temperatura de alimentação altera pouco a quantidade de gases na corrente de Amina pobre, enquanto que, como esperado, devido ao balanço energético, reduz a carga térmica no refervedor.

IV.3.2.2.1.2 Análise de sensibilidade do RR

Os resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor, sem e com eficiência, estão nas Tabelas IV.36 e IV.37, respectivamente.

Tabela IV.36: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes razões de refluxo (RR), sem o uso de eficiência

RR	H ₂ O [kg/h no gás ácido]	CO ₂ [kg/h na amina pobre]	H ₂ S [kg/h na amina pobre]	Calor no refervedor [MMkcal/h]
1	2202	6,67	29,14	6,17
2	2192	3,94	22,20	9,16
3	2187	2,64	18,57	12,16
5	2182	1,40	14,42	18,16

Tabela IV.37: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes RR, utilizando eficiência segundo Barros e Wolf (Barros, 1997).

RR	H ₂ O [kg/h no gás ácido]	CO ₂ [kg/h na amina pobre]	H ₂ S [kg/h na amina pobre]	Carga térmica no refervedor [MMkcal/h]
1	2218	11,92	39,76	6,17
2	2204	7,33	29,97	9,16
3	2196	5,06	24,83	12,16
5	2189	3,03	19,70	18,15

A análise para diferentes RR, com e sem eficiência, mostram que a quantidade de CO₂ apresenta uma maior alteração, quando se utiliza a eficiência, do que o H₂S.

Como era esperado, o aumento da razão de refluxo reduz a quantidade de gases ácidos na corrente de fundo, ou seja, na corrente Amina pobre, melhorando a regeneração. Por outro lado, este aumento na razão de refluxo é acompanhado de um aumento da carga térmica necessária.

A Figura IV.265 ilustra a variação das vazões mássicas de H₂S e CO₂ na corrente amina pobre em função da RR. Os resultados são com o uso da eficiência.

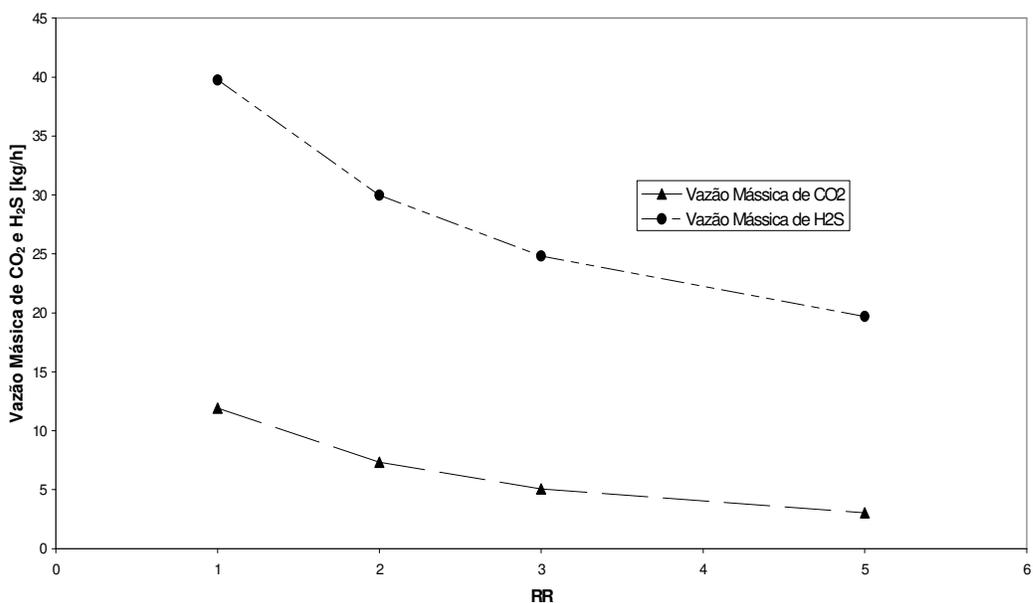


Figura IV.26: Resultados para as vazões mássicas de H₂S e CO₂, com uso de eficiência, para diferentes razões de refluxo (RR).

O aumento da razão de refluxo, mantendo a retirada de produto, ocorre se houver um aumento na vazão total de gás para o topo do regenerador; logo, o aumento na razão de refluxo acarretou num aumento da carga térmica do refeedor. A Figura IV.27 contém os valores da Tabela IV.37.

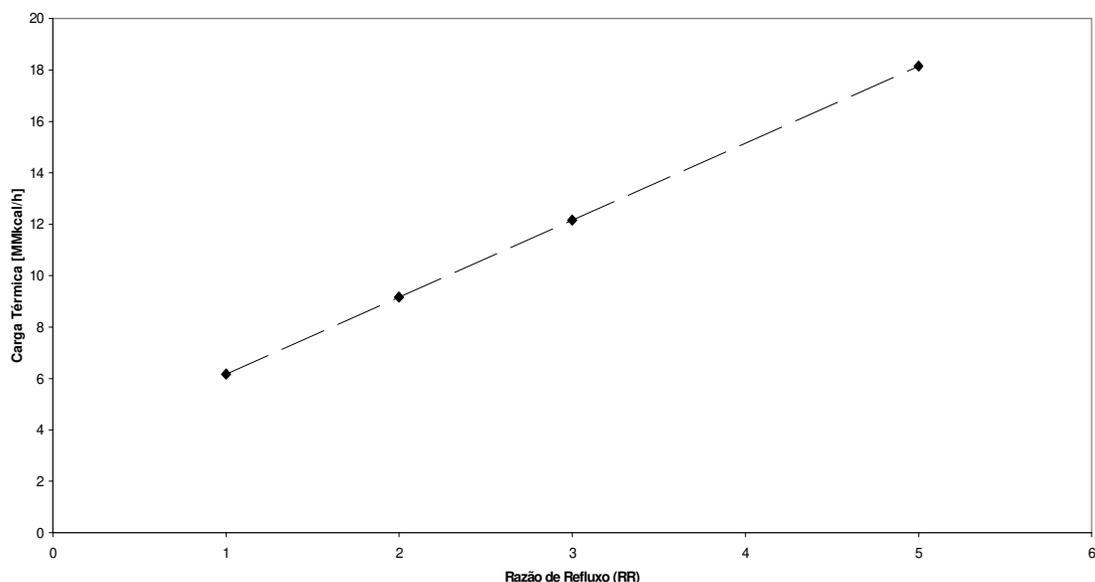


Figura IV.27: Resultados para carga térmica no refeedor, com uso de eficiência, para diferentes razões de refluxo (RR).

O custo do gás combustível é da ordem de 6,5 US\$/MMBtu (ou 25,8 US\$/MMkcal), conforme ilustra a Figura II.2. Assim, ao se aumentar a RR de 1 para 5 e manter os níveis de produção de gás aqui trabalhados, ou seja 21.000 kg/h, ocorre um incremento menor que R\$ 0,02 por kilograma de gás tratado. Considerando que este custo é para uma empresa que adquire o gás natural, pode-se inferir que o custo para uma refinaria ou unidade produtora de gás natural é menor.

IV.3.2.2.1.3 Análise de sensibilidade para o número de estágios

Os resultados obtidos, quando se alterou o número de estágios, estão apresentados nas Tabelas IV.38 e IV.39, para as simulações sem e com eficiência, respectivamente.

Tabela IV.38: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes número de estágios, sem o uso de eficiência

Nº de Estágios	H₂O [kg/h no gás ácido]	CO₂ [kg/h na amina pobre]	H₂S [kg/h na amina pobre]	Calor no refervedor [MMkcal/h]
6,0	2250	18,75	42,60	6,16
9,0	2210	6,67	29,11	6,16
12,0	2198	3,94	25,53	6,15
15,0	2192	2,88	24,05	6,15
20,0	2187	2,13	23,01	6,15

Tabela IV.39: Resultados para vazões mássicas e carga térmica no refervedor para diferentes número de estágios, utilizando eficiência segundo Barros e Wolf (Barros, 1997)

Nº de Estágios	H₂O [kg/h no gás ácido]	CO₂ [kg/h na amina pobre]	H₂S [kg/h na amina pobre]	Calor no refervedor [MMkcal/h]
6,0	2250	28,76	58,40	6,16
9,0	2210	11,66	39,29	6,16
12,0	2198	7,13	33,06	6,16
15,0	2192	5,10	29,57	6,16
20,0	2187	3,59	27,06	6,16

A Figura IV.28 ilustra os resultados, para as vazões mássicas de H₂S e CO₂ da Tabela IV.39.

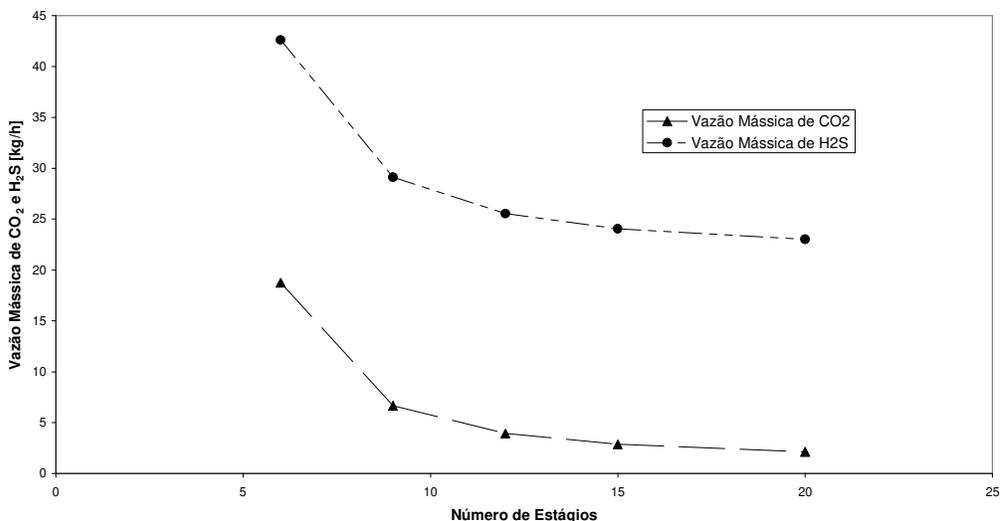


Figura IV.28: Resultados para vazões mássicas de H₂S e CO₂, com uso de eficiência, para diferentes número de estágios.

Ao se aumentar o número de estágios, nota-se que ocorre uma melhora na regeneração da amina, ou seja, as quantidades de CO₂ e H₂S na corrente de fundo são reduzidas.

Para um número de estágios inferior a 10, a influência do número de estágios é mais forte. A partir de 15 estágios, as vazões dos gases CO₂ e H₂S na corrente de amina pobre ficam, praticamente, constantes.

IV.3.2.2.1.4 Otimizações a partir da análise de sensibilidade – com eficiência

As variáveis estudadas mostram efeito sobre as quantidades de H₂S e CO₂ na Amina pobre, ou seja, alteram a qualidade da regeneração. A quantidade de água perdida durante a regeneração foi pouco alterada e a carga térmica no refeedor apresentou variações mais significativas apenas quando se variou a razão de refluxo.

A partir dos resultados das análises de sensibilidade, a sugestão de operação, ou as condições consideradas otimizadas, são apresentadas na Tabela IV.40.

Tabela IV.40: Condições otimizadas para operação

Variável	Sugestão de operação
Prato de Alimentação	2
Temperatura de alimentação (°C)	115
Razão de Refluxo	3
Número de Estágios	15

As diferenças entre os resultados para alimentações no prato 2 ou 4 são pequenas, porém, há uma tendência de se favorecer a regeneração quando se realiza a alimentação nos primeiros pratos, o que indica que o regenerador opera como um *stripper*.

A temperatura de alimentação altera pouco as quantidades de gases H₂S e CO₂ na corrente Amina Pobre, ou seja, gases não separados da solução absorvedora, porém, favorecem a economia de energia à medida que se reduz a demanda por carga térmica no refeedor. Como a corrente de alimentação passa através de um trocador de calor para remover o calor da corrente de fundo do regenerador, corrente Amina pobre, é importante dimensionar este trocador de modo a maximizar a troca de calor entre estas correntes.

A razão de refluxo melhora a qualidade da regeneração, ou seja, reduz a quantidade de gases ácidos na corrente de fundo do regenerador, todavia ocorre um incremento no calor do refeedor. Devido ao custo para se fornecer este aumento de calor, recomenda-se operar numa faixa de razão de refluxo de 5, pois, além deste valor, as quantidades de gases removidas se alteram pouco.

Quanto ao número de estágios na análise da Figura IV.27, nota-se que a partir de 15 estágios, as quantidades de H₂S e de CO₂ na corrente Amina pobre, fundo do regenerador, não mudam muito, enquanto que para um número de estágios inferior, o aumento na quantidade de gás não removido é bastante sensível às alterações no número de estágios. Assim, a sugestão é dimensionar uma coluna, para as condições aqui avaliadas com 15 estágios.

IV.3.2.3 Simulação com reciclo

A simulação com reciclo foi realizada para se ter idéia do processo completo de adoçamento, onde se recicla a amina para reutilizá-la no absorvedor. Com isso, pode-se, também, avaliar o quanto as correntes, com a unidade em reciclo, diferem ou não, dos valores obtidos quando se trabalha com os equipamentos individualmente.

A Figura IV.29 traz o esquema para o processo com reciclo. O esquema apresentado foi obtido a partir da tela do simulador ASPEN PLUS®.

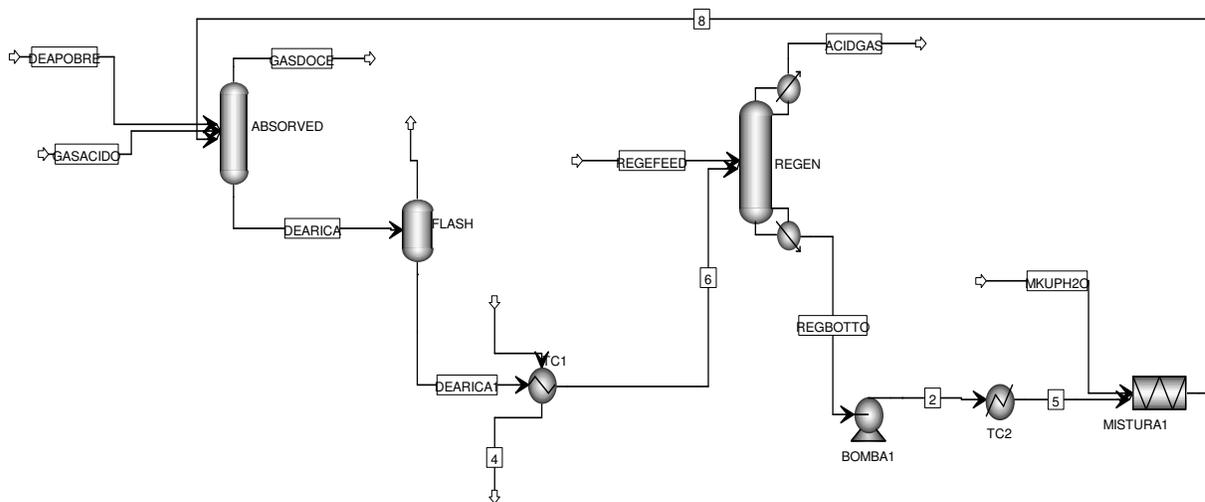


Figura IV.29: Esquema do processo de adoçamento com reciclo.

