



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Estudo da influência das condições de operação de coluna de adsorção de gás natural no tempo de ruptura e capacidade de adsorção**

*Autor: Rubens Capelari Zobot*

*Orientadores: Luciane Ferreira Trierweiler*

*Marcelo Farenzena*

*Coorientador: Karinne do Nascimento Vieira*

Porto Alegre, maio de 2021



Autor: Rubens Capelari Zobot

Estudo da influência das condições de operação de  
coluna de adsorção de gás natural no tempo de ruptura  
e capacidade de adsorção

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química*

Orientadores: Luciane Ferreira Trierweiler  
Marcelo Farenzena  
Coorientador: Karinne do Nascimento Vieira

Banca Examinadora:

Professor Doutor, Marcio Schwaab, UFRGS

Mestre, Roger Kober, UFRGS

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço meus pais, Gilberto e Sueli, por desde sempre me incentivarem em meus objetivos e por prestarem todo o suporte necessário para que eu os atingisse. Agradeço também meu irmão Arthur pela companhia, principalmente no último ano.

Queria agradecer também todos os professores dos quais tive o privilégio de ser aluno nesses últimos anos. Todos contribuíram para meu crescimento e aprendizado e sem eles eu não chegaria até aqui. Em especial, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Luciane Ferreira Trierweiler, ao Prof. Marcelo Farenzena e Karinne do Nascimento Vieira, por todo o suporte e orientação durante a construção dessa tese.

Agradeço todas as pessoas que tive a oportunidade de conhecer durante meus anos de faculdade. O apoio em sala de aula, a colaboração em projetos, o incentivo em objetivos pessoais, a amizade nos momentos difíceis e a parceria nos momentos de celebrar foram fundamentais na minha caminhada e vão ser guardados com carinho em minha memória. Citar o nome de todos que foram importantes nessa jornada seria impossível, e tenho muita sorte de poder dizer isso.

Meus mais sinceros agradecimentos a todos.

## RESUMO

O gás natural é hoje uma importante fonte de energia que compreende uma parcela significativa da demanda mundial de energia primária. A presença de vapor de água em uma corrente de gás natural pode causar danos e corrosão na estrutura da tubulação devido à deposição de hidratos. Dessa forma se faz necessária a adoção de processos de desidratação do gás natural, o qual pode ser realizado utilizando diversas estratégias, dentre as quais se destaca o uso de peneiras moleculares por sua alta capacidade de adsorção e remoção seletiva da água da corrente de gás. A utilização de um modelo matemático para dimensionamento, otimização e operação é uma alternativa ao uso de dados obtidos de plantas pilotos por permitir considerar condições de operação instáveis. Esse estudo se propõe a apresentar uma modelagem simplificada do processo de desidratação, o qual permita a análise dos efeitos das condições de entrada do processo: temperatura da corrente gasosa, pressão, vazão e concentração de água, nas variáveis de interesse na saída: tempo de operação dentro da especificação e concentração de água adsorvida no leito, de forma a obter uma equação simples que relacione tais fatores. O processo considerado foi TSA (*Temperature Swing Adsorption*) e uso de zeólita 3A como sólido adsorvente. O modelo é considerado pseudo-homogêneo e foi construído a partir da equação de balanço de massa, equação de taxa de adsorção, isoterma de equilíbrio balanço de energia e equação de Ergun para queda de pressão. A construção do modelo foi realizada no *JModelica* no *Python 2.7*, e a simulação foi realizada no *Python 3.7*. As equações que relacionam as condições de entrada com as condições de saída foram obtidas no *Python 3.7* utilizando ajuste de curva em uma amostra aleatória dos dados simulados e comparados com o restante dos dados obtidos para avaliar sua capacidade de prever o processo. A partir dos resultados obtidos identificou-se que o tempo de ruptura é influenciado de forma mais significativa pela vazão e concentração de vapor na entrada e a concentração de água no adsorvente é influenciada de forma mais significativa pela temperatura da alimentação.

**Palavras-chave:** *Desidratação, Adsorção, Gás natural*

## Abstract

Natural gas is an important source of energy that comprises a significant portion of the world's primary energy demand. The presence of water vapor in a natural gas stream can cause damage and corrosion to the piping structure due to the deposition of hydrates. Thus, it is necessary to adopt dehydration processes of natural gas, which can be carried out using several strategies, among which the use of molecular sieves stands out for their high adsorption capacity and selective removal of water from the gas stream. The use of a mathematical model for dimensioning, optimization and operation is an alternative to the use of data obtained from pilot plants as it allows considering unstable operating conditions. This study proposes to present a simplified modeling of the dehydration process, which allows the analysis of the effects of the conditions of entry of the process: temperature of the gas stream, pressure, flow and water concentration, in the variables of interest at the exit: time of operation within the specification and concentration of water adsorbed on the bed, in order to obtain a simple equation that relates such factors. The process considered was TSA (Temperature Swing Adsorption) and the use of 3A zeolite as an adsorbent solid. The model is considered pseudo-homogeneous and was built from the mass balance equation, isotherm adsorption equilibrium rate equation and energy balance. The construction of the model was performed in *JModelica* in *Python 2.7*, and the simulation was performed in *Python 3.7*. The equations that relate the input conditions to the output conditions were obtained in *Python 3.7* using curve fitting in a random sample of the simulated data and compared with the rest of the data obtained to assess its ability to predict the process. From the results obtained, it was identified that the rupture time is influenced more significantly by the flow and concentration of vapor at the entrance and the concentration of water in the adsorbent is influenced more significantly by the temperature of the feed.

***Palavras-chave:*** *Dehydration, Adsorption, Natural gas*

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Estrutura da zeólita A. Extraída de (MELO; RIELLA, 2010) .....	4
Figura 2. Esquema típico de uma unidade de desidratação TSA. Extraída de (BRAUN, 2018) ..	5
Figura 3. Relação entre concentração de vapor de água no gás e tempo de operação em diferentes secções do leito .....	15
Figura 4. Relação entre concentração de vapor de água no leito e tempo de operação em diferentes secções do leito .....	16
Figura 5. Relação entre concentração de vapor de água no gás e tempo de operação em diferentes secções do leito (até o tempo de ruptura) .....	16
Figura 6. Relação entre concentração de vapor de água no leito e tempo de operação em diferentes secções do leito (até o tempo de ruptura) .....	17
Figura 7. Tempo de ruptura em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada para os dados de treino .....	19
Figura 8. Concentração de água no leito em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada para os dados de treino .....	20
Figura 9. Correlação entre o tempo de ruptura de teste e predito .....	20
Figura 10. Correlação entre a concentração de água no adsorvente de teste e predito .....	20
Figura 11. Tempo de ruptura em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada .....	22
Figura 12. Concentração de água no adsorvente em função da temperatura, pressão, .....	22

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores das variáveis de entrada utilizados para simulação (faixa de operação rotineira). .....	12
Tabela 2. Propriedades do adsorvente (zeólita 3A). .....	13
Tabela 3. Propriedades do fluido (vapor de água e metano). .....	13
Tabela 4. Parâmetros da isoterma (Langmuir). .....	13
Tabela 5. Propriedades do leito. ....	13
Tabela 6. Parâmetros térmicos. ....	14
Tabela 7. Análise de significância dos termos da Equação (31) .....	17
Tabela 8. Análise de significância dos termos da Equação (33). .....	18
Tabela 9. Parâmetros estatísticos (dados de teste). .....	21
Tabela 10. Parâmetros estatísticos (dados de treino). .....	21
Tabela 11. Correlações entre variáveis de entrada e saída. ....	21
Tabela 12. Relação vazão/cores gráficos 5-D. ....	23



**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

LDF	<i>Linear Driving Force</i>
MAE	<i>Mean Absolute Error</i>
MSE	<i>Mean Squared Error</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PTSA	<i>Pressure and Temperature Swing Adsorption</i>
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$a_p$	Razão entre a área superficial externa da partícula e o volume
$a_{s1}$	Área superficial por unidade de massa
$a_{s2}$	Área superficial por unidade de volume
$b(T_g)$	Constante de equilíbrio da isoterma
$c_0$	Concentração do componente i na alimentação
$c_i$	Concentração do componente i na fase gás
$C_{pg}$	Capacidade calorífica do gás
$C_{ps}$	Capacidade térmica do adsorvente
$D_{ki}$	Difusividade de Knudsen
$D_{mi}$	Difusividade molecular do componente i na mistura
$D_{pi}$	Coefficiente de difusividade efetivo
$d_p$	Diâmetro da partícula
$D_{zi}$	Coefficiente de dispersão axial efetivo do leito
$h_i$	Coefficiente de troca térmica entre o gás e o adsorvente
$K_D$	Queda de pressão viscosa
$k_{fi}$	Coefficiente de resistência à transferência do filme fluido
$k_i$	Coefficiente de transferência de massa global
$\frac{1}{k_i}$	Parâmetro global de resistência à transferência de massa
$K_V$	Queda de pressão cinética
$K_{ax}$	Dispersão axial efetiva
$K_g$	Condutividade térmica do gás
$l$	Comprimento
$M_i$	Massa molar da espécie i