A corrente de alimentação identificada com DEAPOBRE foi anulada na simulação com reciclo, porém a mesma aparece na Figura IV.29, pois para se realizar a simulação com reciclo, se iniciou com uma simulação aberta e, depois, foi realizado o reciclo, que neste caso trata-se do retorno da corrente de fundo do regenerador (REGEN da Figura IV.29) para o absorvedor (ABSORBED da Figura IV.28).

O gás ácido (GASACIDO) é alimentado ao absorvedor. No topo do absorvedor, tem-se a corrente de gás doce (GASDOCE) e, no fundo, a corrente

Amina rica (DEARICA). A corrente de fundo sai do absorvedor e segue para um vaso *flash*, onde os orgânicos mais leves são separados da corrente, saindo pelo topo. A corrente de fundo do vaso *flash* passa através de um trocador (TC1) para alimentar o regenerador (REGEN). A corrente de topo do regenerador (ACIDGAS) consiste nos gases ácidos e a água arrastada no processo e o fundo (REGBOTTO) é bombeado e resfriado para voltar para o absorvedor. A corrente de fundo, ainda, recebe a quantidade de água que foi perdida no topo. No fluxograma da Figura IV.29, esta corrente final é denominada como número 8.

A simulação do processo com reciclo foi realizada com o uso do modelo *Amines*.

A simulação com reciclo foi realizada com o uso da eficiência, para o absorvedor e para o regenerador. As condições utilizadas foram aquelas definidas como otimizadas.

O parâmetro de interesse são as quantidades de gases CO₂ e H₂S na corrente de gás doce. A Tabela IV.41 apresenta os resultados.

Tabela IV.41: Resultados e valores desejados para as frações molares de H₂S e CO₂

Gás	Fração Molar no gás doce	Fração Molar desejada (Especificação)
H ₂ S	2×10^{-7}	$4,0 \times 10^{-6}$
CO ₂	$9,7 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-2}$

Nota-se que o gás doce está com quantidades de H₂S e CO₂ abaixo dos valores requeridos. Assim, é possível comprovar com a simulação com reciclo, que a operação de ambos equipamentos dentro das condições definidas como otimizadas produz um gás doce com os parâmetros de qualidade desejados.

IV.3.2.4 Conclusões sobre as simulações do Processo de Adoçamento

O modelo ELECTNRTL com o uso das equações de equilíbrio é de difícil convergência. Além disso, o uso deste modelo fez com que todos os hidrocarbonetos fossem absorvidos. Como o simulador dispõe de outro modelo, o *Amines*, que também é capaz de representar o sistema, a recomendação é o uso deste modelo.

Para o modelo *Amines*, foi possível avaliar o impacto da razão L/G, da porcentagem de aminas, da temperatura, da pressão e do número de estágios.

Analisando-se os resultados com o modelo *Amines*, nota-se que a redução da temperatura e o aumento da pressão, do número de estágios e da porcentagem de aminas favorecem a absorção. Todavia, sem o uso da eficiência, independentemente dos valores estudados, a absorção foi extremamente elevada e a quantidade dos gases CO₂ e H₂S sempre ficou muito abaixo dos valores desejados.

O uso do conceito de eficiência desenvolvido por Barros (1997) se mostrou adequado e seu uso em conjunto com o modelo *Amines* se mostra uma alternativa interessante para o estudo do processo de adoçamento com o uso das aminas, no caso a DEA.

No caso do regenerador, não houve as mesmas dificuldades de convergência com o modelo ELECTNRTL, porém não foram realizados estudos mais aprofundados com este modelo, uma vez que o mesmo se mostrou inadequado para simular o absorvedor.

Foram alterados o prato de alimentação, a temperatura de alimentação, a razão de refluxo e a carga térmica no refeedor e analisadas a quantidade de água perdida no topo do regenerador com os gases ácidos, a carga térmica no refeedor e as quantidades de CO₂ e H₂S não regenerados, ou que permaneceram na solução de amina.

O uso de eficiência no regenerador reduziu a regeneração para os gases ácidos, todavia, o impacto não foi tão evidente como no caso do absorvedor. A alimentação nos primeiros pratos e o aumento da RR e do calor no refeedor

melhoram a regeneração, sendo que o aumento na RR é a variável de maior impacto.

IV.4 Processo de Desidratação

IV.4.1 Introdução

Para comparar os dados de literatura com os dados do simulador foram utilizados os dados de equilíbrio entre o metano e a água. Depois de avaliado o melhor modelo que representa os dados de equilíbrio entre o metano e a água, realizaram-se simulações para o absorvedor e para o regenerador, separadamente, variando algumas variáveis do processo, para se definir a melhor região de operação.

IV.4.2 Comparação dos dados das simulações e dados de literaturas

A Figura IV.30 apresenta os resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio.

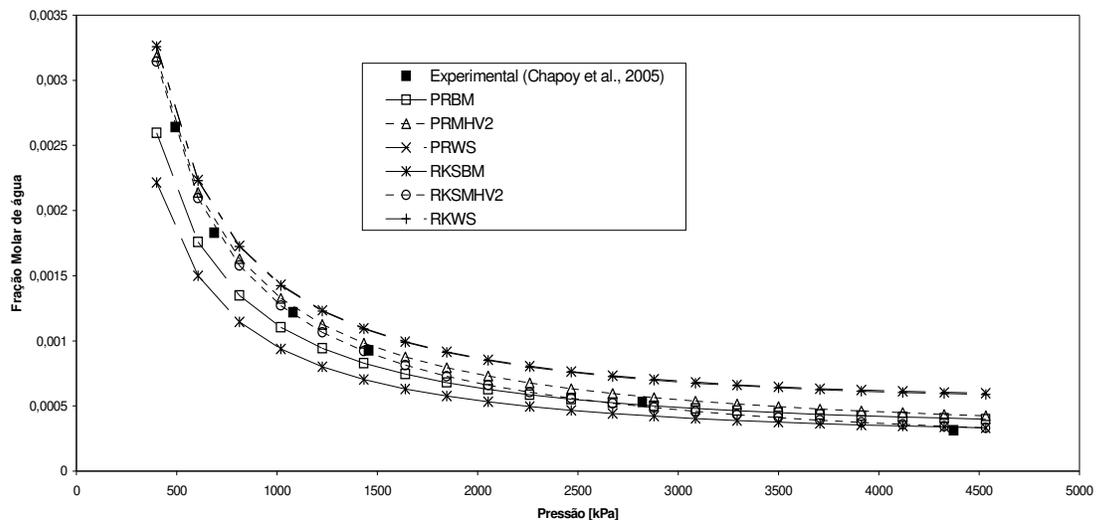


Figura IV.30: Resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=9,85^{\circ}\text{C}$ e pressões entre 500 e 4500 kPa.

Para a temperatura de 9,85°C e a faixa de pressão de 500 a 4500 kPa, a Figura IV.30 mostra que os modelos de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong apresentam, praticamente, os mesmos resultados, desde que utilizados com as mesmas regras de misturas, exceto para o caso da regra de Boston e Mathias, onde o modelo de Peng-Robinson traz valores de água maiores que o modelo Soave-Redlich-Kwong, para uma mesma pressão.

Quando se utiliza a regra de mistura de Huron Vidal modificada (MHV2), para ambas equações de estado, obtêm-se valores bastante próximos dos experimentais. A Figura IV.31 apresenta os resultados apenas para os modelos com a regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem.

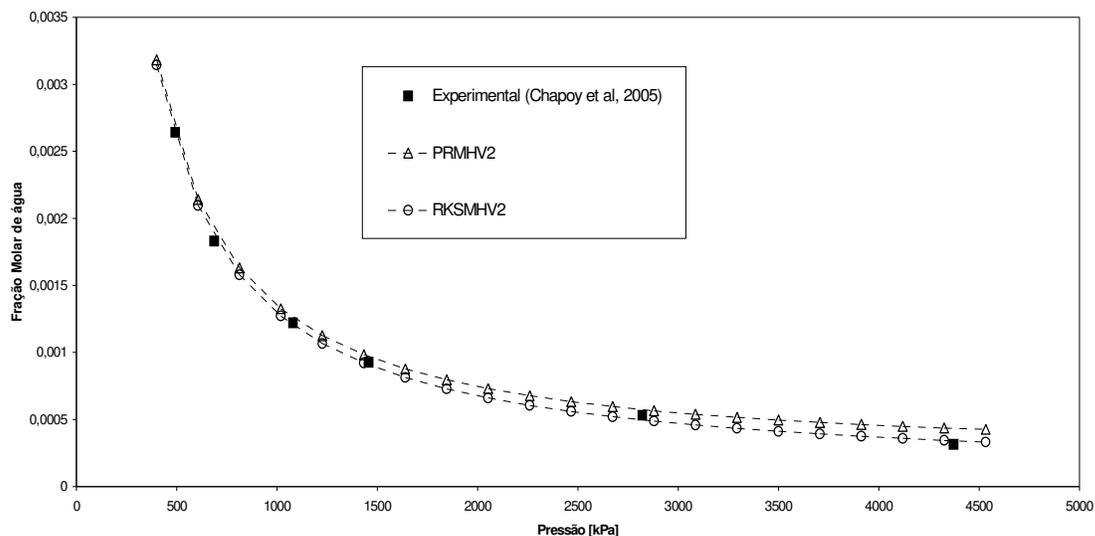


Figura IV.31: Resultados para os modelos de PR e SRK com regra de mistura de Huron-Vidal modificado de segunda ordem com os dados experimentais de equilíbrio, $T=9,85^{\circ}\text{C}$ e pressões entre 500 e 4500 kPa.

A Figura IV.32 apresenta valores na temperatura de 9,93°C, muito próxima da temperatura dos dados da Figura IV.29, 9,85°C, porém com pontos numa faixa de pressão superior, acima de 6000 kPa.

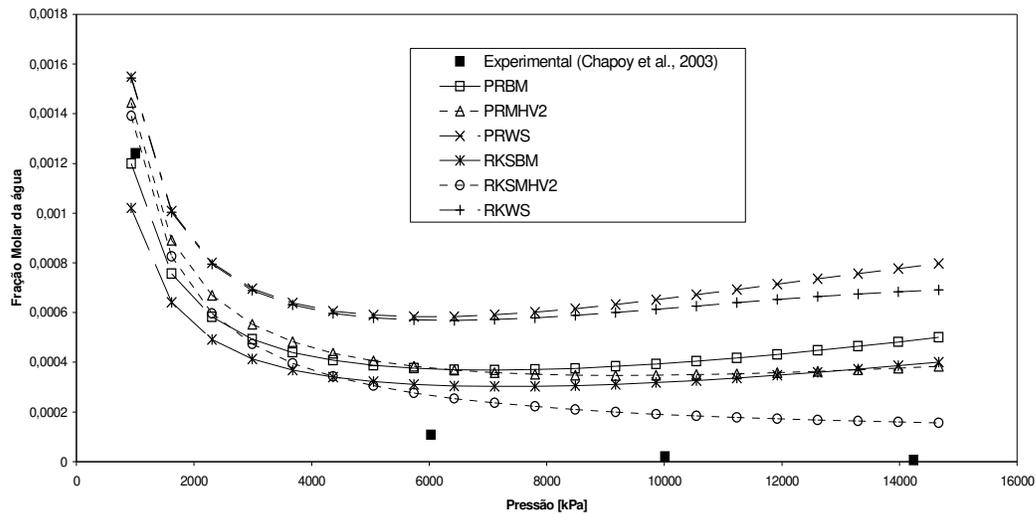


Figura IV.32: Resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=9,93^{\circ}\text{C}$ e pressões entre 1000 e 15000 kPa.

Para os dados entre 1000 e 14240 kPa, tem-se um afastamento significativo entre a curva dos pontos experimentais e as curvas dos modelos. O modelo que mais se aproxima é RKS com o uso da regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem.

A Figura IV.33 apresenta os resultados para a faixa de pressão próxima à de operação do absorvedor e temperatura de $24,35^{\circ}\text{C}$.

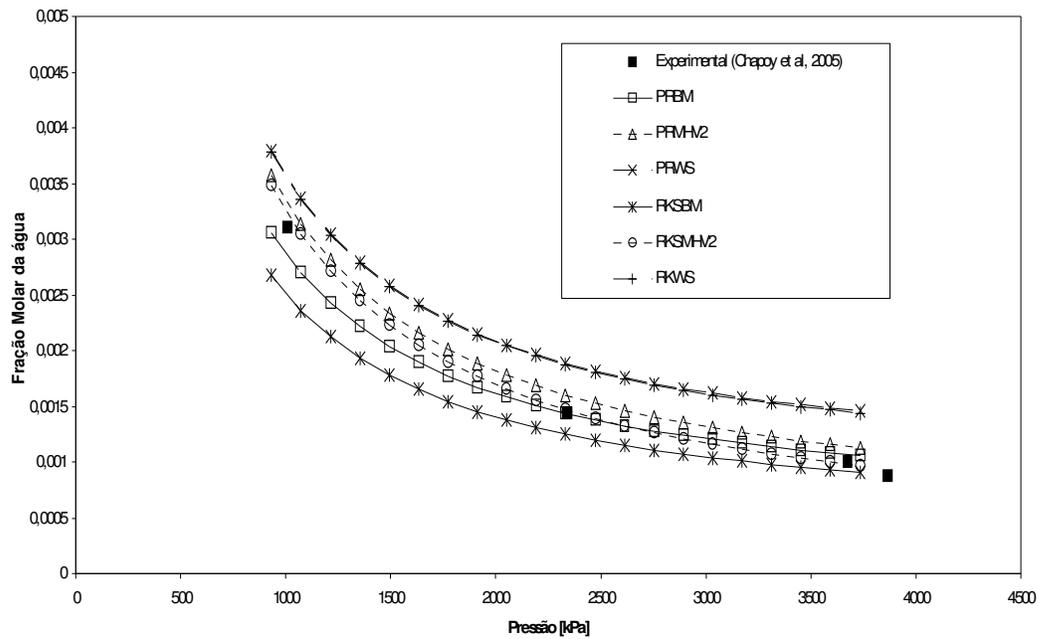


Figura IV.33: Resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=24,35^{\circ}\text{C}$ e pressões entre 900 e 4000 kPa.