---

$Nu$	Número de Nusselt
$P_0$	Pressão na alimentação
$Pe$	Número de Péclet
$P_g$	Pressão parcial da água
$Pr$	Número de Prandtl
$q_0$	Concentração do componente i na fase adsorvente em equilíbrio com a concentração do componente i na alimentação na temperatura de alimentação
$q_i$	Concentração do componente i na fase adsorvente
$q_i^*$	Concentração de equilíbrio para o componente i na fase adsorvente
$q_{sat}(T_g)$	Número total de sítios por unidade de peso ou volume
$R$	Constante dos gases ideais
$R^2$	Coefficiente de determinação
$Re$	Número de Reynolds
$r_p$	Raio do adsorvente
$Sc$	Número de Schmidt
$sh_i$	Número de Sherwood
$t$	Tempo
$T_0$	Temperatura de adsorção
$T_g$	Temperatura do gás
$T_{ref}$	Temperatura de referência
$T_s$	Temperatura do adsorvente
$V_0$	Vazão de alimentação
$z$	Coordenada axial
$Z$	Fator de compressibilidade
$\Delta H$	Calor de adsorção

$\Delta H_{iso}$	Calor isotérmico de adsorção
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\varepsilon_p$	Porosidade do adsorvente
$\theta_g$	Adimensionalização da temperatura do gás
$\theta_s$	Adimensionalização da temperatura do sólido adsorvente
$l$	Adimensionalização do comprimento
$\rho_b$	Massa específica bulk
$\rho_p$	Densidade da partícula
$\Upsilon$	Adimensionalização da concentração de água no adsorvente
$v$	Velocidade superficial do gás
$\tau$	Adimensionalização do tempo
$\chi$	Adimensionalização da concentração de vapor de água no gás

## SUMÁRIO

RESUMO	iii
Abstract	iv
LISTA DE TABELAS	vi
SUMÁRIO	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Processo de desidratação do gás natural	3
2.1.1 Adsorção por peneiras moleculares	3
2.1.2 Adsorção por mudança de temperatura	4
2.2 Modelagem	5
3 Metodologia	7
3.1 Balanço de massa	7
3.2 Balanço de energia	9
3.3 Isoterma de equilíbrio	10
3.4 Balanço de quantidade de movimento	10
3.5 Adimensionalização das equações	11
3.6 Simulações	12
3.7 Ajuste dos parâmetros	14
4 Resultados	15
4.1 Modelo simplificado	15
4.2 Equações de operação	17
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	24
REFERÊNCIAS	25



## 1 Introdução

Gás natural é atualmente uma importante fonte de energia, sendo um combustível que pode ser encontrado em jazidas associado ao petróleo e água. Nos últimos anos o gás natural apresentou um crescimento significativo em sua contribuição na demanda mundial por energia primária. A presença de vapor de água em uma corrente de gás natural pode causar danos e corrosão na estrutura da tubulação devido à deposição de hidratos na estrutura. Desse modo, faz-se necessária a desidratação do gás, o qual é realizado principalmente com o uso de peneiras moleculares, as quais geralmente são compostas por sólidos dessecantes, como zeólitas, sílica gel e alumina (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018).

A adsorção da água ocorre principalmente na superfície altamente polar dentro dos poros do adsorvente. A utilização de sólidos com essa característica, como zeólitas, permite uma alta capacidade de adsorção da água e outros componentes polares, mesmo quando esses se encontram em baixas concentrações, o que se adequa às necessidades de processos industriais e evita corrosão em tubulações (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018).

A forma de trabalho de um determinado processo varia ao longo do tempo, sofrendo desvios das condições especificadas em seu dimensionamento. Isso pode ser ocasionado por mudanças na alimentação, troca de equipamentos, etc. (TURTON et al., 2009). Para relacionar as condições de entrada do processo com as de saída podem ser usadas equações ou curvas de operação, que relacionam de forma simples as variáveis de entrada do processo com determinada variável de saída.

Dito isso, o processo de desidratação do gás natural sofre alterações em sua operação ao longo do tempo devido a diversos fatores, como mudanças na composição da alimentação, vazão, temperatura e pressão, além de saturação do leito. Dessa forma, uma equação de operação simples que relacione esses fatores pode não só ser útil para prever o comportamento do processo, mas também identificar oportunidades de obter melhores resultados em sua operação, o que pode acarretar redução de custos por troca do sólido adsorvente e manutenção de equipamentos por reduzir a formação de hidratos e corrosão, paralização de unidades e pela própria dificuldade de acesso à planta em casos de plataformas *offshore*.

O objetivo desse trabalho é, a partir da solução do conjunto de equações do modelo semi-empírico do processo de desidratação do gás natural, obter curvas de operação relacionando as variáveis de entrada do processo, temperatura e pressão da alimentação, concentração de água na alimentação e vazão de alimentação, com as variáveis de interesse de saída do processo, tempo de operação dentro das especificações do processo e concentração de água no adsorvente, e avaliar a capacidade dessas equações de prever as variáveis de saída com o uso de parâmetros estatísticos.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos precisam ser atingidos:

- Modelagem fenomenológica simplificada da desidratação de gás natural através de peneiras moleculares;
- Estudo do efeito de variações nas condições de entrada e suas correlações com as variáveis de saída;

- Obtenção de equações simples, válidas para uma determinada faixa de valores, que relacionem com precisão as variáveis de entrada do processo com cada uma das variáveis de saída;
- Avaliação estatística da validade das equações obtidas;

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos. O primeiro aborda as motivações e objetivos gerais e específicos desse estudo; o segundo consiste em uma revisão bibliográfica com os temas relevantes para esse estudo: análise do processo de desidratação do gás natural, adsorção por peneiras moleculares, adsorção por mudança de temperatura e modelagem do processo; o terceiro capítulo apresenta a metodologia do estudo: balanço de massa, balanço de energia, isoterma de equilíbrio e adimensionalização de equações utilizadas, simulações realizadas e ajuste de parâmetros e estatística; o quarto capítulo apresenta os resultados obtidos a partir das simulações e o quinto as conclusões do estudo.



## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Processo de desidratação do gás natural

A adsorção de água do gás natural em leito sólido é amplamente empregada devido sua alta capacidade de retenção de contaminantes. Nesse processo, o componente que se deseja separar migra do fluido, que ao final do processo possui concentração de água reduzida ou até eliminada, para a superfície do sólido poroso, que termina o processo rico em água e, portanto, precisa ser regenerado para ser novamente utilizado na etapa de adsorção (BRAUN, 2018).

O gás natural é composto principalmente de metano com quantidades decrescentes de etano, propano e componentes mais pesados. Normalmente é saturado com vapor de água e pode conter gases inertes e gases ácidos, como dióxido de carbono ( $CO_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e mercaptanas (MOURA DE CARVALHO, 2018). Antes de ser alimentado na unidade de adsorção, o gás natural geralmente passa por um processo de remoção do  $H_2S$  (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018).

A remoção de água do gás natural é realizada com o objetivo de evitar corrosão e entupimento em equipamentos e tubulações devido à formação de hidratos. A presença de água também pode comprometer processos de transformação do gás natural, tanto alterando equilíbrios de reação quanto diminuindo a vida útil de equipamentos. As especificações de remoção de água variam consideravelmente com as aplicações posteriores do gás natural, geralmente se mantendo na ordem de conteúdo líquido em partes por milhão no gás de saída (TERRIGEOL; TRIFILIEFF, 2015).

#### 2.1.1 Adsorção por peneiras moleculares

Peneiras moleculares são adsorventes de aluminossilicato feitos de um material poroso chamado zeólita. Esse material possui uma estrutura cristalina com canais e poros com uma grande área superficial eletronicamente ativa, o que permite que seletivamente capture e retenha moléculas polares que sejam pequenas o suficiente para entrarem em seus poros. Quanto maior a temperatura maior a capacidade de adsorção, e com o aumento de temperatura há dessorção das moléculas (TERRIGEOL; TRIFILIEFF, 2015).

Diferentes tipos de zeólita podem ser usadas dependendo da aplicação, e são três os tipos comumente utilizados em aplicações comerciais: zeólita A, *Faujasite* e *Pentasil*. Os poros da zeólita A são restringidos por anéis de oxigênio de 8 membros. As aberturas dessa estrutura são de aproximadamente 3 Å para a forma  $K^+$  (3A), 3.8 Å para a forma  $Na^+$  (4A) e 4.3 Å para a forma  $Ca^{2+}$  (5A). A *Faujasite* é representada por duas formas, X e Y, por poros restringidos por anéis de oxigênios de 12 membros. Os poros da *Faujasite* são relativamente grandes, com aberturas de aproximadamente 8.1 Å. As zeólitas X e Y variam apenas no que se refere a densidade catiônica, que afeta por sua vez as propriedades de adsorção. As zeólitas do tipo *Pentasil* possuem poros restringidos por anéis de oxigênio de 10 membros, o que proporciona aberturas de aproximadamente 6 Å (KOHL; NIELSEN, 1997). Nesse estudo será usado como referência uma unidade de desidratação que utiliza zeólita 3A como sólido adsorvente. A Figura 1 mostra a estrutura de uma zeólita A.

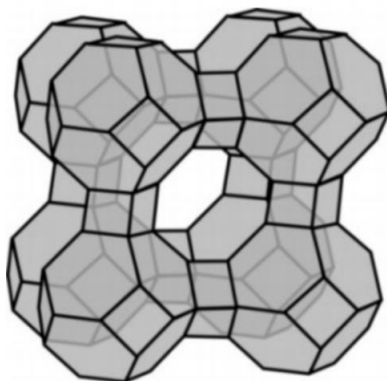


Figura 1. Estrutura da zeólita A. Extraída de (MELO; RIELLA, 2010)

Além da desidratação do gás natural, a zeólita também é utilizada em processos de adsorção de carbonilas de ferro e níquel, como catalisador na conversão de metanol para etanol, remoção de enxofre, compostos nitrogenados e halogêneos, entre outras aplicações (KOHL; NIELSEN, 1997).

No processo de desidratação, a água migra do meio líquido para a superfície do sólido adsorvente devido às interações entre as moléculas do líquido e o filme líquido que encobre o sólido e deste para a superfície porosa do sólido (BRAUN, 2018). Dessa forma, a água é seletivamente concentrada na superfície interna do sólido, enquanto o gás natural purificado passa através do leito.

### 2.1.2 Adsorção por mudança de temperatura

Devido à adsorção ocorrer em batelada e o processo de tratamento do gás como um todo ser contínuo, o processo de desidratação do gás natural ocorre comumente em uma operação cíclica contínua, com pelo menos dois vasos paralelos que alternam entre si etapas de adsorção e regeneração. Dentre os processos existentes destacam-se a adsorção por oscilação entre a pressão e a temperatura (PTSA - *Pressure and Temperature Swing Adsorption*), por mudança de pressão (PSA - *Pressure Swing Adsorption*) e por mudança de temperatura (TSA - *Temperature Swing Adsorption*). O processo utilizado como referência foi o TSA, no qual se utiliza elevação de temperatura no leito na etapa de regeneração (BRAUN, 2018).

A adsorção por mudança de temperatura ou ciclo de regeneração por mudança de temperatura (TSA) se baseia na dessorção do componente adsorvido pelo aumento da temperatura. O gás a ser tratado é passado através do leito a uma temperatura relativamente baixa até o leito estar saturado com a impureza a esta temperatura do ciclo de adsorção. A temperatura do leito é então aumentada, e o gás é passado através do leito até que o equilíbrio seja atingido na temperatura mais alta com a impureza removida do leito. À baixas temperaturas, a adsorção é mais favorecida que a dessorção, enquanto em temperaturas mais altas a dessorção predomina (KOHL; NIELSEN, 1997).

Uma unidade TSA opera com no mínimo dois vasos com leito de peneira molecular, estando um vaso em ciclo de adsorção (desidratação) e o outro em ciclo de dessorção (regeneração). O número de vasos é dependente da vazão a ser tratada em decorrência da velocidade do gás no leito, da dimensão dos vasos e do grau de flexibilidade que se deseja na plataforma quando na ocasião da troca de inventário dos vasos (KOHL; NIELSEN, 1997).

Na etapa de adsorção, o gás úmido entra em fluxo descendente nos vasos que contém o adsorvente e sai pela abertura inferior do vaso, desidratado. O leito em adsorção permanece em operação durante o tempo especificado em projeto. Parte do gás desidratado é desviado para regenerar o leito, sendo aquecido por permutadores ou energia elétrica até a temperatura de regeneração requerida seja atingida, a qual depende das características do adsorvente. O gás de regeneração entra em fluxo ascendente no vaso e posteriormente é enviado para um resfriador onde parte da água é condensada e removida posteriormente em um vaso separador, sendo o gás redirecionado para o início do processo. Um compressor é utilizado para permitir que o gás circule pelo sistema, superando as perdas de cargas do circuito (BRAUN, 2018). A Figura 2 apresenta um esquema típico de uma unidade de desidratação TSA.

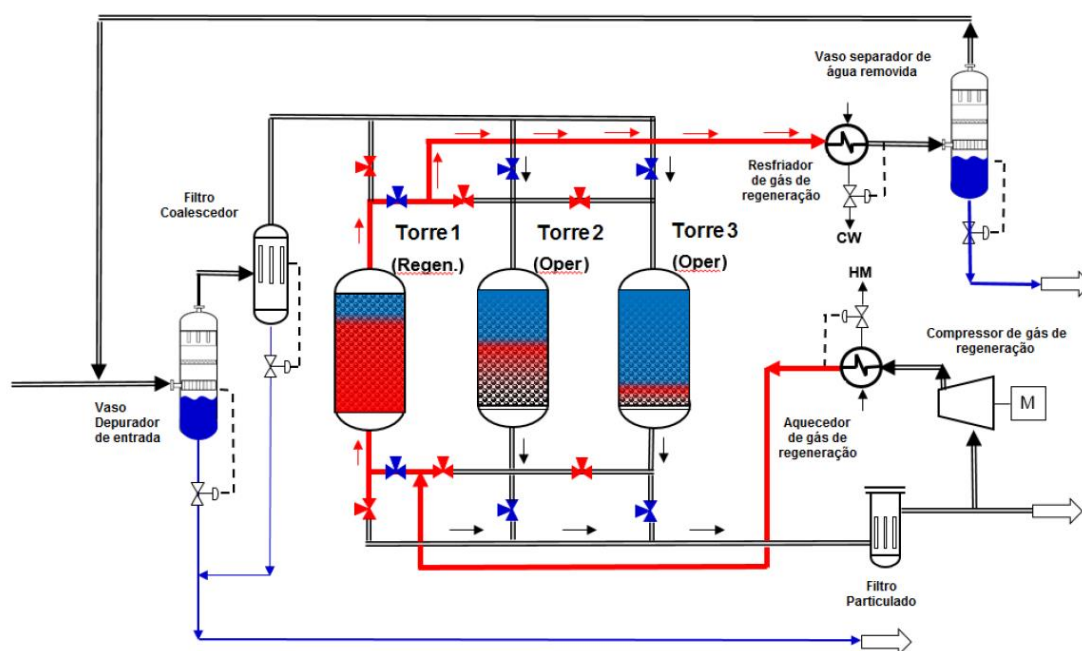


Figura 2. Esquema típico de uma unidade de desidratação TSA. Extraída de (BRAUN, 2018)

Na Figura 2, a coloração azul indica água ou a parte do leito que está saturada com água. A coloração vermelha indica gás aquecido ou a zona de transferência de massa nos leitos que estão na etapa de adsorção, uma vez que a adsorção é um fenômeno exotérmico. Sendo assim, o primeiro leito da esquerda para a direita encontra-se em regeneração, enquanto os demais estão em adsorção. A figura retrata o ponto no qual ocorreria a troca de leitos, com o terceiro leito entrando em regeneração e o primeiro leito em adsorção (BRAUN, 2018).

## 2.2 Modelagem

O projeto do processo de desidratação do gás natural em escala industrial pode ser feito baseado em dados empíricos a partir de uma planta piloto. Porém, um modelo matemático é uma alternativa de interesse tanto para o design do processo como para otimização de unidades em operação (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018). Devido a isso o desenvolvimento de um modelo matemático para o processo de desidratação do gás tem sido o foco de diversos estudos nos últimos anos.

Diversas abordagens já foram utilizadas para obter um modelo matemático preditivo, simples e eficiente para a desidratação do gás natural de forma a reduzir o custo computacional. Braun (2018) propôs um modelo para predição da curva de ruptura a partir de informações de equilíbrio e cinética utilizando o método das diferenças finitas em modelos baseados em regras empíricas de projeto e modelos fenomenológicos rigorosos para otimização de projetos de unidades de desidratação de gás natural por adsorção em leito sólido tipo TSA. Os resultados obtidos através do modelo proposto foram equivalentes aos dados do dimensionamento de unidades reais e concordam com a resposta analítica de referência. A conclusão do estudo foi que o uso de um modelo matemático pode gerar uma economia significativa em otimização e dimensionamento de unidades se comparado com dados provenientes de semelhança com projetos anteriores.

Aleghafouri e Davoudi (2018) definiram um modelo para prever a performance de uma unidade de desidratação de gás natural e avaliar os efeitos de diferentes parâmetros operacionais de um processo PTSA durante etapas sequenciais de ciclos de operação para remoção de umidade, indicando a assertividade do dimensionamento dos equipamentos. Para isso foram utilizadas as equações: modelo molecular do vapor de água no gás natural, balanço de massa global, equação de queda de pressão e dois balanços de energia para as fases sólidas e gás em uma coluna adiabática. O modelo foi resolvido utilizando o método de diferenças finitas para as derivadas espaciais. Os resultados alcançados foram a identificação de um superdimensionamento da unidade, fazendo que ela não operasse em condições ótimas, e que as condições ótimas são atingidas utilizando ciclos de adsorção de 22 horas e regeneração de 9 horas com uma temperatura máxima de 240°C.