Nestas pressões e temperatura, novamente quando se utiliza a regra de Huron Vidal modificada, os resultados com ambos os modelos são mais próximos dos dados experimentais. A Figura IV.34 traz os resultados apenas para os modelos com a regra de mistura de Huron-Vidal modificado de segunda ordem.

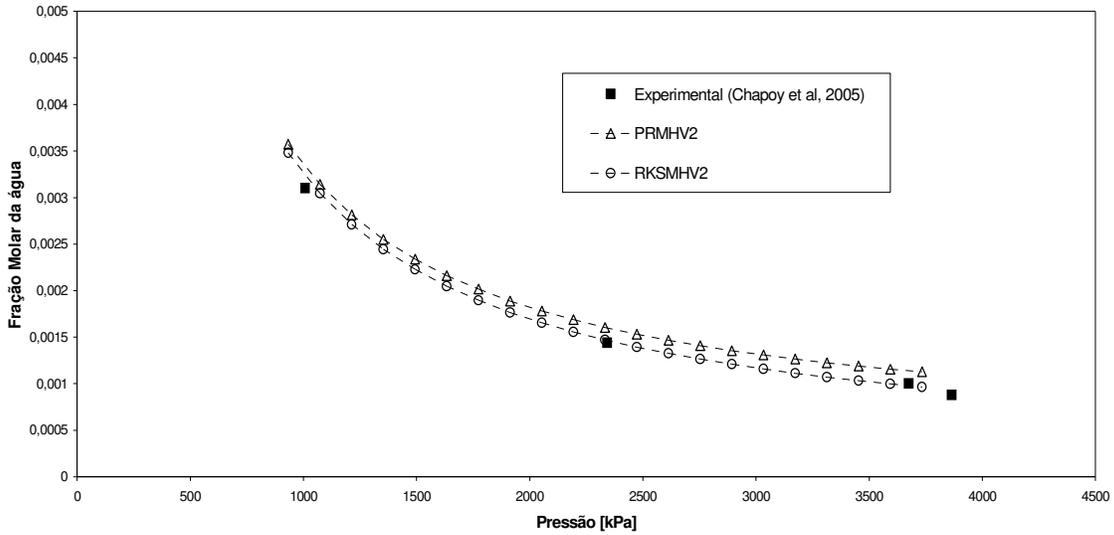


Figura IV.34: Resultados para os modelos de PRMHV2 e RKSMHV2, os dados experimentais de equilíbrio, $T=24,35^{\circ}\text{C}$ e pressões entre 900 e 4000 kPa.

A Figura IV.35 apresenta os dados para pressões até 40000 kPa na temperatura de $24,96^{\circ}\text{C}$.

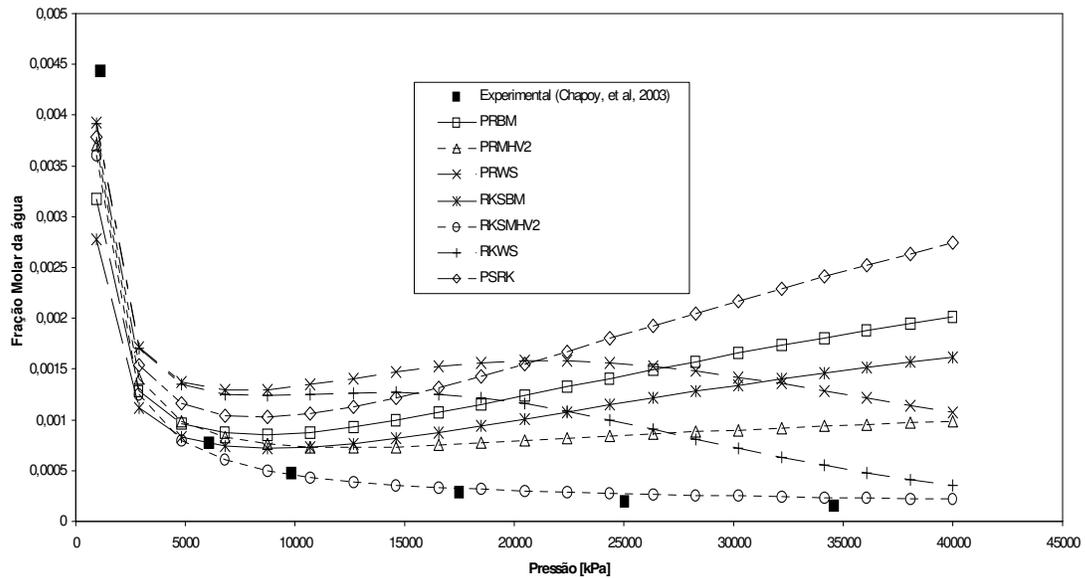


Figura IV.35: Resultados para os diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=24,96^{\circ}\text{C}$ e pressões até 40000 kPa.

Novamente, o modelo de SRK com o uso da regra de mistura de Huron Vidal modificada mostra um desempenho melhor quando comparado com os demais modelos, principalmente para altas pressões. A Figura IV.36 apresenta os dados apenas para os modelos com a regra de Huron-Vidal modificada.

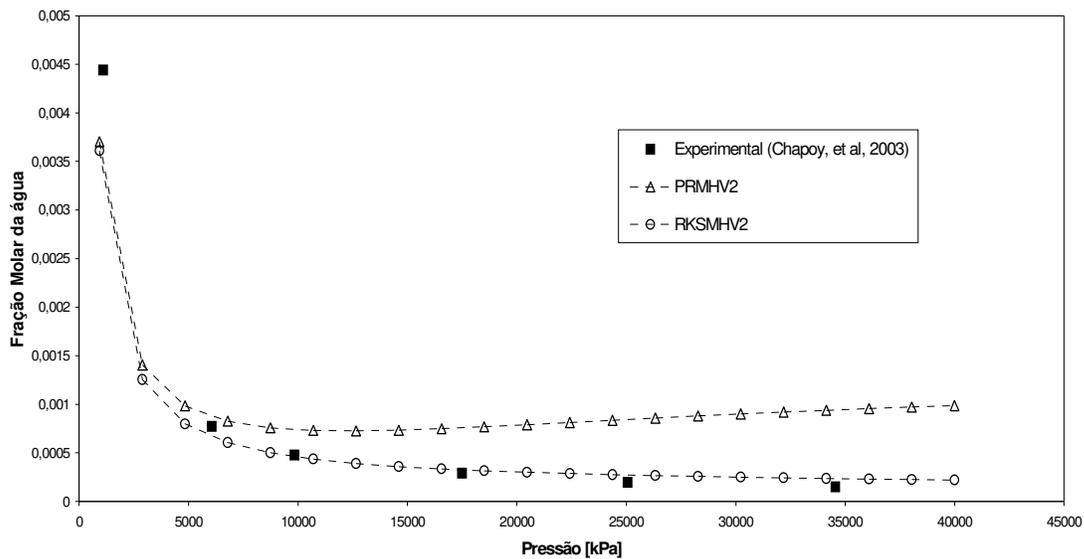


Figura IV.36: Resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=24,96^{\circ}\text{C}$ e pressões até 40000 kPa.

Na Figura IV.36, que apresenta apenas os valores para os modelos com a regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem, nota-se mais claramente que o modelo de SRK (RKSMHV2) se aproxima mais dos dados experimentais do que o modelo de PR (PRMHV2).

A Figura IV.37 mostra valores para temperatura de $34,96^{\circ}\text{C}$ e pressões até 40000 kPa.

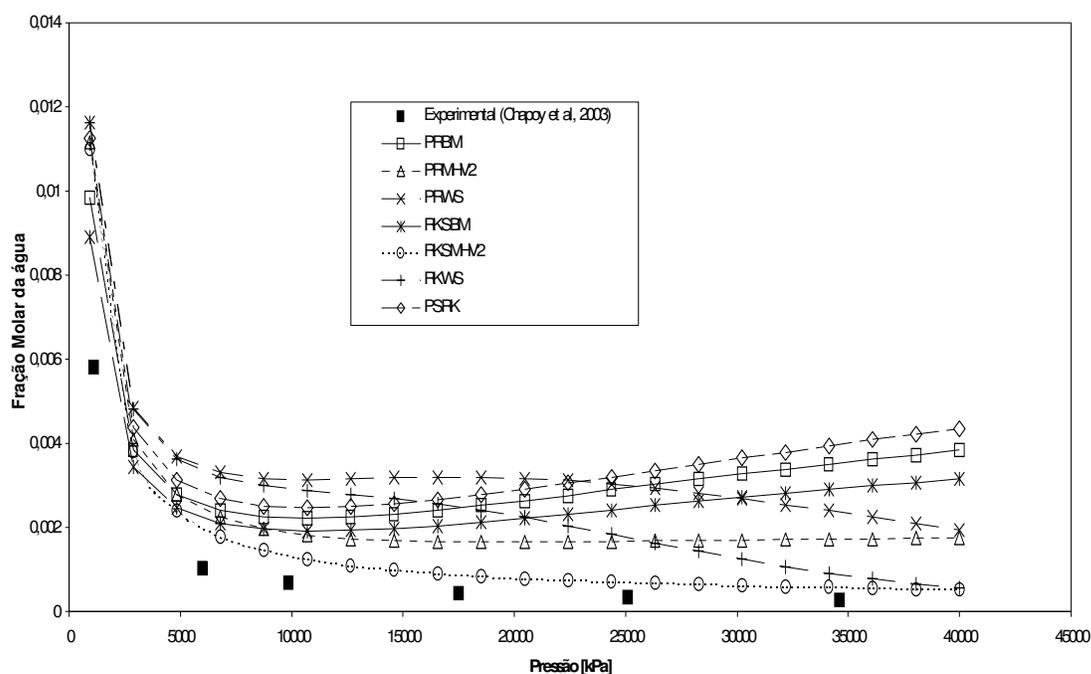


Figura IV.37: Resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=34,96^{\circ}\text{C}$ e pressões até 40000 kPa.

Para a temperatura de $34,96^{\circ}\text{C}$, tem-se, novamente, um melhor desempenho do modelo de SRK com a regra de mistura de Huron Vidal. Os perfis apresentados pelos diferentes modelos foram similares àqueles obtidos na temperatura de $24,96^{\circ}\text{C}$.

A Figura IV.38 mostra os resultados para a temperatura de $44,97^{\circ}\text{C}$ e pressões até 40000 kPa.

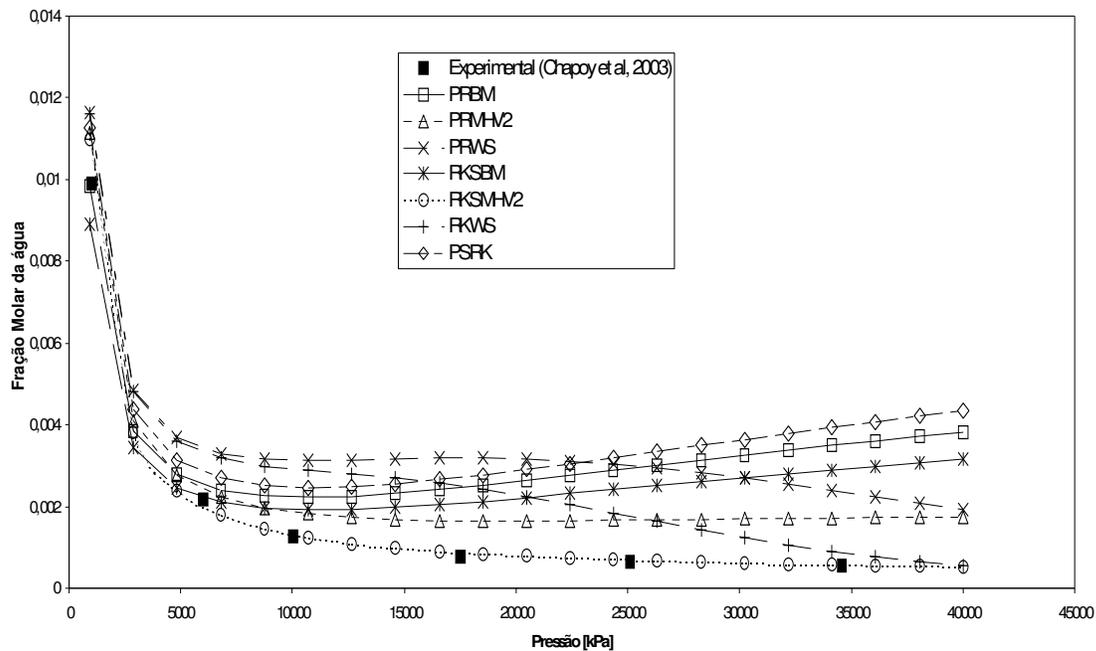


Figura IV.38: Resultados para diferentes modelos e os dados de equilíbrio, $T=44,97^{\circ}\text{C}$ e pressões até 40000 kPa.

Para a temperatura de $44,97^{\circ}\text{C}$, tem-se, novamente, um melhor desempenho do modelo de SRK com a regra de mistura de Huron Vidal.

É importante ressaltar que as temperaturas de operação dos absorvedores das unidades de desidratação podem ser em regiões de temperaturas nesta faixa ou maior, pois estas unidades recebem o gás após a unidade de adoçamento, onde este recebe energia. Também, a solução de glicol é regenerada em temperaturas da ordem de 200°C e, independentemente do seu resfriamento, a temperatura de retorno do glicol para o absorvedor, normalmente, é acima de 40°C . Diante deste fato e analisando os resultados aqui apresentados, o modelo de Soave Redlich Kwong com a regra de mistura de Huron Vidal modificada é o mais indicado para as simulações, uma vez que a análise das Figuras IV.29 a IV.37 mostram claramente que, com o aumento da temperatura, este modelo é o que mais se aproxima dos dados experimentais.

Além dos resultados obtidos neste trabalho, Darwish *et al.* (2004), quando comparou os resultados obtidos com diferentes modelos no ASPEN PLUS® e identificou que um dos melhores modelos é o SRKMHV2.

IV.4.3 Simulações do processo de Desidratação

As simulações foram realizadas com o absorvedor e o regenerador, separadamente e, em seguida, juntos. Nas simulações separadas, foi realizada uma análise de sensibilidade para as diferentes variáveis do processo. As variáveis avaliadas estão na Tabela IV.42.

Tabela IV.42: Variáveis avaliadas nos estudos de sensibilidade

Absorvedor	1. Razão L/G
	2. % de TEG na corrente TEG pobre
	3. número de estágios
	4. temperatura da corrente TEG Pobre
Regenerador	5. Carga térmica no refervedor
	6. Número de estágios
	7. Pressão no regenerador

Foram realizadas simulações com a equação de estado de SRK com a regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem (RKSMHV2).