Gholami (2010) estabeleceu um modelo matemático que relaciona variáveis do processo, como diâmetro das partículas, queda de pressão e tortuosidade da partícula com o tempo de ruptura, abrangendo variação da velocidade do gás ao longo do leito, perda de pressão calculada pela equação de Ergun modificada, isoterma de Langmuir estendida, Peng-Robinson com relação PVT, concentração e temperatura constante na direção radial, fluxo empistonado dispersivo, leito isolado, modelo cinético baseado em resistência à difusão nos macroporos e LDF nos microporos. O modelo foi resolvido pelo método dos volumes finitos. Os resultados mostraram que o tempo de ruptura diminui linearmente com o quadrado do diâmetro das partículas e diminui linearmente com o inverso da tortuosidade das partículas e a queda de pressão diminui com o aumento do diâmetro das partículas.

### 3 Metodologia

#### 3.1 Balanço de massa

Para o modelo matemático foram adotadas as seguintes premissas (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018):

- O gradiente de concentração e temperatura nas direções radial e angular são desprezíveis;
- O comportamento dinâmico do fluido obedece ao modelo de dispersão axial do fluxo no leito;
- A difusão e adsorção dentro das partículas é considerada como um modelo cinético agrupado de transferência;
- A taxa de transferência de massa é representada pelo modelo de força motriz linear entre as concentrações de saturação e adsorvida no sólido;
- A queda de pressão ao longo do leito é obtida através da equação de Ergun;
- As colunas de adsorção operam sob condições adiabáticas obtidas na escala industrial real;
- A distribuição da temperatura através das fases adsorvente e adsorvato são negligenciáveis e considerada como um modelo agrupado;
- A capacidade térmica do adsorvente e do adsorvato são consideradas constantes;
- O calor de adsorção varia com a superfície de cobertura. Porém, é considerada constante nesse estudo.

Considerando as condições acima, a equação do balanço de massa é representada pelas equações (1) e (2) (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial v c_i}{\partial z} + D_{zi} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (1)$$

ou

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial v c_i}{\partial z} + \varepsilon D_{zi} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2)$$

O termo à esquerda corresponde ao acúmulo do componente  $i$  no leito, o primeiro termo à direita corresponde ao termo advectivo, o segundo à dispersão axial, o terceiro ao processo de adsorção nas partículas adsorventes. O termo  $c_i$  corresponde à concentração do componente  $i$  na fase gás e  $q_i$  na fase adsorvente,  $z$  é a coordenada axial,  $t$  é o tempo,  $v$  é a velocidade superficial do gás,  $\rho_p$  é a densidade da partícula,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $D_{zi}$  é o

coeficiente de dispersão axial efetivo no leito, que pode ser obtido pela equação (3) (BIRD; STEWART; LIGHFOOT, 2002).

$$\frac{\varepsilon D_{zi}}{D_{mi}} = 20 + 0,5 Sc Re \quad (3)$$

onde  $D_{mi}$  é a difusividade molecular do componente  $i$  na mistura,  $Re$  é o número de Reynolds e  $Sc$  é o número de Schmidt. De acordo com as considerações feitas, um modelo de força motriz linear (LDF) é usado para descrever a taxa de transferência entre o gás e a fase sólida (CRUZ; MAGALHÃES; MENDES, 2006; FAROOQ; RUTHVEN, 1990).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i) \quad (4)$$

onde  $k_i$  é o coeficiente de transferência de massa global e  $q_i^*$  é a concentração de equilíbrio para o componente  $i$  na fase adsorvente. O parâmetro global de resistência à transferência de massa,  $\frac{1}{k_i}$ , é calculado conforme a equação (5) (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994).

$$\frac{1}{k_i} = \frac{r_p q_0}{3k_{fi}C_0} + \frac{r_p^2 q_0}{15\varepsilon_p D_{pi}c_0} \quad (5)$$

onde  $r_p$  é o raio do adsorvente,  $\varepsilon_p$  é a porosidade do adsorvente,  $c_0$  é a concentração do componente  $i$  na alimentação,  $q_0$  é o valor de  $q$  no equilíbrio com  $c_0$  na temperatura de alimentação  $T_0$ ,  $k_{fi}$  é o coeficiente de resistência à transferência do filme fluido e  $D_{pi}$  é o coeficiente de difusividade efetivo. A difusão no microporo é rápida se comparada às demais taxas de transferência, portanto o termo referente à transferência no microporo pode ser desprezado (RUTHVEN; POST, 2001).

A resistência do filme fluido que encobre o adsorvente é calculada segundo a equação (6) (WAKAO; KAGUEI; FUNAZKRI, 1979).

$$sh_i = \frac{2k_{fi}r_p}{D_{mi}} = 2.0 + 1.1Sc_i^{1/3} Re^{0.6} \quad 3 < Re < 10^4 \quad (6)$$

A resistência do macroporo pode ocorrer por dois principais mecanismos. Resultante do caminho livre médio, que é a distância média percorrida entre duas colisões, chamado de difusão molecular, ou dependendo do diâmetro do poro as colisões entre as moléculas e a parede do poro podem ser a principal resistência à difusão, denominada de difusão de Knudsen, na qual a molécula que colide com a parede do poro é instantaneamente adsorvida e posteriormente liberada em direção aleatória (RUTHVEN, 1984) apud (BRAUN, 2018). O coeficiente de difusividade efetiva  $D_{pi}$ , foi calculado por Bosanquet e abrange esses dois mecanismos (YANG, 1987).

$$\frac{1}{D_{pi}} = \tau \left( \frac{1}{D_{ki}} + \frac{1}{D_{mi}} \right) \quad (7)$$

onde  $D_{ki}$  é a difusividade de Knudsen,  $T_g$  é a temperatura do gás em Kelvin e  $M_i$  é a massa molar da espécie  $i$ , disponível em (YANG, 1987),  $\tau$  é o fator de tortuosidade dado pela equação (8) e mostrada por Suzuki e Smith (1972).

$$D_{ki} = 97r_p \left( \frac{T_g}{M_i} \right)^{0,5} \quad (8)$$

$$\tau = \varepsilon + 1.5(1 - \varepsilon) \quad (9)$$

As condições de contorno para o balanço de massa proposto são:

$$\begin{cases} t = 0, & c_i = 0 & q_i = 0 & (0 \leq z \leq L) \\ z = 0; & c_i = c_0 & & (t > 0) \\ z = L & \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{z=L} = 0 & & (t > 0) \end{cases} \quad (10)$$

### 3.2 Balanço de energia

Variações de temperatura devem ser consideradas devido ao processo de adsorção ser exotérmico e devido às variações na temperatura de alimentação. Como já apontado anteriormente, o processo é considerado como de modo que o balanço de energia na parede será desprezado. O balanço de energia da fase gasosa é dado pela equação (11) (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018).

$$K_{ax} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - v\rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial z} - \rho C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} - a_p \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} h_i (T_g - T_s) = 0 \quad (11)$$

onde  $K_{ax}$  é a dispersão axial efetiva,  $T_g$  é a temperatura do gás,  $T_s$  é a temperatura do adsorvente,  $a_p$  é a razão entre a área superficial externa da partícula e o volume,  $h_i$  é o coeficiente de troca térmica entre o gás e o adsorvente e  $C_{pg}$  é a capacidade calorífica do gás. O balanço de energia na fase sólida pode ser obtido pela equação (12) (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2018).

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \sum_{i=1}^n (-\Delta H) \frac{\partial q_i}{\partial t} + a_p h_i (T_g - T_s) \quad (12)$$

Onde  $C_{ps}$  é a capacidade térmica do adsorvente e  $\Delta H$  é o calor de adsorção. A dispersão axial efetiva pode ser calculada pela equação (13) (BIRD; STEWART; LIGHFOOT, 2002).

$$\frac{K_{ax}}{K_g} = 7 + 0.5PrRe \quad (13)$$

Onde  $Pr$  é o número de Prandtl e  $K_g$  é a condutividade térmica do gás. O coeficiente de troca térmica pode ser obtido pela equação (14).

$$h_i = \frac{NuK_g}{2r_p} \quad (14)$$

Onde  $Nu$  é o número de Nusselt, o qual pode ser obtido pela equação (15) (WAKAO; KAGUEI; FUNAZKRI, 1979).

$$Nu = 2 + 1.1Pr^{1/3}Re^{0.6} \quad (15)$$

As condições de contorno para as equações de balanço de energia são:

$$\begin{cases} t = 0 & T_g = T_0 & T_s = T_0 & (0 \leq z \leq L) \\ z = 0 & & T_g = T_0 & (t > 0) \\ z = L & & \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 & (t > 0) \end{cases} \quad (16)$$

### 3.3 Isoterma de equilíbrio

A isoterma de Langmuir foi a escolhida para o modelo do equilíbrio de adsorção da fase gás, de acordo com a equação (17) (RUTHVEN, 1984).

$$q^* = q_{sat}(T_g) \frac{b(T_g)P_g}{1 + b(T_g)P_g} \quad (17)$$

onde  $P_g$  é a pressão parcial da água,  $b(T_g)$  é a constante de equilíbrio e  $q_{sat}(T_g)$  é o número total de sítios por unidade de peso ou volume. A equação anterior pode ser expressa em termos da concentração fazendo uso da lei dos gases ideais.