As simulações foram realizadas com e sem o uso de eficiência nos estágios. O uso da eficiência foi realizado com base no trabalho de Φ_i (2003), onde o autor apresenta valores médios de eficiência, obtidos em plantas de desidratação. O valor encontrado foi de 0,6 e este valor foi inserido no absorvedor

e no regenerador. Os cálculos com a correlação de Barros e Wolf (Barros, 1997) resultaram em valores de 0,45 a 0,48. No trabalho de Φ i (2003), o autor apresenta valores obtidos com outras correlações para cálculo de eficiência, os quais ficam em torno de 0,50; o autor ilustra, a partir dos dados de plantas, que este valor está subestimado.

IV.4.3.1 Absorvedor

A Figura IV.39 mostra um esquema para o absorvedor, bem como valores de uma das simulações.

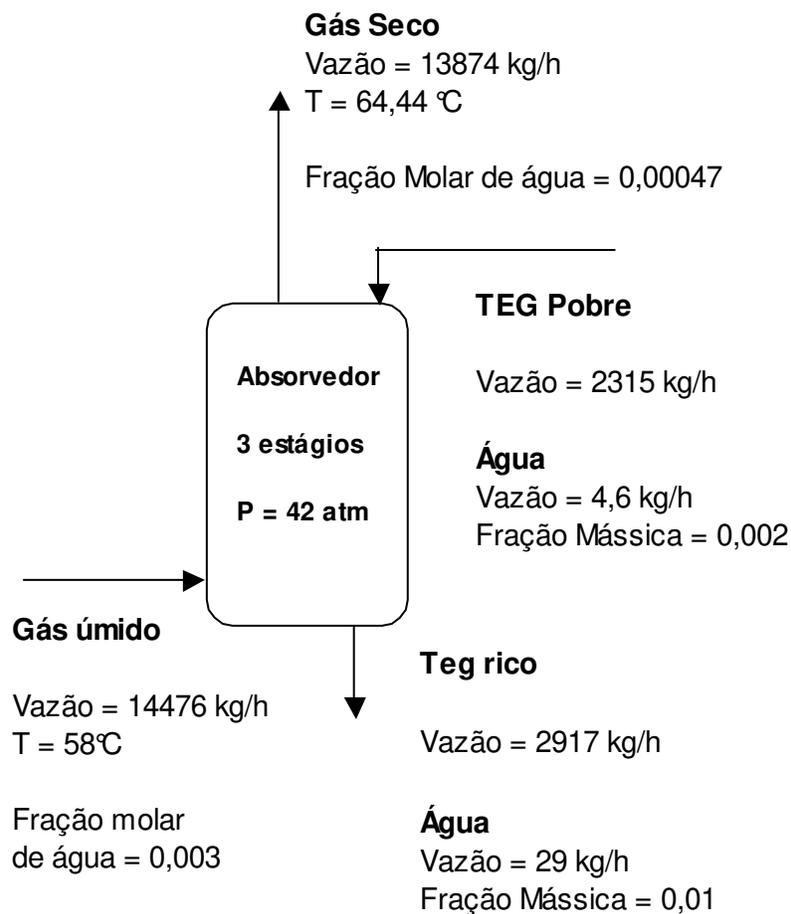


Figura IV.39: Esquema para o absorvedor do processo de desidratação.

As faixas dos parâmetros avaliados no absorvedor estão na Tabela IV.43. Cada variável da Tabela IV.43 foi alterada dentro da faixa apresentada, enquanto as demais foram fixadas com o valor apresentado na terceira coluna (Valor fixado). Os valores fixados foram obtidos no trabalho de Darwish *et al.* (2004).

Tabela IV.43: Parâmetros avaliados para o absorvedor

Parâmetro	Faixa avaliada	Valor fixado
Razão L/G	0,08 a 2	0,08
% de TEG na corrente TEG pobre	91 a 99,9	99,7
número de estágios	2 a 10	7
Temperatura da corrente TEG Pobre (°C)	35 a 90	35

Outros dados da simulação do absorvedor é que foi considerado o método de cálculo de estágio em equilíbrio, não foram incluídos refeedor e condensador e a pressão do absorvedor utilizada foi de 43 atm.

As variáveis que serão avaliadas são:

- (i) fração molar de água – objetivo: obter valores menores que a especificação de 2×10^{-3}
- (ii) porcentagem de remoção de BTXE – objetivo: aumentar a remoção deste compostos.

Os dados para as correntes de gás úmido e do TEG pobre estão nas Tabelas IV.44 e IV.45, respectivamente. Os dados das correntes foram obtidos a partir do trabalho de Darwish *et al.* (2004).

Tabela IV.44: Dados da corrente de gás úmido

Gás Úmido	
Vazão	14476 kg/h
P	620 psia (43,2 atm)
T	58°C
Composição	Frações mássicas
H ₂ O	0,002
CO ₂	0,084
N ₂	0,005
CH ₄	0,386
Etano	0,129
Propano	0,158
n-butano	0,097
i-butano	0,052
n-pentano	0,065
n-hexano	0,012
c-hexano	0,002
n-heptano	0,002
c-heptano	0,002
n-octano	$4,32 \times 10^{-4}$
c-octano	$8,07 \times 10^{-4}$
Benzeno	$8,57 \times 10^{-4}$
Tolueno	$6,97 \times 10^{-4}$
p-Xileno	$4,02 \times 10^{-4}$
Etil-benzeno	$4,0 \times 10^{-5}$

Tabela IV.45: Dados da corrente de TEG Pobre.

TEG Pobre	
Vazão	2352 kg/h
T	64,44°C
P	618 psia (43,05 atm)
Componentes	Fração Mássica
H ₂ O	0,002
DEG	0
TEG	0,998
TTEG	0
H ₂ S	0

A partir das análises dos modelos de SRK e PR com as diferentes regras de misturas e do trabalho de Darwish *et al.* (2004), decidiu-se utilizar o modelo de SRK com a regra de mistura de Huron Vidal modificada (SRKMHV2).

IV.4.3.1.1 Sensibilidade para alterações no L/G

Os resultados estão apresentados para simulações sem e com o uso de eficiência. Os resultados para diferentes L/G, sem considerar a eficiência, estão na Tabela IV.46;.

Tabela IV.46: Resultados para diferentes L/G, sem o uso de eficiência.

L/G	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
0,08	$2,04 \times 10^{-4}$	55,67
0,16	$1,56 \times 10^{-4}$	74,86
0,32	$1,69 \times 10^{-4}$	87,69
0,8	$1,82 \times 10^{-4}$	97,26
1	$1,82 \times 10^{-4}$	98,33
2	$1,75 \times 10^{-4}$	99,75

A Tabela IV.47 apresenta os resultados considerando a eficiência.

Tabela IV.47: Resultados para diferentes L/G, com o uso de eficiência.

L/G	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
0,08	$5,83 \times 10^{-4}$	52,01
0,16	$4,73 \times 10^{-4}$	66,67
0,32	$4,33 \times 10^{-4}$	77,00
0,8	$4,01 \times 10^{-4}$	86,85
1	$3,93 \times 10^{-4}$	88,64
2	$3,71 \times 10^{-4}$	92,61

Com o aumento do L/G, ocorre redução da quantidade de água no gás seco, ou seja, ocorre uma melhora na absorção. Para a absorção dos produtos Benzeno, Tolueno, Xileno e Etil Benzeno, representados por BTXE, o aumento no L/G leva a um aumento mais expressivo da absorção destes compostos. Vale

ressaltar que, para todas as condições avaliadas, foi possível se obter os valores de água dentro do requerido, ou seja, fração molar menor que 2×10^{-3} .

A Figura IV.40 apresenta os resultados para a fração molar de água, com e sem eficiência.

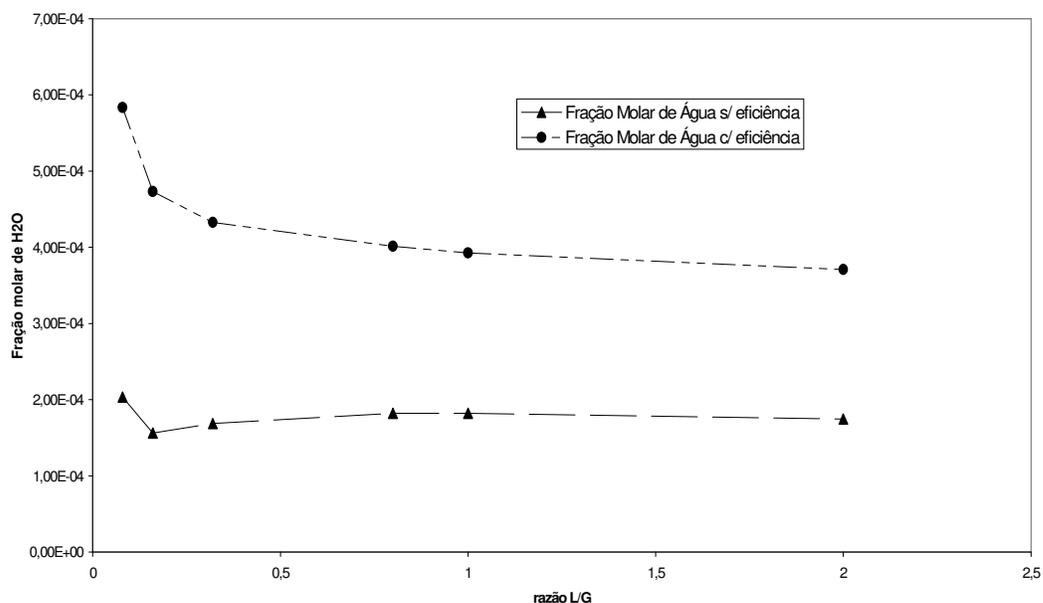


Figura IV.40: Fração molar de água para diferentes L/G, com e sem eficiência.

A análise da Figura IV.40 mostra que o uso de eficiência aumenta em até três vezes a quantidade de água no fundo do regenerador, ou na corrente TEG pobre, para L/G de 0,08. Para L/G maiores que 1, a fração molar de água, calculada com o uso de eficiência é, praticamente, o dobro daquela obtida sem o uso de eficiência. Na faixa avaliada, a fração molar de água está menor que o valor desejado de 2×10^{-3} .

A partir de um L/G de 1 não ocorrem alterações significativas na fração molar de água na corrente de TEG pobre.

A Figura IV.41 apresenta os resultados para a porcentagem de BTXE absorvida.

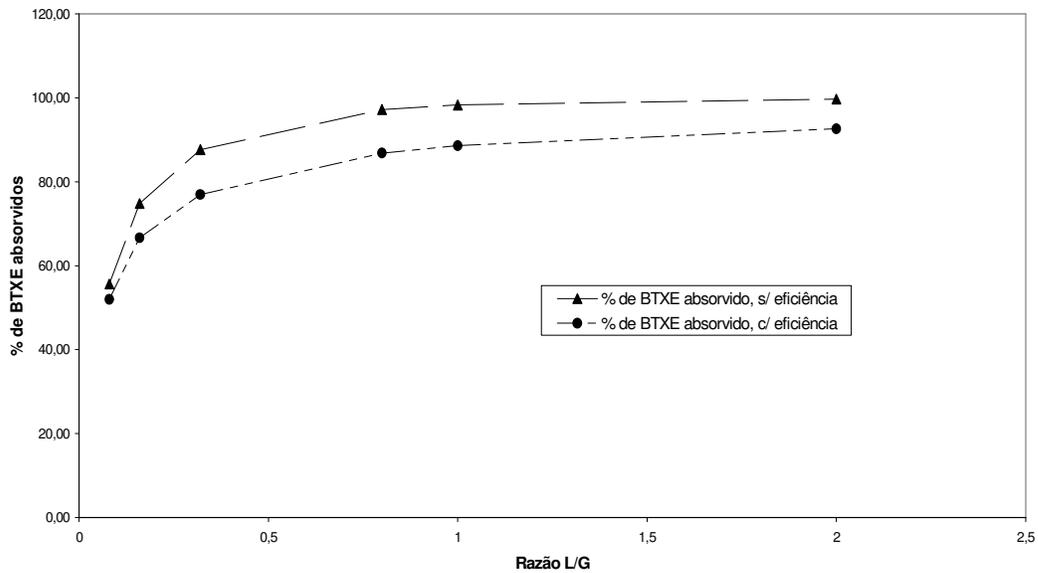


Figura IV.41: Porcentagem de BTXE absorvida para diferentes L/G, com e sem eficiência.

Na Figura IV.41, percebe-se que a quantidade de BTXE removida a partir de um L/G superior a 1, também sofre poucas alterações, além disso o uso da eficiência não resulta em valores muito diferentes daqueles obtidos sem o uso de eficiência.

IV.4.3.1.2 Sensibilidade quanto à porcentagem ou pureza de TEG

Os resultados para as diferentes concentrações de TEG na corrente de alimentação do topo do absorvedor estão nas Tabelas IV.48 e IV.49, para os dados obtidos sem e com o uso de eficiência, respectivamente.

Realizaram-se simulações considerando que a pureza inferior era devido à presença de água, a qual seria proveniente de uma regeneração ineficiente.

Tabela IV.48: Resultados para diferentes % de TEG na corrente TEG pobre, sem o uso de eficiência.

% de TEG na corrente TEG pobre	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
99,8	$1,56 \times 10^{-4}$	74,89
99,9	$9,30 \times 10^{-5}$	74,96
99,5	$3,40 \times 10^{-4}$	74,68
98	$1,16 \times 10^{-3}$	73,38
95	$2,38 \times 10^{-3}$	70,12
91	$3,41 \times 10^{-3}$	64,79

A Tabela IV.49 mostra os resultados considerando a eficiência.

Tabela IV.49: Resultados para diferentes % de TEG na corrente TEG pobre, com o uso de eficiência.

% de TEG na corrente TEG pobre	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
99,8	$4,72 \times 10^{-4}$	66,69
99,9	$4,20 \times 10^{-4}$	66,74
99,5	$6,24 \times 10^{-4}$	66,53
98	$1,29 \times 10^{-3}$	65,41
95	$2,30 \times 10^{-3}$	62,78
91	$3,18 \times 10^{-3}$	58,55

Nota-se, através dos dados das Tabelas IV.48 e IV.49, que para concentrações de TEG nas condições estudadas, inferior a 98%, os teores de

água no gás doce são maiores que o valor especificado, 2×10^{-3} . Foi obtido $2,38 \times 10^{-3}$ para 95% de TEG na corrente e 5% de água. Além disso, o valor obtido com 98% de TEG na corrente TEG pobre foi alto, $1,29 \times 10^{-3}$, o que representa 65% do valor especificado.

A absorção de BTXE também foi favorecida com o aumento da pureza de TEG.

As Figuras IV.42 e IV.43 apresentam os resultados para a fração molar de água e para a porcentagem removida de BTXE, respectivamente. Nas figuras são mostrados os dados com e sem eficiência.

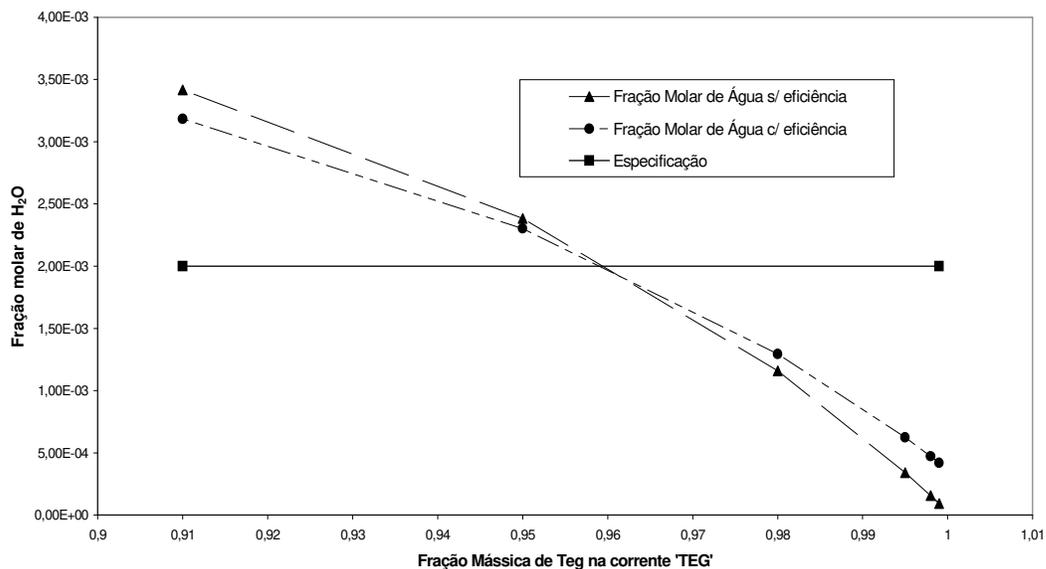


Figura IV.42: Fração molar de água para diferentes frações mássicas de TEG na corrente de TEG pobre.

Na Figura IV.42, foi traçada uma reta no valor especificado para a fração molar de água, de modo a ilustrar que, a partir de determinada concentração de TEG na corrente de TEG pobre, não foi possível se obter valores menores que o especificado.

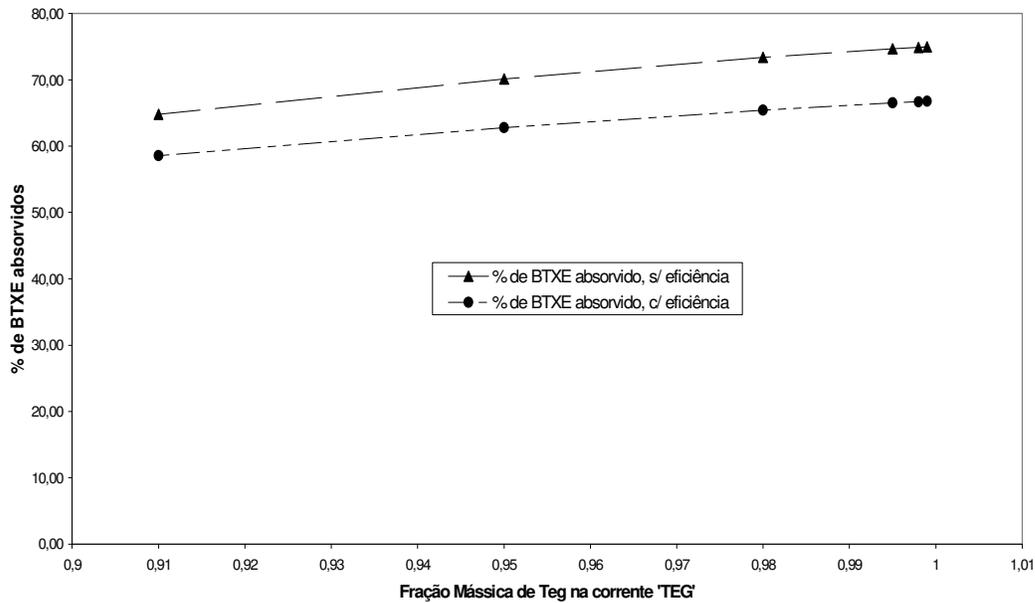


Figura IV.43: Porcentagem de BTXE absorvidos para diferentes frações mássicas de TEG na corrente de TEG Pobre.

A análise da Figura IV.43 mostra que a porcentagem de BTXE não tem um aumento muito expressivo com o aumento da pureza de TEG. Porém, como o parâmetro mais importante no dimensionamento e operação é a fração molar de água, deve-se operar com valores de TEG, na corrente de TEG Pobre o mais alto possível.

IV.4.3.1.3 Sensibilidade ao número de estágios

Os resultados para diferentes números de estágios estão nas Tabelas IV.50 e IV.51, para os dados obtidos sem e com o uso de eficiência, respectivamente.

Tabela IV.50: Resultados para diferentes números de estágios, sem o uso de eficiência.

Número de Estágios	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
2	$2,40 \times 10^{-4}$	66,18
3	$1,56 \times 10^{-4}$	74,89
5	$1,38 \times 10^{-4}$	83,25
7	$1,39 \times 10^{-4}$	87,03
10	$1,41 \times 10^{-4}$	89,83

A Tabela IV.51 mostra os resultados considerando a eficiência.

Tabela IV.51: Resultados para diferentes números de estágios, com o uso de eficiência.

Número de Estágios	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
2	$7,98 \times 10^{-4}$	57,37
3	$4,74 \times 10^{-4}$	66,68
5	$2,24 \times 10^{-4}$	76,92
7	$1,24 \times 10^{-4}$	98,21
10	$1,28 \times 10^{-4}$	99,13

Com o uso de eficiência, o efeito do aumento do número de estágios foi mais evidente para a fração molar de água. O aumento no número de estágio provoca uma inversão na absorção de BTXE, quando se compara os valores obtidos com e sem o uso de eficiência, ou seja, a partir de 7 estágios ocorre a absorção maior de BTXE, quando se utilizou o conceito de eficiência.

As Figuras IV.44 e IV.45 mostram os resultados.

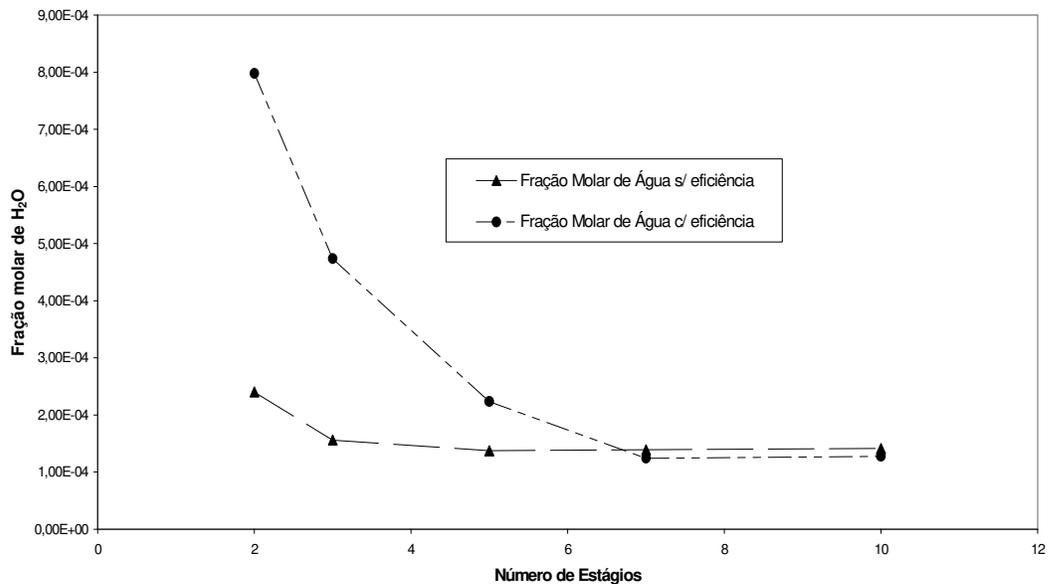


Figura IV.44: Fração molar de água em função do número de estágios.

As simulações com um número de estágios menor, 2 e 3, mostram que, com o uso da eficiência, os valores para a fração molar de água na corrente TEG pobre obtida é cerca de 4 e 2,5 vezes maior do que os valores obtidos sem o uso de eficiência.

Sem considerar a eficiência, a partir de 3 estágios, os valores para a fração molar de água, praticamente, não se altera, enquanto que com o uso de eficiência, a fração molar de água não sofre alterações a partir de 7 estágios.

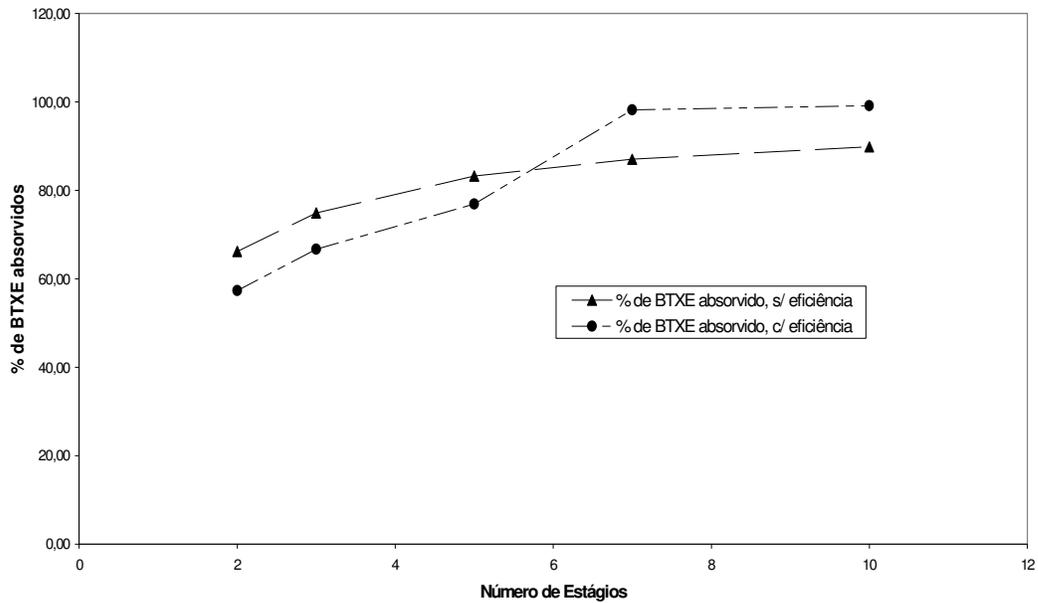


Figura IV.45: Porcentagem de BTXE em função dos números de estágios.

O aumento no número de estágios traz um aumento na porcentagem de BTXE absorvida.

IV.4.3.1.4 Sensibilidade quanto à temperatura

Para avaliar a sensibilidade em diferentes temperaturas, foi alterada a temperatura da corrente do TEG.

As Tabelas IV.52 e IV.53 contêm os resultados, sem e com o uso de eficiência, respectivamente.

Tabela IV.52: Resultados para fração molar de água e porcentagem de absorção de BTXE para diferentes temperaturas, sem o uso de eficiência.

Temperatura (°C)	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
35	$1,06 \times 10^{-4}$	80,63
45	$1,22 \times 10^{-4}$	78,55
64	$1,56 \times 10^{-4}$	74,92
75	$1,77 \times 10^{-4}$	73,12
90	$2,08 \times 10^{-4}$	70,83

A Tabela IV.53 mostra os resultados considerando a eficiência.

Tabela IV.53: Resultados para fração molar de água e porcentagem de absorção de BTXE para diferentes temperaturas, com o uso de eficiência.

Temperatura (°C)	Fração molar de Água	% de absorção de BTXE
35	$4,10 \times 10^{-4}$	71,13
45	$4,31 \times 10^{-4}$	69,52
64	$4,73 \times 10^{-4}$	66,72
75	$4,99 \times 10^{-4}$	65,26
90	$5,35 \times 10^{-4}$	63,44

O aumento da temperatura prejudica ambas as absorções, o que era esperado, devido ao fato de serem absorções físicas. Ainda assim, nas condições avaliadas, a fração molar de água no gás doce continua abaixo do valor de 2×10^{-3} . As Figuras IV.46 e IV.47 contêm os resultados das Tabelas IV.52 e IV.53, para os

resultados de fração molar de água e para a porcentagem absorvida de BTXE, respectivamente.

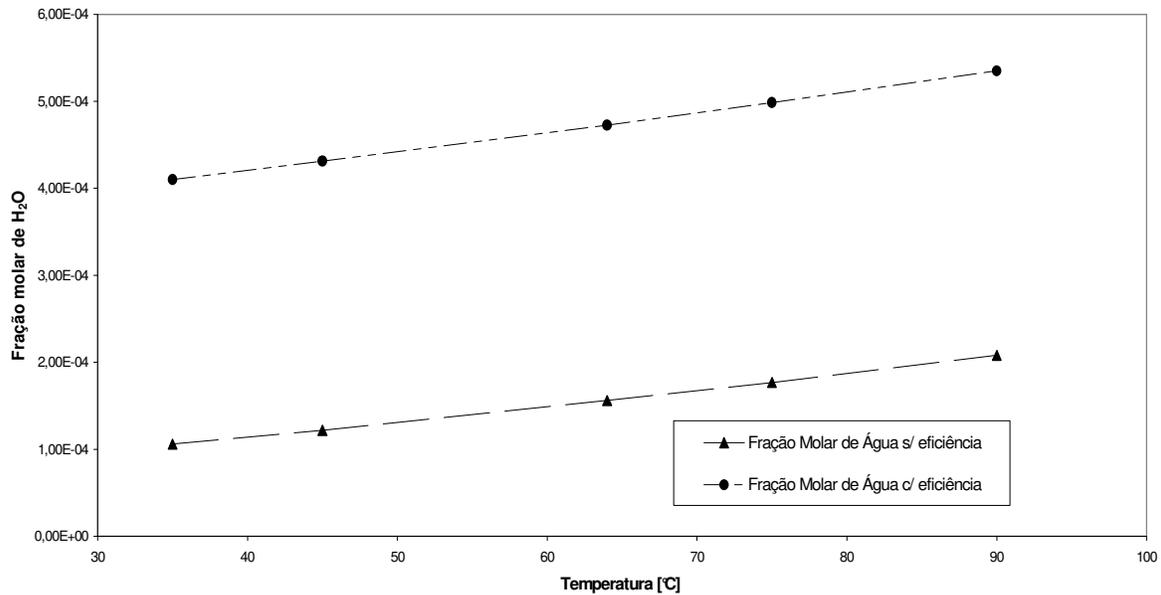


Figura IV.46: Frações molares de água para diferentes temperaturas de alimentação de TEG pobre.