A constante  $b(T_g)$  é obtida pela lei de Van't Hoff, conforme a equação (18) (RUTHVEN, 1984).

$$b(T_g) = \frac{b_\infty}{\sqrt{T_g}} \exp\left(\sigma \frac{T_{ref}}{T_g}\right), \sigma = \frac{\Delta H_{iso}}{RT_{ref}} \quad (18)$$

Onde  $T_{ref}$  é a temperatura de referência,  $\Delta H_{iso}$  é o calor isotérmico de adsorção e  $R$  a constante dos gases ideais.  $q_{sat}(T_g)$  é considerado dependente da temperatura e para uma zeólita 3A adsorvendo água a correlação (19) pode ser utilizada (BRAUN, 2018).

$$q_{sat}(T_g) = q_{sat,ref} \exp\left[\delta \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right], \delta = 0,688 \quad (19)$$

### 3.4 Balanço de quantidade de movimento

A queda de pressão ao longo do leito em função da velocidade do fluido foi calculada através da equação de Ergun (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -K_D v - K_V v^2 \quad (20)$$

A condição de contorno que foi utilizada para resolver essa equação está mostrada na equação (21).

$$z = 0 \quad P = P_0 \quad (21)$$



Os parâmetros da equação (20)  $K_D$  e  $K_V$  correspondem a queda de pressão viscosa e cinética, respectivamente e são dados pelas equações (22) e (23) (MACDONALD et al., 1979).

$$K_D = \frac{150\mu(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \quad (22)$$

$$K_V = \frac{1,75(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \quad (23)$$

Onde  $\mu$  é a viscosidade do gás e  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

### 3.5 Adimensionalização das equações

O modelo apresentado foi denominado pseudo-homogêneo, assim, considerou-se a presença de apenas água e metano, de forma que todos os índices “i” das equações foram omitidos e todas as equações foram apresentadas como se houvesse apenas um componente, sendo as grandezas do outro componente obtidas pela subtração de 1. O balanço de massa foi modificado utilizando as variáveis adimensionais de concentração de vapor de água no gás ( $\chi = \frac{C}{C_0}$ ), comprimento ( $l = \frac{z}{L}$ ), tempo ( $\tau = \frac{tv}{L}$ ) e concentração de água no adsorvente ( $Y = \frac{q}{q_0^*}$ ). Sabendo que o número adimensional de Péclet é  $Pe = \frac{Lv}{D_z}$  e  $\rho_b = \rho_p(1 - \varepsilon)$ , ou seja, a massa específica bulk é igual a massa específica da partícula vezes um menos a fração de vazios e chamando de  $D_g = \frac{\rho_b q_0^*}{\varepsilon c_0}$ , aplica-se a regra da cadeia chega-se na equação (24) para o balanço de massa.

$$\frac{\partial \chi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \chi}{\partial l^2} - \frac{\partial \chi}{\partial l} - D_g \frac{\partial Y}{\partial \tau} \quad (24)$$

Chamando  $S = \frac{Lk_i}{v}$  e  $Y^* = \frac{q_i^*}{q_0^*}$  tem-se a equação (25).

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = S(Y^* - Y) \quad (25)$$

Trabalhando a isoterma para deixá-la no formato adimensional e tendo que  $q_0^* = q_{sat} \frac{KLC_0}{1+KLC_0}$  e chamando  $k' = 1 + C_0KL$  tem-se:

$$Y^* = \frac{k' \chi}{1 + KLC_0 \chi} \quad (26)$$

Para o balanço de energia na fase gasosa foram utilizadas as variáveis adimensionais comprimento  $l = \frac{z}{L}$ , tempo ( $\tau = \frac{tv}{L}$ ), temperatura do gás  $\theta_g = \frac{T_g}{T_0}$  e temperatura do sólido adsorvente  $\theta_s = \frac{T_s}{T_0}$ , dividindo a equação por  $T_0$  e chamando de  $\Omega_1 = \frac{K_{ax}}{\rho_g c_{pg} v L}$  e  $\Omega_2 = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{h_i a_s L}{\rho_g c_{pg} v}$  tem-se:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \tau} = \Omega_1 \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial l^2} - \frac{\partial \theta_g}{\partial l} - \Omega_2 (\theta_g - \theta_s) \quad (27)$$

Para o balanço de energia na fase adsorvente utilizam-se as variáveis adimensionais descritas para a fase gasosa e a concentração de água na fase adsorvente  $Y = \frac{q_i}{q_0}$ . Dividindo o balanço de energia para a fase adsorvente por  $T_0$  e chamando  $\Omega_3 = \frac{h_i a_s L}{\rho_g c_{ps} v}$  e  $\Omega_4 = \frac{(-\Delta H) q_0^*}{\rho_g c_{ps} T_0}$  tem-se:

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \Omega_3 (\theta_g - \theta_s) + \Omega_4 S(Y^* - Y) \quad (28)$$

Adimensionalizando as condições de contorno para as condições iniciais e de contorno temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau = 0 \quad \chi = 0 \quad Y = 0 \quad \theta_g = 1 \quad \theta_s = 1 \quad (0 \leq z \leq L) \\ l = 0 \quad \chi = 0 \quad \theta_g = 1 \quad (t > 0) \\ l = 1 \quad \left. \frac{\partial \chi}{\partial l} \right|_{l=1} = 0 \quad \left. \frac{\partial \theta_g}{\partial l} \right|_{l=1} = 0 \quad (t > 0) \end{array} \right. \quad (29)$$

### 3.6 Simulações

As equações apresentadas anteriormente foram inseridas no software *JModelica* e no *Python 2.7*, onde o modelo foi verificado e compilado. A simulação do modelo foi executada no *Python 3.7*, onde se obteve os valores de tempo de operação na especificação de concentração de água de 1 ppmv na saída, concentração de água no adsorvente e capacidade máxima de adsorção do leito em função das condições de entrada do processo, temperatura, pressão, concentração de água e vazão volumétrica. Os valores de entrada do processo utilizados para simulação se encontram na Tabela 1, e todos os valores foram cruzados entre si, resultando um total de 6.561 simulações.

Tabela 1. Valores das variáveis de entrada utilizados para simulação (faixa de operação rotineira).

Temperatura (K)	Pressão (Bar)	Concentração (ppmv)	Vazão (m <sup>3</sup> /s)
290	40	320	15
300	47,5	405	20
310	55	490	25
320	62,5	575	30
330	70	660	35
340	77,5	745	40
350	85	830	45
360	92,5	915	50
370	100	1.000	55

Para as propriedades e constantes do modelo foram considerados o uso de zeólita 3A como sólido adsorvente (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades do adsorvente (zeólita 3A).

Propriedade	Valor	Unidade	Referência
Massa específica “bulk” ( $\rho_b$ )	770	Kg/m <sup>3</sup>	(SIMO et al., 2009)
Massa específica da partícula ( $\rho_p$ )	1200	Kg/m <sup>3</sup>	(SIMO et al., 2009)
Diâmetro da partícula ( $d_p$ )	1,8E-3	m	(BRAUN, 2018)
Porosidade da partícula ( $\varepsilon_p$ )	0,37	-	(SIMO et al., 2009)

Para determinar o coeficiente de compressibilidade foi utilizado o *CoolProp*, uma base de dados de propriedades de fluídos e ar úmido disponível em *Python*, e assumida a simplificação de que o valor de Z não varia ao longo do leito, dependendo apenas da temperatura e pressão de entrada e utilizando como composição de referência uma mistura 99,945% metano e 0,055% água (molar). Para todos outros fatores as concentrações da Tabela 2 foram utilizadas em associação com as propriedades expressas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades do fluido (vapor de água e metano).

Propriedade	Valor	Unidade	Referência
Massa molar ( $M_i$ )	16	g/mol	
Difusividade do vapor de água no metano ( $D_{mi}$ )	0,103E-5	m <sup>2</sup> /s	(BRAUN, 2018)
Viscosidade do fluido ( $\mu$ )	1,25E-5	Kg/m.s	
Difusividade corrigida ( $D_0$ )	3,5E-4	m <sup>2</sup> /s	

Os parâmetros da isoterma de Langmuir considerados podem ser encontrados na Tabela 4, as dimensões do leito na Tabela 5 e as constantes do balanço de energia na Tabela 6.

Tabela 4. Parâmetros da isoterma (Langmuir).

Propriedade	Valor	Unidade	Referência
$b_\infty$	5,3126E-10	$K^{0,5} Pa^{-1}$	
$\sigma$	23,235	-	
$q_{sat,ref}$	4136,67	mol/m <sup>3</sup>	(SIMO et al., 2009)
$\delta$	0,68792	-	
$T_{ref}$	300	K	

Tabela 5. Propriedades do leito.

Propriedade	Valor	Unidade	Referência
Altura (L)	6,2	m	(BRAUN, 2018)
Diâmetro (D)	2,4	m	(BRAUN, 2018)
Porosidade do leito ( $\varepsilon$ )	0,4219	-	(KIM et al., 2016)

Tabela 6. Parâmetros térmicos.