O uso de eficiência resulta em frações molares de água cerca de quatro vezes maiores que aquelas obtidas sem considerar a eficiência. O aumento da temperatura eleva um pouco os valores de água na corrente de gás seco, ou seja, pioram a absorção.

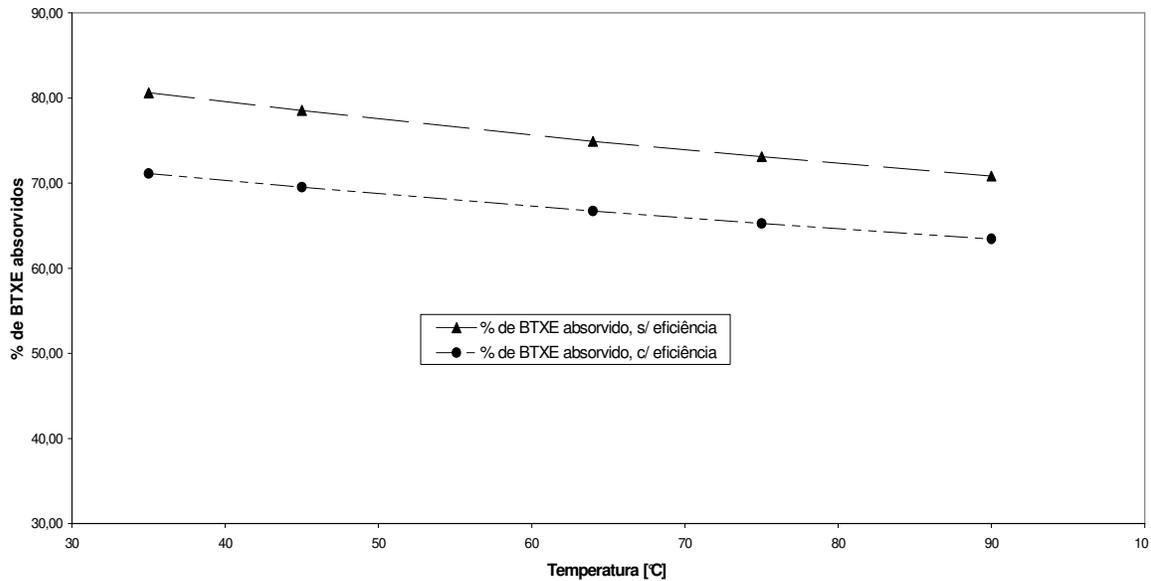


Figura IV.47: Porcentagem de BTXE absorvido para diferentes temperaturas de alimentação de TEG pobre.

IV.4.3.1.5 Otimizações e conclusões sobre a análise de sensibilidade para o absorvedor

A variável de maior impacto na remoção de água é a presença de água no TEG que alimenta a absorvedora. Devido a isso, na análise do regenerado, deve-se avaliar a qualidade na remoção de água para se obter um TEG com a maior pureza possível. Um outro parâmetro, que alterou de forma mais expressiva a quantidade de água absorvida, foi o número de estágios, sendo que um número de estágios igual a sete faz com que a quantidade de água no gás doce, quando comparado com os resultados com três estágios, seja reduzida em, praticamente, quatro vezes.

A absorção de BTXE foi favorecida com o aumento da razão L/G e com o aumento do número de estágios, sendo que para L/G igual a 2 e número de estágios de 10, os valores obtidos foram superiores a 90%.

As condições otimizadas e sugeridas para operação do absorvedor estão na Tabela IV.54:

Tabela IV.54: Parâmetros otimizados obtidos a partir das análises de sensibilidade

Parâmetro	Condições otimizadas
Razão L/G	0,16
% de TEG na corrente TEG pobre	Min de 98%
Número de estágios	10
Temperatura da corrente TEG pobre	35°C

Apesar da remoção de BTXE ser superior a 90% para valores de L/G maiores ou iguais a um, a quantidade de água absorvida não é muito alterada quando se trabalha com a razão L/G nestes valores. Por outro lado, o número de estágios igual a 10 faz com que haja uma redução significativa na quantidade absorvida de água, além de fazer com que a absorção de BTXE seja superior a 90%. A porcentagem de TEG definida foi 98%, valor no qual se observou que a fração molar de água atende ao valor especificado. A Petrobras estabelece, através de norma, a pureza mínima de 99,3% para o TEG utilizado em unidades de desidratação, porém a prática comum no mercado é o fornecimento de um produto com 99,7% de TEG. O valor de 98%, aqui definido é para a corrente de retorno e não para o TEG novo.

Finalmente, foi definido o menor valor de temperatura avaliada, a qual é factível numa unidade industrial, uma vez que o fluido refrigerante, normalmente água, é disponível em temperaturas próximas a 30°C.

Das variáveis analisadas, nenhuma apresentou impacto significativo no aumento da perda de TEG com o gás tratado. A vazão de TEG obtida em todas as simulações listadas sempre foi menor que 0,05 kg/h, valor inferior a 0,1% da corrente de TEG pobre. Devido a este fato, os dados e análises para a perda de TEG não foram apresentados.

IV.4.3.2 Regenerador

A Figura IV.48 mostra um esquema para o regenerador, bem como valores de uma das simulações.

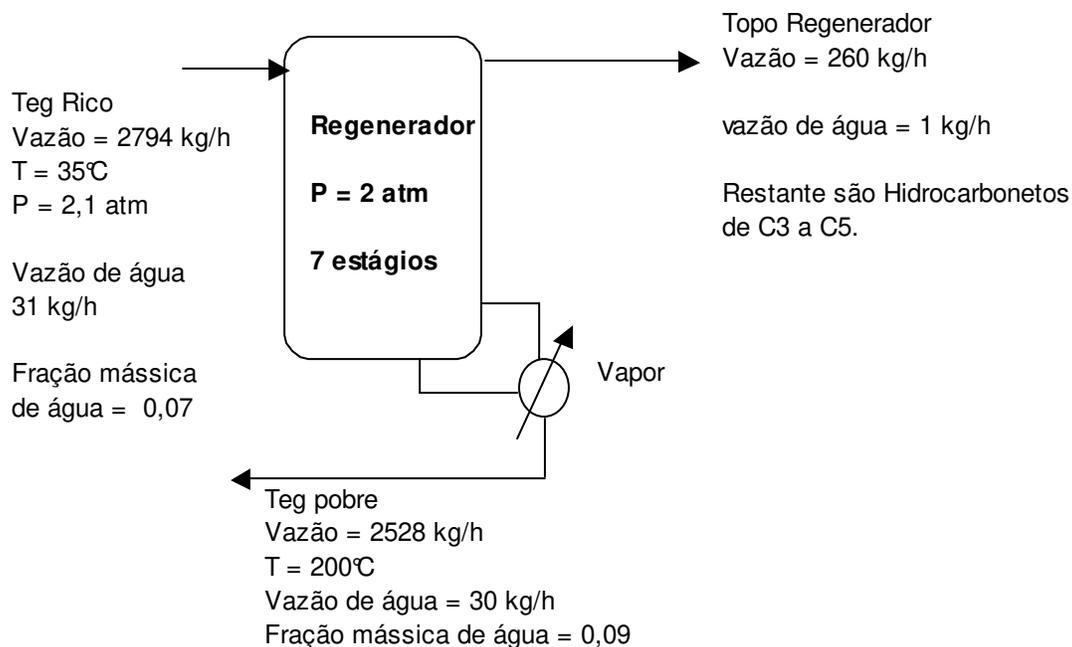


Figura IV.48: Esquema para o regenerador do processo de desidratação.

As faixas dos parâmetros avaliados no regenerador estão na Tabela IV.55. São apresentadas as faixas, nas quais cada parâmetro foi alterado, bem como o valor no qual cada um foi fixado, quando o mesmo não era avaliado. Os valores fixados foram obtidos em Darwish *et al.* (2004).

Tabela IV.55: Parâmetros avaliados para o regenerador

Parâmetro	Faixa avaliada	Valor Fixado
Carga Térmica no refervedor (Mmkcal/h)	0,4 a 0,8	0,55
Número de estágios	2 a 20	7
Pressão (atm)	0,2 a 2	1

Os dados de entrada do regenerador foram obtidos em Darwish *et al.* (2004). A corrente de alimentação utilizada nas simulações foi a corrente proveniente do fundo do absorvedor. No trabalho de Darwish *et al.* (2004), os autores inseriram um vaso *flash* e um trocador de calor entre o fundo do absorvedor e a alimentação do regenerador. O vaso *flash* possui especificação, porém o trocador não. Assim, a temperatura de saída deste trocador, a qual consiste na temperatura de alimentação para o regenerador, foi definida em 35°C.

Na entrada do regenerador, Darwish *et al.* (2004) introduziram uma válvula, a qual é utilizada para reduzir a pressão da saída do vaso *flash* de 58 psia (4,95 atm), para a pressão de entrada do regenerador. O valor utilizado foi de 15 psia (2,02 atm).

A composição e condições das correntes de fundo do absorvedor, fundo e topo do *flash* e saída da válvula estão na Tabela IV.56.

Tabela IV.56: Resultado do tratamento para a corrente de fundo do absorvedor

	Fundo do Absorvedor	Fundo do Flash	Topo do flash	Saída da Válvula
Vazão (kg/h)	2963,53	2793,87	169,66	2793,87
Temperatura (°C)	61,9	37,8	37,8	32,8
Pressão (psia)	618	58	58	15
Componentes	Fluxo Mássico (kg/h)			
H ₂ O	32,18	32,05	0,13	32,05
CO ₂	32,12	15,78	16,34	15,78
N ₂	0,72	0,13	0,59	0,13
CH ₄	51,58	10,73	40,84	10,73
Etano	39,09	16,29	22,80	16,29
Propano	90,36	55,23	35,13	55,23

Componentes	Fluxo Mássico (kg/h)			
n-butano	100,88	77,75	23,13	77,75
i-butano	42,92	30,79	12,13	30,79
n-pentano	116,71	101,91	14,79	101,91
n-hexano	36,01	33,59	2,42	33,59
c-hexano	10,57	10,19	0,38	10,19
n-heptano	9,68	9,34	0,33	9,34
c-heptano	18,56	18,30	0,26	18,30
n-octano	3,19	3,13	0,06	3,13
c-octano	9,88	9,81	0,07	9,81
Benzeno	7,55	7,42	0,13	7,42
Tolueno	8,25	8,18	0,07	8,18
p-Xileno	5,41	5,39	0,02	5,39
Etil-benzeno	0,54	0,53	$2,37 \times 10^{-3}$	0,53
TEG	2347,27	2347,27	$2,1310^{-6}$	2347,27

Como o regenerador não possui condensador de topo, não operando com razão de refluxo, mas possui um refulvedor, é necessário se especificar um parâmetro para sua simulação. O parâmetro escolhido foi o calor no refulvedor.

Como não há um parâmetro especificado para controlar a operação do regenerador, será avaliada a porcentagem de água removida da solução absorvedora, ou seja do TEG. Também será avaliada a temperatura de fundo do regenerador, pois é sabido que as unidades de desidratação operam com valores muito próximos e até superiores à temperatura de degradação do TEG, a qual é de 204°C.

IV.4.3.2.1 Análise de Sensibilidade da Carga Térmica

As Tabelas IV.57 e IV.58 trazem os resultados para as frações mássicas de água na corrente TEG pobre, a porcentagem de água removida na regeneração, fração mássica de TEG no fundo do regenerador e a temperatura de fundo do regenerador. A Tabela IV.57 contém os valores sem considerar a eficiência e a Tabela IV.58 apresenta os valores obtidos com o uso da eficiência.

Tabela IV.57: Resultados para diferentes cargas térmicas no Refervedor, sem considerar o uso de eficiência.

Carga Refervedor (MMkcal/h)	% removida de água	Fração mássica de água	Fração mássica de TEG no fundo.	Temp. fundo (°C)
0,40	1,08	$1,26 \times 10^{-2}$	0,93	145,38
0,55	1,42	$1,28 \times 10^{-2}$	0,95	202,45
0,66	23,90	$1,03 \times 10^{-2}$	0,99	256,96
0,76	90,04	$1,36 \times 10^{-2}$	1,00	314,29

Tabela IV.58: Resultados para diferentes cargas térmicas no Refervedor, com eficiência.

Carga Refervedor (MMkcal/h)	% removida de água	Fração mássica de água	Fração mássica de TEG no fundo.	Temp. fundo (°C)
0,40	0,69	$1,24 \times 10^{-2}$	0,92	145,03
0,55	0,93	$1,26 \times 10^{-2}$	0,93	199,89
0,66	1,16	$1,27 \times 10^{-2}$	0,94	249,78
0,76	35,48	$8,73 \times 10^{-3}$	0,99	314,58

A quantidade de água removida apresenta valores extremamente reduzidos, indicando a ineficiência da regeneração. Considerando-se a eficiência para os pratos do regenerador, mesmo na maior carga térmica avaliada, obteve-se apenas 35,5% de remoção da quantidade de água alimentada.

Considerando-se que a temperatura de degradação do TEG é de 204°C, o limite de operação, para as condições estudadas, é com a carga térmica de 0,55 Mmkcal/h. Porém, nota-se que, com este valor, a remoção de água é muito baixa. Provavelmente, devido a esta ineficiência, ocorrem nas plataformas situações de operação com alta degradação de produto, o que demanda constantes purgas do sistema e reposição de produto novo.

O aumento na carga térmica faz com que a fração mássica de TEG no fundo aumente, devido à remoção de hidrocarbonetos presentes na alimentação do regenerador, ou seja, na corrente de TEG pobre.

A Figura IV.49 traz os resultados para porcentagem de água removida sem e com o uso de eficiência nos pratos.

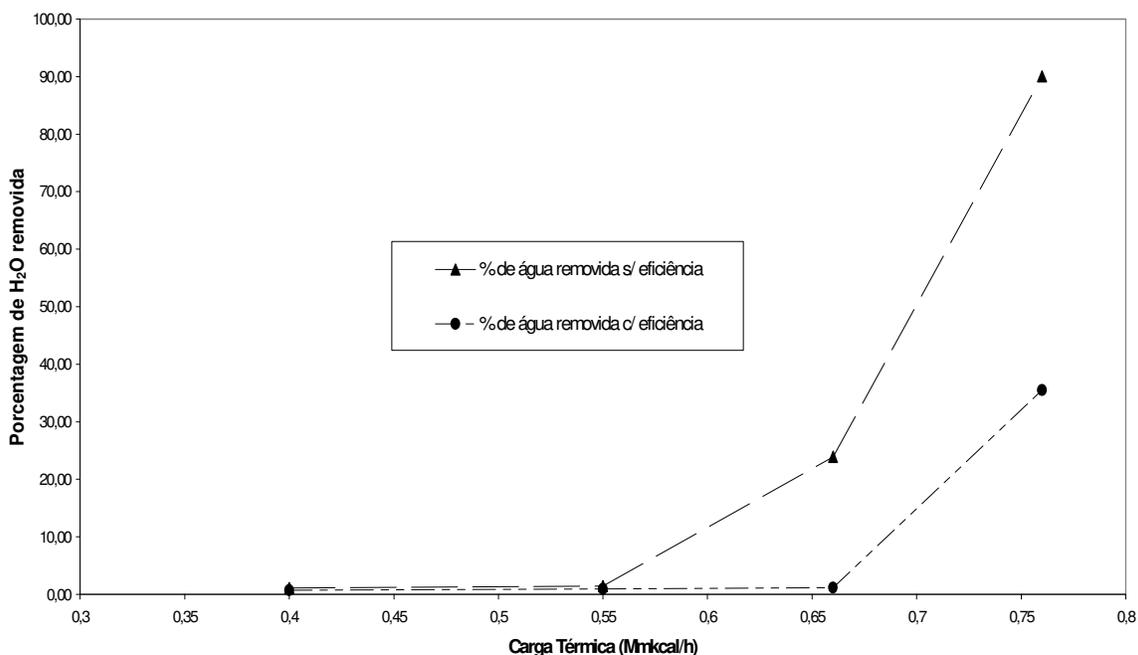


Figura IV.49: Porcentagem de água removida da solução absorvente em função da carga térmica.

Nota-se na Figura IV.49 que, até uma carga térmica de 0,55 Mmkcal/h, a porcentagem de água removida é, praticamente, zero e acima deste valor, a remoção é aumentada. Porém, quando se considera a eficiência, o maior valor observado na remoção de água foi de 35,5%.

IV.4.3.2.2 Sensibilidade ao Número de Estágios

As Tabelas IV.59 e IV.60 trazem os resultados para as simulações sem e com o uso da eficiência para diferentes números de estágios, respectivamente.

Tabela IV.59: Resultados para diferentes números de estágio, sem o uso de eficiência.

Número de Estágios	% Removida de água	Fração mássica de água	Fração mássica de TEG no fundo.	Temp. fundo (°C)
2	10,16	$1,18 \times 10^{-2}$	0,96	202,05
3	2,37	$1,27 \times 10^{-2}$	0,95	202,68
5	1,51	$1,28 \times 10^{-2}$	0,95	202,54
10	0,91	$1,28 \times 10^{-2}$	0,95	202,37

Tabela IV.60: Resultados para diferentes números de estágios, com o uso de eficiência.

Número de Estágios	% removida de água	Fração mássica de água	Fração mássica de TEG no fundo.	Temp. fundo (°C)
2	4,58	$1,23 \times 10^{-2}$	0,94	200,41
3	1,30	$1,26 \times 10^{-2}$	0,93	200,36
5	0,97	$1,26 \times 10^{-2}$	0,93	199,99
10	0,91	$1,26 \times 10^{-2}$	0,93	199,86

O número de estágios mostra uma porcentagem de remoção de água com 2 estágios bem superior quando comparado com um número de estágios igual ou superior a três. Para as outras variáveis, não é possível se identificar variações significativas.

Os valores de remoção de água são muito baixos, indicando uma regeneração ruim.

IV.4.3.2.3 Sensibilidade à Pressão de Operação no Regenerador

As Tabelas IV.61 e IV.62 trazem os resultados para as simulações sem e com o uso da eficiência para os estágios, respectivamente.

Tabela IV.61: Resultados para diferentes pressões no Refervedor, sem o uso de eficiência.

Pressão no regenerador (atm)	% Removida de água	Fração mássica de água	Fração mássica de TEG no fundo.	Temp. fundo (°C)
0,2	89,30	$1,46 \times 10^{-3}$	1,00	201,92
0,5	63,55	$4,95 \times 10^{-3}$	1,00	202,34
1	23,02	$1,04 \times 10^{-2}$	0,99	204,07
2	1,41	$1,28 \times 10^{-2}$	0,95	202,44

Tabela IV.62: Resultados para diferentes pressões no Refervedor, com o uso de eficiência.

Pressão no regenerador (atm)	% removida de água	Fração mássica de água	Fração mássica de TEG no fundo	Temp. fundo (°C)
0,2	77,67	$3,04 \times 10^{-3}$	1,00	201,99
0,5	36,02	$8,66 \times 10^{-3}$	0,99	203,42
1	1,91	$1,28 \times 10^{-2}$	0,96	203,37
2	0,92	$1,26 \times 10^{-2}$	0,93	199,90

A redução da pressão, em valores menores que 1 atm, ou seja, em vácuo, é uma alternativa interessante para se obter uma boa remoção da água contida na solução absorvedora, ou seja, no TEG. O problema é que as unidades de desidratação, principalmente em plataforma marítimas, não operam com pressões reduzidas. Este fato ocorre, principalmente, devido à não disponibilidade de vapor e, conseqüentemente, a inviabilidade de se operar com ejetores, equipamentos comuns na obtenção de vácuo para colunas. Uma alternativa seria o uso de bombas de vácuo secas, as quais operam com energia elétrica e ocupam espaço relativamente pequeno.

Um outro dado interessante é a redução da temperatura de fundo com o aumento da pressão, o que ocorre devido ao fato de que, com o aumento da pressão e manutenção da carga térmica, ocorre que alguns hidrocarbonetos, presentes em pequenas quantidades, com o aumento da pressão deixam de sair pelo topo do regenerador para sair pelo fundo; logo o perfil de composição e, também, de temperatura são reduzidos.

IV.4.3.2.4 Otimizações e Conclusões

O processo de desidratação é mais simples de simular do que o processo de adoçamento, uma vez que se trata de uma absorção simples, sem a presença de eletrólitos e de reações químicas.

O problema que se apresenta é a dificuldade de controle desta unidade, uma vez que a análise de água na corrente de gás não é uma medida simples.

A alternativa que se mostrou mais interessante, o uso de pressões reduzidas no regenerador, ainda não é usual e no Brasil, onde a maioria das unidades de desidratação encontra-se em plataformas e locais onde não há disponibilidade de vapor, o uso de sistema com vácuo não é implantado. O uso de bombas de vácuo seca seria uma alternativa para se contornar a ausência do vapor na geração de vácuo.

Um dos principais fatores para analisar a eficiência do regenerador é a quantidade de água na corrente de fundo, ou a porcentagem de água removida da corrente de TEG rico, pois quanto menor a quantidade de água na corrente de TEG pobre, melhor a eficiência na retirada de água no absorvedor.

Das variáveis analisadas, a carga térmica possui uma influência positiva, porém não é possível operar o regenerador nas condições estudadas de carga térmica, exceto com valores até 2,17 MMBtu/h, pois acima deste valor a temperatura de fundo é superior à temperatura de degradação do TEG.

As condições sugeridas de operação para o regenerador estão na Tabela IV.63.

Tabela IV.63: Condições otimizadas para o regenerador do processo de desidratação.

Parâmetro	Condições otimizadas
Número de Estágios	3
Carga Térmica (Mmkcal/h)	0,55
Pressão (atm)	0,2

Exceto para o caso da pressão, onde com valores menores a uma atmosfera, foi possível se identificar uma melhora expressiva na quantidade de água removida, as demais variáveis, na faixa estudada, não modificaram de forma contundente os teores de remoção de água. Deste modo, uma alternativa para as

unidades já instaladas, nas quais possivelmente a pressão de projeto dos regeneradores deve ser atmosférica e, portanto, são instalações que não podem operar em vácuo, seria a instalação de um vaso *Flash* com pressão reduzida, antes do regenerador. Em função dos resultados aqui apresentados, até a substituição do regenerador deve ser avaliada, para unidades já existentes e onde os equipamentos atuais não podem operar com pressões menores que a atmosférica.

Para as unidades onde não é possível operar com pressões reduzidas, uma alternativa para melhorar a remoção de água é aumentar a carga térmica. Porém o aumento da carga térmica eleva a temperatura do fundo do regenerador para valores maiores que a temperatura de degradação do TEG, logo trabalhar nestas condições irá melhorar a remoção de água, porém irá ocasionar a necessidade de retirar, continuamente, parte da solução da unidade e repor com produto novo. Isto é o que ocorre atualmente na maioria das unidades do Brasil.

IV.4.3.3 Simulação Com reciclo

Para se avaliar as condições otimizadas e o comportamento do absorvedor e regenerador, operando em conjunto, foi realizada uma simulação com reciclo. A Figura IV.50 mostra o esquema do processo.

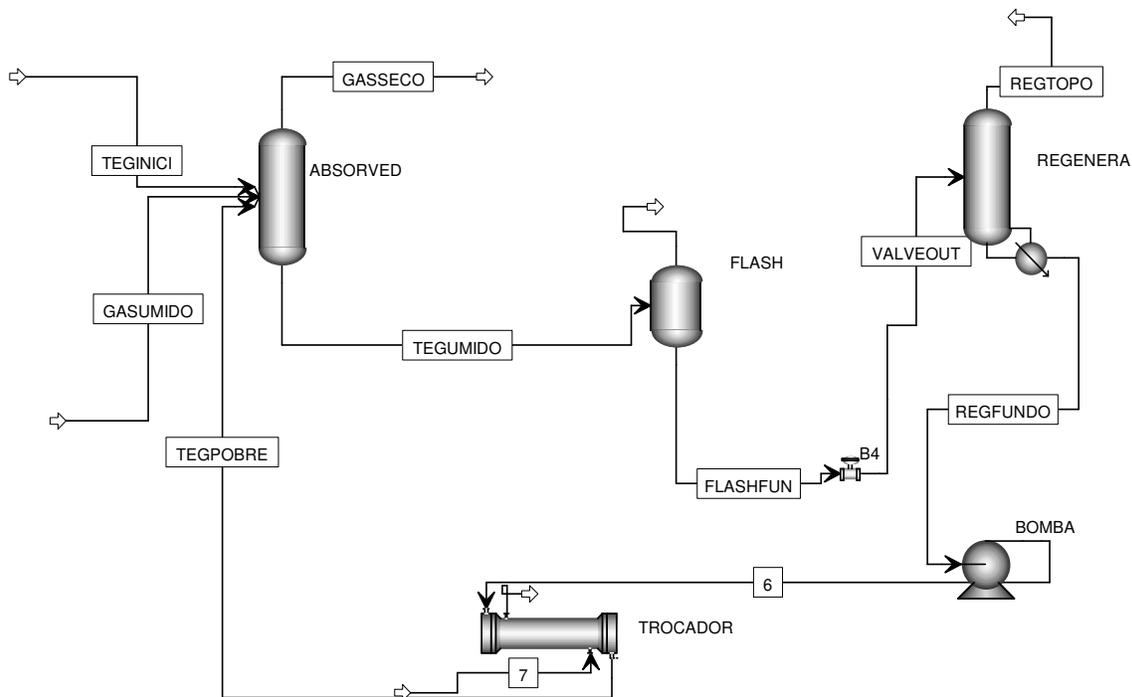


Figura IV.50: Fluxograma do processo de desidratação com reciclo.

O absorvedor (ABSORVED) é alimentado pelas correntes do solvente absorvente, denominada no fluxograma como TEGPOBRE e pelo gás úmido, corrente denominada como GASUMIDO no fluxograma. Estas correntes atravessam o absorvedor em contracorrente.

A corrente denominada (TEGINICI) é utilizada apenas no início da simulação, antes de se fechar o reciclo. Quando o reciclo é fechado, esta corrente é zerada.

As saídas do absorvedor são as correntes denominadas como GASSECO, a qual consiste no gás desidratado, e a corrente denominada como TEGUMIDO consiste na solução absorvente, TEG, com água. Esta corrente que sai do fundo do absorvedor é alimentada num vaso *flash*, na Figura IV.50 denominado como Flash. O topo do vaso *flash* é uma mistura de hidrocarbonetos leves e o fundo é a corrente com o TEG e a água. Esta corrente segue para uma válvula, onde ocorre a redução da pressão para, em seguida, alimentar o regenerador (REGENERA). O topo do regenerador é a água absorvida no processo e o fundo é a solução de

TEG regenerado, corrente denominada como REGFUNDO na Figura IV.50. Esta corrente de fundo (REGFUNDO), para se obter a pressão de alimentação do absorvedor, passa por uma bomba, a partir de onde é identificada com corrente “6”, em seguida passa num trocador, após o qual é identificada como TEGPOBRE, e a temperatura

Os resultados obtidos na simulação com reciclo foram:

Fração Molar de água na corrente de gás seco: $2,9 \times 10^{-4}$

Fração Mássica de TEG na corrente TEG pobre: 99,5%

Ou seja, a simulação nas condições otimizadas gera uma corrente de gás seco com valores de fração molar de água abaixo da especificação exigida e, também, mostra um valor muito bom para a concentração de TEG na corrente de TEG pobre, ou o fundo do regenerador.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O simulador ASPEN PLUS[®] mostra-se uma ferramenta muito útil para projetos de novas unidades e, também, para a otimização de unidades existentes. A escolha do modelo é de extrema importância, sendo que em ambos os processos avaliados, ficou evidente que a escolha inadequada do modelo trará resultados errados na simulação.

No caso do processo de adoçamento, deve-se utilizar modelos que contemplem as reações envolvidas, caso contrário, os resultados encontrados serão bastante diferentes do real. Para o processo de desidratação, além de se definir as equações de estado, a escolha da regra de mistura é de fundamental importância.

Neste trabalho foi possível identificar através do simulador de processos comercial ASPEN PLUS[®], simulador utilizado pela empresa que comercializa e fornece suporte para os absorventes utilizados nos processos de adoçamento e desidratação, a DEA e o TEG, respectivamente, os melhores modelos termodinâmicos para ambos os processos.

Para o processo de adoçamento é indicado o uso do modelo *Amines* e para a desidratação o modelo SRKMHV2 (Redlich-Kwong-Soave com regra de mistura de Huron-Vidal modificada de segunda ordem).

No processo de adoçamento, principalmente no absorvedor, o uso da eficiência obtido com a correlação de Barros e Wolf, para cálculo das colunas junto com o método de estágio em equilíbrio, se mostrou uma alternativa importante, a qual demanda menor esforço computacional e é de uso mais comum quando comparado com o método baseado na taxa de transferência de massa.

Com as simulações com reciclo, foi possível comprovar que as condições definidas como ótimas resultaram em gases com valores de H₂S e CO₂ para o caso do adoçamento, e valores de H₂O, para a desidratação, menores que os valores especificados.