Propriedade	Valor	Unidade	Referência
Área superficial por unidade de massa ( $a_{s1}$ )	500	m <sup>2</sup> /g	(YANG, 1987)
Área superficial por unidade de volume ( $a_{s2}$ )	3,85E+8	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	-
Calor isostérico de adsorção ( $\Delta H_{iso}$ )	57950	J/mol	(SIMO et al., 2009)
Condutividade térmica ( $k_{term}$ )	2,89E-2	J/m.K.s	(BRAUN, 2018)
Capacidade calorífica do adsorvente ( $c_s$ )	1045	J/kg.K	(SIMO et al., 2009)
Capacidade calorífica do gás ( $c_g$ )	2600	J/Kg.K	(SIMO et al., 2009)

Para o modelo foi realizada discretização espacial por método das diferenças finitas com 50 pontos de discretização e o sistema de equações algébricas e diferenciais resultante foi resolvido utilizando o solver *Radau5ODE*. Foi utilizada interpolação linear para obter o valor de tempo de operação para a especificação de concentração na saída, e da mesma forma para obter a concentração de água no adsorvente a partir do tempo obtido no passo anterior. O tempo de processamento para obter as 6.561 simulações foi de 4h15min utilizando um computador com processador *Intel Core i7* de nona geração e 16 Gb de memória RAM.

### 3.7 Ajuste dos parâmetros

A partir dos resultados obtidos foram feitos, também com o uso do *Python 3.7*, ajustes de curva para o tempo de operação dentro da especificação e a concentração de água no adsorvente de forma que a equação obtida possuísse a forma da equação (30).

$$Y = aT_0 + bP_0 + cV_0 + dc_0 + eT_0^2 + fP_0^2 + gV_0^2 + hc_0^2 + iT_0P_0 + jT_0V_0 + kT_0c_0 + lP_0V_0 + mP_0c_0 + nV_0c_0 + o \quad (30)$$

sendo Y o tempo de operação dentro da especificação de concentração de vapor de água na corrente de saída de 1 ppmv (tempo de ruptura) ou a quantidade de água adsorvida,  $T_0$  a temperatura de entrada,  $P_0$  a pressão de entrada,  $V_0$  a vazão de entrada e  $c_0$  a concentração de entrada. Os demais termos (a – o) são constantes obtidas com o ajuste de curva.

Os dados obtidos nas simulações foram separados aleatoriamente em 70% para o ajuste de curva e 30% para teste utilizando aprendizado de máquina utilizando o pacote *scikit-learn* no *Python 3.7*. Para as duas equações obtidas foram avaliados o  $R^2$  e comparando com os dados de teste, o erro quadrado médio (MSE), raiz quadrática média dos erros (RMSE) e erro absoluto médio (MAE).

Os dados obtidos nas simulações foram plotados em *Python 3.7* utilizando *matplotlib* e a correlação entre as variáveis do processo foram obtidas utilizando *Orange Data Mining*.

## 4 Resultados

### 4.1 Modelo simplificado

O modelo definido foi simulado em *Python 3.7* utilizando os dados da Tabela 1 como condições de entrada. Os resultados obtidos para a simulação do modelo se encontram na Tabela A.1 no Anexo A (<https://drive.google.com/file/d/12nyhov7yJaHOe56ZvVil1bJbQ22Pf2s/view?usp=sharing>).

A resposta do modelo para  $T_0=330\text{K}$ ,  $P_0=70\text{ bar}$ ,  $V_0=35\text{ m}^3/\text{s}$  e  $c_0=550\text{ ppmv}$  (valores intermediários selecionados para observar o comportamento do modelo) nas secções do leito  $l=0\text{m}$ ;  $l=1,139\text{m}$ ;  $l=3,036\text{m}$  e  $l=6,073\text{m}$  foram plotadas e podem ser observadas na Figura 3 para a concentração de vapor de água no gás e na Figura 4 para a concentração de vapor de água no adsorvente.

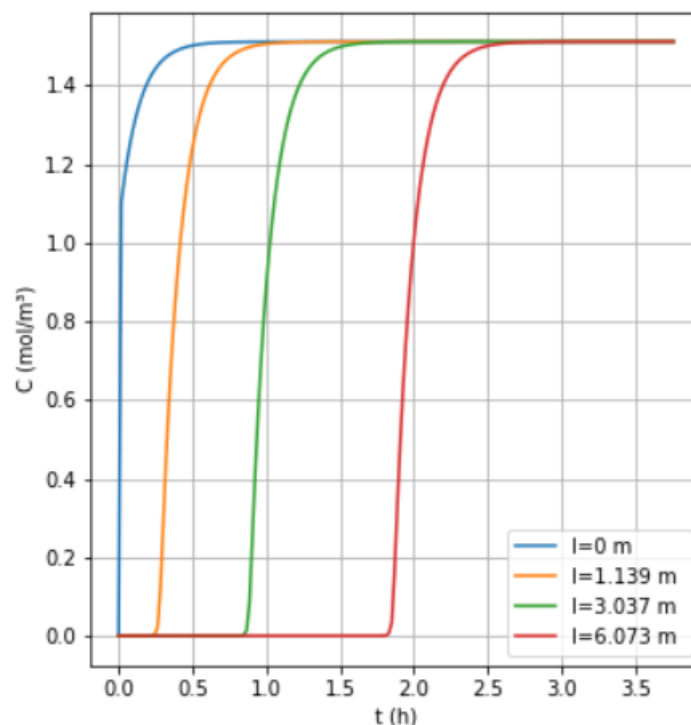


Figura 3. Relação entre concentração de vapor de água no gás e tempo de operação em diferentes secções do leito

Como pode ser observado na Figura 3 e na Figura 4, a concentração de água na corrente gasosa ocorre na medida que há saturação do leito, e a especificação de saída é atingida no tempo de operação de aproximadamente 1,27h. Como é possível ver na Figura 5 e na Figura 6, o leito ainda não está totalmente saturado ao final do ciclo de adsorção e início do ciclo de regeneração.

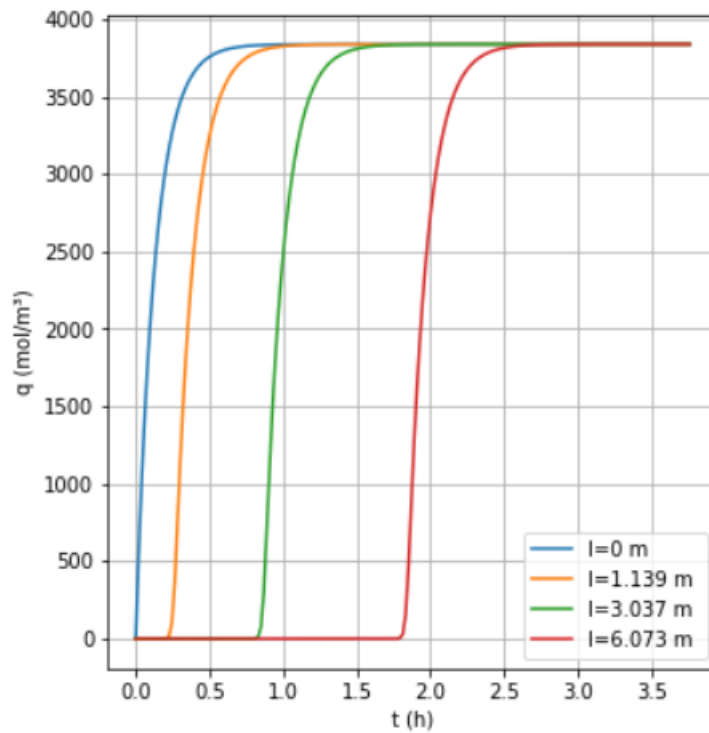


Figura 4. Relação entre concentração de vapor de água no leito e tempo de operação em diferentes secções do leito

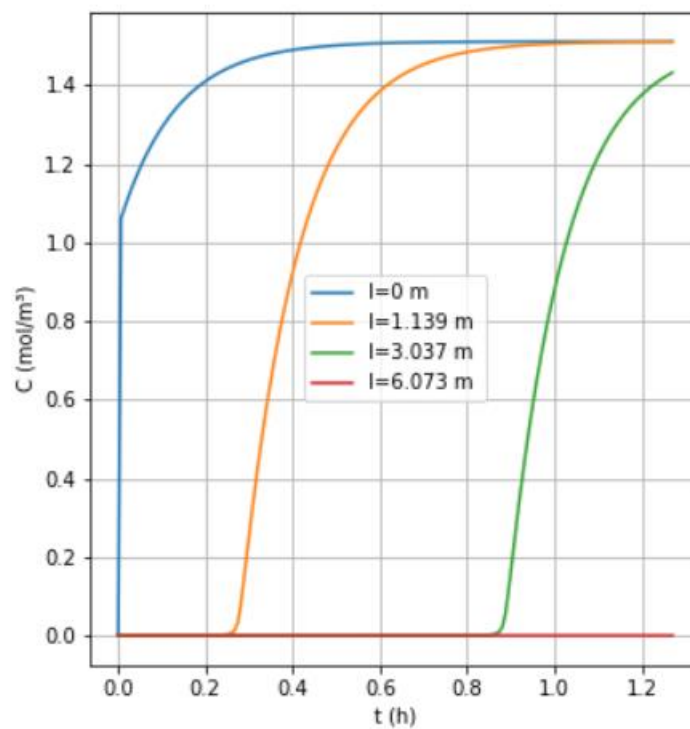


Figura 5. Relação entre concentração de vapor de água no gás e tempo de operação em diferentes secções do leito (até o tempo de ruptura)