Para o processo de adoçamento, foi verificado que a variável de maior impacto na absorção dos gases ácido é o número de estágios. No passado, antes do desenvolvimento de modelos e técnicas para simulação mais aprimoradas, as unidades de adoçamento eram projetadas a partir de experiência e os valores para o número de estágios recomendados eram acima de 20. Identificou-se, neste trabalho, que as concentrações de H₂S são muito pouco alteradas com o aumento do número de estágios acima deste valor.

Para a desidratação, a identificação de que o processo com pressões reduzidas pode trazer uma regeneração eficiente com baixas temperaturas de fundo, junto com as tecnologias de bombas de vácuo seca, é uma constatação de bastante relevância.

A dissertação cobriu aspectos tecnológicos, como por exemplo a identificação de regiões operacionais e a proposta de novas alternativas de operação, como o uso de vácuo no regenerador da desidratação. A abordagem de modelos termodinâmicos e o conhecimento das operações unitárias envolvidas nos processos trazem para este trabalho uma contribuição acadêmica e, por fim, a investigação e validação de diferentes modelos e a proposta de uso de um conceito pouco usual de eficiência conferem um aspecto científico.

Para trabalhos futuros, podem ser sugeridos:

1. Avaliar metodologia para estudo da seletividade do processo de adoçamento.
2. Comparar a metodologia aqui utilizada com dados gerados com o método baseado na taxa de transferência de massa.
3. Aprofundar a análise da quantidade de água no gás, considerando a predição de hidratos.
4. Desenvolver um modelo, com base nas equações de Kent e Eisenberg (1976) ou no modelo Desmuker e Mather (1981), juntamente com cálculos baseados na taxa (*Rate Based method*).
5. Avaliar alternativas de processo, como por exemplo, equipamentos para eliminar os hidrocarbonetos das correntes de Amina e de TEG pobre, buscando melhorar a eficiência dos regeneradores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNOLD K., STEWART, M. Surface Production Operations: Design of Gas Handling System and Functions. V 2, Gulf Professional Publishing, 1999.
- AUSTGEN, D. M., ROCHELLE, G.T., PENG, X., CHEN, C. C. Model of vapour-liquid equilibria for aqueous gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989, 28, 1060.
- BARROS, A.A.C. Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa. Tese de Doutorado, agosto 1997, UNICAMP, Campinas/SP.
- BEGGS D. Gas Production Operations, OGCI Publications, Oklahoma, 1984.
- BENAMOUR, A., AROUA, M., K. Modeling of CO₂ and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh-Mather model. *Fluid Phase Equilibria*, vol 231, Issue 2, 2005, 150-162.
- BLANC C., ELGUE, J., LALLEMAND F. MDEA Process Selects H₂S. *Hydrocarbon Processing* August 1981, p. 111-116.
- BULLIN, J.A., POLASEK, J.C., HOLMES, J.W.. Optimization of New and Existing Amine Gas Sweetening Plants Using Computer Simulation. *Proceedings of the Sixtieth GPA Annual Convention*. Tulsa, OK: Gas Processors Association, 1981: 142-8.
- BULLIN, J. A., POLASEK, J. C. Selective Absorption Using Amines. *Proceedings of the Sixty-First GPA Annual Convention*. Tulsa, OK: Gas Processors Association, 1982, p. 86-90.
- BUTTON, J. K., GUBBINS, K. E. SAFT prediction of vapour-liquid equilibria of mixtures containing carbon dioxide and aqueous monoethanolamine or diethanolamine. *Fluid Phase Equilibria* 1999, 158-160, 175.

- BUTWELL K.F., KUBEK, D. J., SIGMUND, P. W. Amine Guard III. Chem. Eng. Progr., February 1979.
- CHAPOY, A., COQUETEL C., RICHON, D. . Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12 K and pressures up to 34,5 Mpa. Fluid Phase Equilibria, vol 214, Issue 1, 1 November 2003, pages 101-117.
- CHAPOY, A., MOHAMMADI, A .H. TOHIDI, B.; RICHON, D.. Estimation of water content for methane + water an methane + ethane +n-butane + water system using a new sampling device. J. Chem. Eng. Data, 2005, 50, 1157-1161.
- CHEN, C. C., BRITT, H. I., BOSTON, J. F., EVANS, L. B. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvante, single completely dissociated electrolyte systems. AIChE J. 1982, 28, 588.
- CHEN, C.C., EVANS, L. B. A local composition model for excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. AIChE J. 1986, 32, 444.
- CHUNXI, L., FURST, W. Representation of CO₂ and H₂S in aqueous MDEA solutions using na electrolyte equation fo state. Chem. Eng. Sci, 2000, 55, 588.
- COLLIE J., LAVINKA, M. W., ASHWORTH A. An analysis of BTXE Emmissions from Amines Sweetening and Glycol Dehydratation Facilities, Proceedings of Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma: University of Oklahoma, 1998.
- DAHL, S., MICHELSEN, M. L. High-pressure vapor-liquid equilibriun with a UNIFAC-based equation of state. AIChE Journal, v. 36, p. 1829, 1990.
- DANCKWERTS, P. V., McNEIL, K.M. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. Trans. 1 nst, Chem. Eng. 1967, 45, 32.
- DARWISH, N.A., MEHAIDEB, A. AL., HUGHES, R. Computer simulation of BTXE emission in natural gas dehydration using PR and RKS equations of state with differet predictive mixing rules,. Environmental Modelling & Softaware 19 (2004) 957-965

- DAVIES, C. W., Ion Association, Butterworths, London, 1962.
- DESMUKH, R. D., MATHER, A E, Mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. Chem Eng. Sci. 1981, 36, 355.
- EBELING H. O., LYDDON, L. G., COVINGTON, K. K. Reduce Emissions and Operating Cost with Appropriate Glycol Selection, Proceedings of the Seventy-Seventh GPA Annual Convention. Tulsa, OK: Gas Processors Association, 1998.
- FRAZIER, H. D., KOHL, A L. Selective Absorption of Hydrogen Sulfide from Gas Stream. Industrial and Engineering Chemistry, November, 1950, p 2288-2292.
- FURST, W., RENON, H. Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state. AIChE J. 1993, 39, 335.
- GABRIELSEN, J., MICHELSEN, M. L. STENBY, E. H. AND KONTOGEORGIS, G. M. A Model for estimating CO₂ solubility in aqueous alkanolamines. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 3348-3354
- HAN, S. J., LIN, H. M.; CHAO, K. C.. Vapour-liquid equilibrium of molecular fluid mixtures by equation of state. Chem. Eng. Sci., v. 43, p. 2327, 1988.
- HAWKES E. N., MAGO B. F. Stop MDEA CO₂ Unit Corrosion, Hydrocarbon Processing, August 1971, p. 109-112.
- HLAVINKA, M. W., HERNADEZ-VALENCIA, V.N., BULLIN J. A; Influence of Process Operations on VOC and CTEX Emissions from Glycol Dehydration Units, Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention, Tulsa, OK: Gas Processors Association, 1993, p – 100-106.
- HURON, M. J., VIDAL, J.. New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures. Fluid Phase Equilib., v. 3, p.225, 1979.
- JOU, F. Y., MATHER, A., OTTO, F. Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1982, 21, 539.

- KATZ, D. L., LEE, R. L. Natural Gas Engineering: Production and Storage, McGraw-Hill Publishing Company, 1990.
- KENT, R. L., EINSENBURG, B. Better data for amine treating. Hydrocarbon Process. 1976, 55, 87.
- KELLY, W. How Amine Guard Saves Energy, Hydrocarbon Processing, July 1977, p 118-119.
- KOHL, A. L., RIESENFELD, F.C. Gas Purification. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, Fourth Edition, 1985.
- KOSSEIM, A J., McCULLOUGH, J. G. E., BUTWELL, K. F. Treating Acid & Sour Gas: Corrosion-Inhibited Amine Guard ST Process. Chem. Eng. Progr., October 1984.
- KURANOV, G., RUMPF, B., MAURER, G., SMIRNOVA, N. VLE modelling for aqueous systems containing methyldiethanolamine, carbon dioxide and hydrogen sulphide, Fluid Phase Equilibria, 1997, 136, 147.
- LANZER, T. Utilização de um modelo termodinâmico preditivo para a obtenção de propriedades físico-químicas da gasolina. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Paraná, Curitiba, 2004.
- LAWSON, J. D., GARST, A. W. Gas Sweetening Data: Equilibrium solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Monoethanolamine and Aqueous Diethanolamine Solutions. Journal of Chemical Engineering Data vol 21, nº1, 1976, 20-30.
- LEE, J., OTTO, F., MATHER, A. E. Partial Pressure of Hydrogen Sulfide over Aqueous Diethanolamine solutions. Journal of Chemical and Eng. Data, vol 18, nº4, 1973. 420.
- LEE, J., OTTO, F., MATHER, A. E. Solubility of Mixture of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in 5,0 N, Monoethanolamine Solution. Journal of Chemical and Eng. Data, vol 20, nº2, 1975. 161-163.

- LEE, J., OTTO, F., MATHER, A. E. Equilibrium between Carbon Dioxide and Aqueous Monoethanolamine Solutions. J. appl. Chem. Biotechnol. 1976a, 26, 541-549.
- LEE, J., OTTO, F., MATHER, A. E. The Measurement and Prediction of the solubility of Mixtures of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide in a 2,5 N Monoethanolamine Solution. The Canadian Journal of Chemical Eng., vol 54, June, 1976b. 214-219.
- LEE, J., OTTO, F., MATHER, A. E. Equilibrium in Hydrogen Sulfide-Monoethanolamine-Water System. Journal of Chemical and Eng. Data, vol 21, n°2, 1976c. 207-208.
- LEECRAFT, J. Field Handling of Natural Gas, Petroleum Extension Service – Division of Continuing Education, University of Texas at Austin, 1987.
- MADDOX, R. N., BHAI, A. M. THOMAS-COOPER P. A; ELIZONDO, E. M.. Correlation of Acid Gas-Ethanolamine Equilibrium using Ionic Concentrations. Plant/Operations Progress, vol 6, n°2, abril 1987, 112-117.
- MADDOX, R. N., MORGAN, J. Gas Conditioning and Processing: Gas and Liquid Sweetening, Vol 4, Campbell Petroleum Series, 1998.
- MAIOLI, G., GURUCHAGA, G., RAVENTOS, M. Guías para el diseño, operación y mantenimiento de plantas de tratamiento con amina. Primeras jornadas sobre operación y mantenimiento de plantas de aminas. 30, 31 de Octubre e 1 de noviembre de 2002. Tartagal – Salta – Argentina.
- MANNING, F., THOMPSON, R.E. Oilfield Processing of Petroleum – Volume one: Natural Gas, Pennwell Publishing Company, 1991.
- MATAR, S., HATCH, L.F. Chemistry of Petrochemical Processes, Gulf Professional Publishing, 2001.
- MICHELSSEN, M. L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equation of state Fluid Phase Equilib. v. 60, p.213, 1990.
- MOLLERUP, J. A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. Fluid Phase Equilib. v. 25, p.323, 1986.

- MORALES, G.V., CABRERA, D.E., TIRADO, G.M. Selección de aminas para unidades de endulzamiento de gas natural. Primeras Jornadas Sobre Operación y Mantenimiento de Plantas de Aminas, 30, 31 de Outubro e 01 de novembro, Tartagal – Salta - Argentina, 2002.
- MOTOMURA, R. A. Equilíbrio em Misturas Gás Natural – Água, tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas/Brasil, 1989.
- OUWERKERK, C. Design for Selective H₂S absorption, Hydrocarbon Processing, April 1978, p. 89-94.
- OXITENO, Ind. e Comércio. Relatório Interno, 2006.
- PATIL, P. PhD Thesis, University of Manchester, Manchester, UK. 2005.
- PATIL, P, MALIK, Z., JOBSON, M. Prediction of CO₂ and H₂S solubility in aqueous MDEA solutions using an extended Kent and Eisenberg model. Chemical and Absorption, Symposium Series, n°152. p. 498-510. 2006a.
- PATIL, P., MALIK, Z., JOBSON, M. Retrofit design for gas sweetening processes. Chemical and Absorption, Symposium Series, n° 152. p. 460-468. 2006b.
- PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam., v. 15, p. 59, 1976.
- POSEY, M. L., ROCHELLE, G. T. A thermodynamic model of methyldiethanolamine-CO₂-H₂S-Water. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 3944.
- REDLICH, O., KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chem. Rev., v. 44, p. 233, 1949.
- SIDI-BOUMEDINE, R., HORSTMANN, S., FISCHER, K., PROVOST, E., FURST, W., GMEHLING, J. Experimental determinations of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. Fluid Phase Equilibria, 218 (2004a), 149-155.
- SIDI-BOUMEDINE, R., HORSTMANN, S., FISCHER, K., PROVOST, E., FURST, W., GMEHLING, J. Experimental determinations of carbon dioxide solubility

- data in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 218 (2004b), 85-94.
- SIGMUND, P. W., BUTWELL, K. F., WUSSLER A. J., HS Process Removes H₂S selective, *Hydrocarbon Processing*, May 1981, p 118-124.
- SMIRNOVA, N.A., VICTOROV, A. I. Thermodynamic properties of pure fluids and solutions from the hole group-contribution model. *Fluid Phase equilibria*, 1987, 34, 235.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, p. 1197, 1972.
- TALAVERA, R, M. R. Caracterização de sistemas, simulação e otimização de etapas da planta de processamento de gás natural,. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas/Brasil, 2002.
- TENNYSON, R.N., SHAAF, R.P. Guidelines Can Help Choose Proper Process for Gas – Treating Plants. *The Oil and Gas Journal*, January, 10, 1977, p 78-86.
- TWU, C.H., TASSONE, V., SIM, W.D., WATANASIR, S. Advanced equation of state method for modeling TEG-water for glycol gas dehydration. *Fluid Phase Equilibria* 228-229, 2005, 213-221.
- VALLÉE, G., MOUGIN, P., JULIAN, S., FURST, W. Representation of CO₂ and H₂S absorption by aqueous solutions of diethanolamine using an electrolyte equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38. 3473.
- VAN KONYNENBURG, P. H., SCOTT, R. L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, v. 298, p. 495, 1980.
- WEI, Y. S., SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.
- WEILAND, R. H., CHAKRAVARTY, T., MATHER, A. E. Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1419-1430.

- WENDLAND, M., SALEH, B. E., FISCHER, J. Accurate Thermodynamic Properties from the BACKONE Equation for the Processing of Natural Gas. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 938-951.
- WONG, S. S. H., SANDLER, S. I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal*, v. 38, p. 671, 1992.
- ZHOUL, L., ZHONG, L.M., YU, M., ZHOU, Y.P. Sorption and desorption of a minor amount of H₂S on silica gel covered with a film of triethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (7): 1765 – 1767. Mar, 31, 2004.
- ΦI, E. L. Estimation of Tray efficiency in dehydration absorbers. *Chemical Engineering and Processing* 42, 2003, p. 867-878.