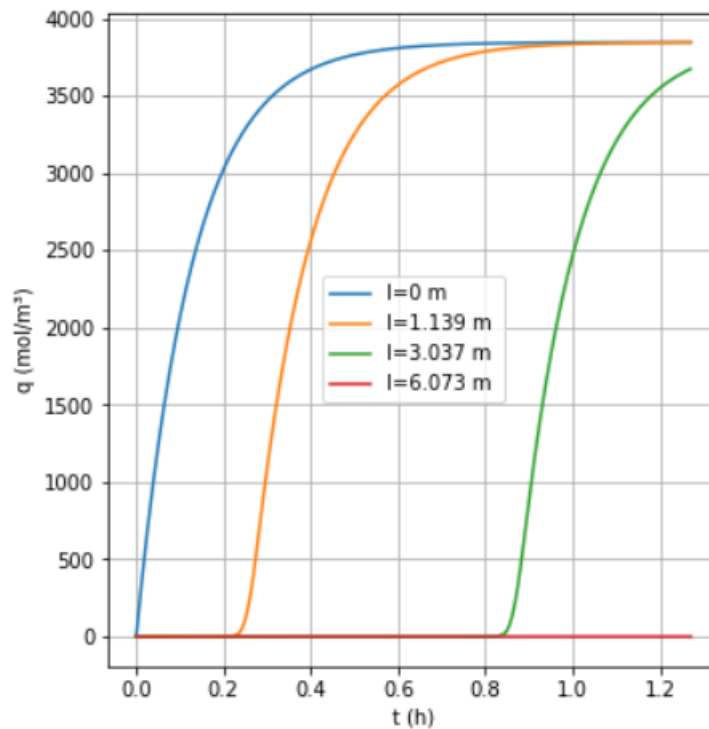


Figura 6. Relação entre concentração de vapor de água no leito e tempo de operação em diferentes seções do leito (até o tempo de ruptura)

Os gráficos obtidos para ambas as variáveis estão de acordo com o comportamento apresentado por Aleghafouri e Davoudi (2018) e Gholami (2010).

#### 4.2 Equações de operação

Realizando o ajuste de curva para o tempo de ruptura, ou tempo de operação dentro das especificações de concentração de vapor de água na corrente de saída, em relação a temperatura, pressão e vazão de alimentação e concentração de vapor de água na alimentação, e analisando a significância de cada termo da equação obtida através dos valores-t e valores-p utilizando *Scypy* no *Python 3.7* para remover termos não significativos (valor-p<0,05), a Equação (31) foi obtida. A Tabela 7 mostra a análise de significância de cada termo para essa equação.

$$\begin{aligned}
 t(h) = & -0,377V_0 - 5,46c_0 - 3,36 * 10^{-5}T_0^2 - 2,03 * 10^{-4}P_0^2 \\
 & + 0,00233V_0^2 + 0,346c_0^2 + 2,97 * 10^{-5}T_0P_0 + 2,15 \\
 & * 10^{-4}T_0V_0 + 0,0031c_0 + 9,36 * 10^{-5}P_0V_0 + 0,0093P_0c_0 \\
 & + 0,0336V_0c_0 + 16,74
 \end{aligned} \tag{31}$$

Tabela 7. Análise de significância dos termos da Equação (31)

Termo	Valor-t	Valor-p
a	0,711	0,477
b	-1,399	0,162
c	-68,401	0
d	-44,083	0

e	-4,815	1,498E-6
f	-9,820	0
g	71,930	0
h	32,250	0
i	3,620	2,96E-4
j	14,677	0
k	7,413	1,39E-13
l	3,567	3,63E-4
m	12,311	0
n	60,304	0
o	16,949	0

Realizando o ajuste de curva para a concentração de água adsorvida no leito em relação a temperatura, pressão e vazão de alimentação e concentração de vapor de água na alimentação, analisando a significância de cada termo da equação obtida através dos valores-t e valores-p para remover termos não significativos, e incluindo termos cúbicos cruzando todas variáveis de entrada com o objetivo de melhorar a precisão da equação, de forma a ter a forma da Equação (32), a Equação (33) foi obtida. A Tabela 8 mostra a análise de significância de cada termo para essa equação.

$$\begin{aligned}
 Y = & aT_0 + bP_0 + cV_0 + dc_0 + eT_0^2 + fP_0^2 + gV_0^2 + hc_0^2 + iT_0P_0 + jT_0V_0 \\
 & + kT_0c_0 + lP_0V_0 + mP_0c_0 + nV_0c_0 + oT_0^3 + pP_0^3 + qV_0^3 + rc_0^3 \\
 & + sP_0T_0^2 + tV_0T_0^2 + uc_0T_0^2 + vT_0P_0^2 + wV_0P_0^2 + xc_0P_0^2 \\
 & + yT_0V_0^2 + zP_0V_0^2 + aac_0V_0^2 + abT_0c_0^2 + acP_0c_0^2 \\
 & + adV_0c_0^2 + aeT_0P_0V_0 + afT_0P_0c_0 + agT_0V_0c_0 + ahP_0V_0c_0 \\
 & + ai
 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
 q \left( \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = & -226T_0 + 2,06P_0 - 321V_0 + 826c_0 + 0,525T_0^2 + 1,18V_0^2 \\
 & - 448c_0^2 + 1,54T_0V_0 + 0,202P_0V_0 - 0,23P_0c_0 + 3,91 \\
 & * 10^{-4}T_0^3 - 0,00188V_0^3 + 18,5c_0^3 - 0,00182V_0T_0^2 \\
 & - 0,00506c_0T_0^2 - 0,0118c_0P_0^2 - 0,00274T_0V_0^2 \\
 & + 0,896T_0c_0^2 + 0,258P_0c_0^2 - 6,38 * 10^{-4}T_0P_0V_0 \\
 & + 0,00319T_0P_0c_0 + 31471
 \end{aligned} \quad (33)$$

Tabela 8. Análise de significância dos termos da Equação (33).

Termo	Valor-t	Valor-p
a	-9,115	0
b	3,045	0,00234
c	-20,056	0
d	2,415	0,0158
e	7,180	7,73E-13
f	0,322	0,747
g	11,107	0



h	-7,65	2,31E-14
i	-1.83	0,0673
j	18,172	0
k	0,533	0,594
l	-2,892	0,00384
m	-4,497	7E-6
n	0,293	0,77
o	-5,268	1,42E-7
p	-0,655	0,512
q	-3,444	5,76E-4
r	2,895	0,0038
s	0,407	0,684
t	-15,451	0
u	-2,388	0,017
v	0,703	0,482
w	0,264	0,792
x	-2,396	0,0166
y	-10,569	0
z	0,655	0,512
aa	-1,551	0,121
ab	3,563	3,69E-4
ac	3,855	1,17E-4
ad	1,955	0,051
ae	2,178	0,0294
af	4,249	2,18E-5
ag	-1,074	0,283
ah	1,591	0.112
ai	10,975	0

Os dados simulados foram divididos em conjuntos de treino (70%) e teste (30%) utilizando *scikit-learn* no *Python 3.7*. Na Figura 7 estão apresentados os resultados simulados de tempo de ruptura com as variáveis de entrada do processo para os dados de treino.

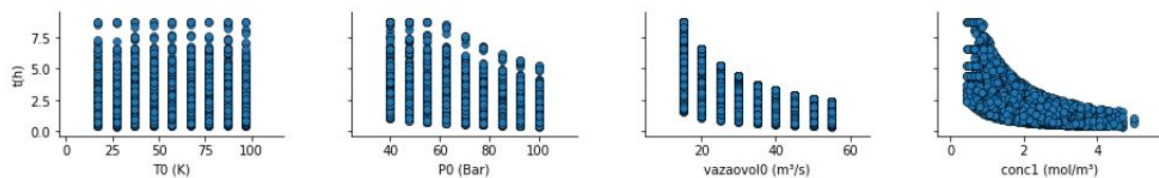


Figura 7. Tempo de ruptura em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada para os dados de treino

Os resultados simulados de concentração de água adsorvida no leito em relação as variáveis de entrada do processo para os dados de treino podem ser encontradas na Figura 8.

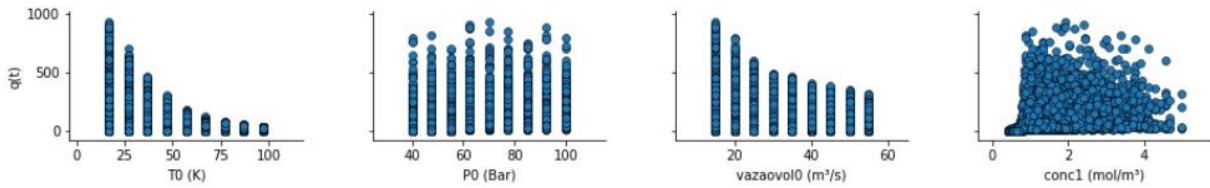


Figura 8. Concentração de água no leito em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada para os dados de treino

A correlação entre os dados simulados de teste e os dados preditos a partir das equações obtidas para o tempo de ruptura podem ser vistos na Figura 9 e para a concentração de água no adsorvente na Figura 10. Observa-se uma correlação forte para o tempo de ruptura e uma correlação um pouco mais fraca para a concentração de água no leito.

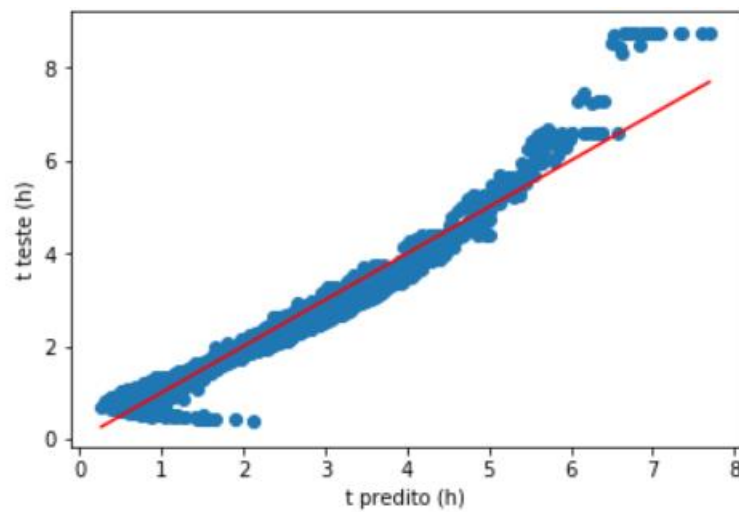


Figura 9. Correlação entre o tempo de ruptura de teste e predito

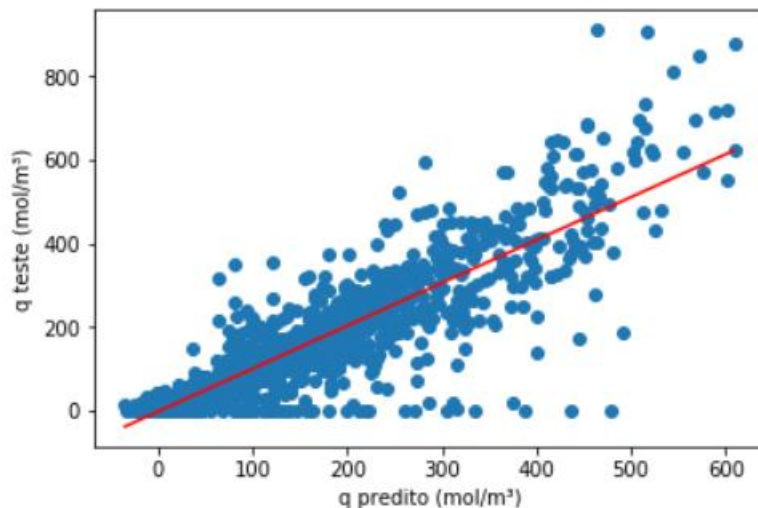


Figura 10. Correlação entre a concentração de água no adsorvente de teste e predito

Aplicando as equações para o conjunto de 30% dos dados designados para teste, foi possível calcular os parâmetros de  $R^2$ , MSE, RMSE e MAE, como mostrado na Tabela 9. Comparando os parâmetros obtidos a partir dos dados de teste com os obtidos a partir dos

dados de treino apresentados na Tabela 10, observa-se que os dados de treino oferecem melhores resultados, porém estes são aproximados o suficiente para inferir que há uma boa correlação e os dados de treino podem ser utilizados na equação.

Tabela 9. Parâmetros estatísticos (dados de teste).

Parâmetro	t (h)	q(mol/m <sup>3</sup> )
MSE	0,1108	3837,77
RMSE	0,3328	61,9497
MAE	0,2225	33,6446

Tabela 10. Parâmetros estatísticos (dados de treino).

Parâmetro	t (h)	q(mol/m <sup>3</sup> )
R <sup>2</sup>	0,9533	0,6838
MSE	0,0983	3597,70
RMSE	0,3135	59,9808
MAE	0,2135	32,5435

Com base nos parâmetros obtidos pode-se concluir que a Equação (31) é adequada para prever o tempo de ruptura nas condições estabelecidas no modelo pois possui R<sup>2</sup>>0.9, o que indica que a equação se adequa aos dados e MAE e RMSE pequenos, o que indica que o processo é preditivo.

Os parâmetros MAE e RMSE obtidos para a Equação (33) foram altos, o que indica que o modelo não é preditivo, e valor de R<sup>2</sup> baixo indica pouca correlação entre as variáveis da equação, de forma que não se pode determinar que a equação é adequada para o modelo proposto.

Utilizando o software *Orange Data Mining* foram analisadas as correlações de cada uma das variáveis de entrada com as variáveis de saída do processo utilizando correlação de Pearson. Os resultados se encontram na Tabela 11.

Tabela 11. Correlações entre variáveis de entrada e saída.

	t (h)	q(mol/m <sup>3</sup> )
T <sub>0</sub> (k)	0,014	-0,694
P <sub>0</sub> (bar)	-0,407	+0,062
V <sub>0</sub> (m <sup>3</sup> /s)	-0,639	-0,269
c <sub>0</sub> (mol/m <sup>3</sup> )	-0,580	0,099

O tempo de ruptura e concentração de água no adsorvente plotados em gráficos 5-D utilizando *matplotlib* em *Python 3.7* podem ser visualizados na Figura 11 e Figura 12, respectivamente. O tamanho dos pontos corresponde à temperatura e vazão às cores de acordo com a Tabela 12.

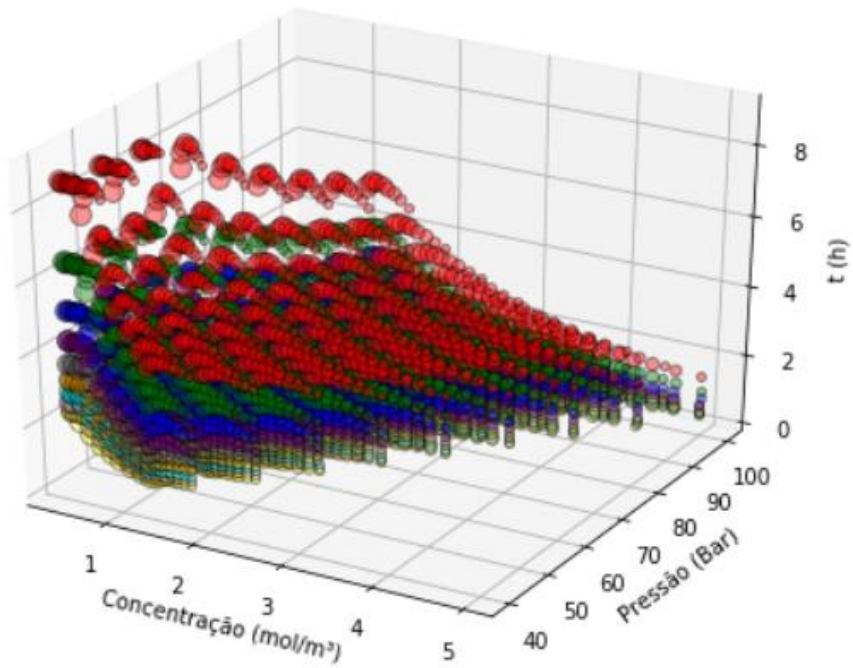


Figura 11. Tempo de ruptura em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada

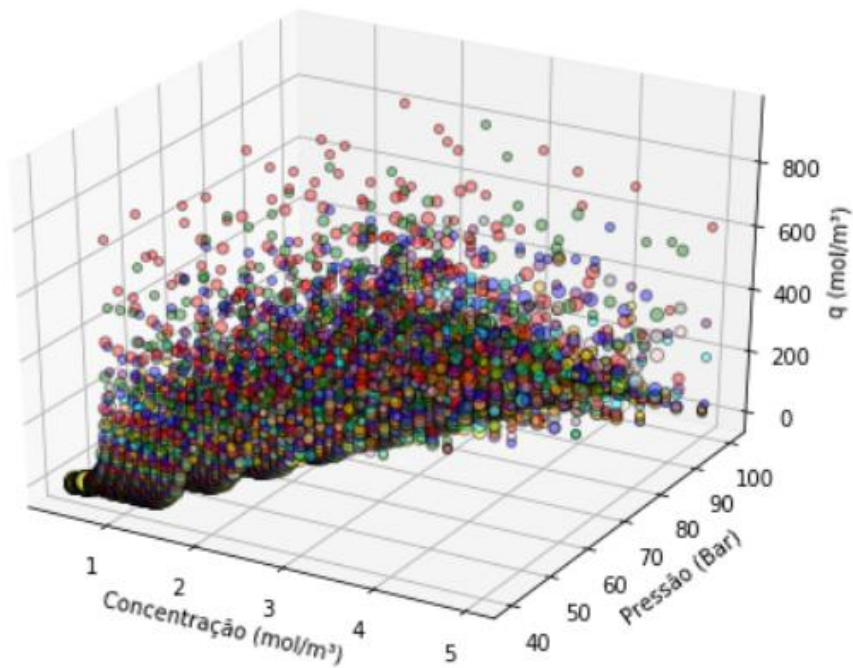


Figura 12. Concentração de água no adsorvente em função da temperatura, pressão, vazão e concentração de entrada

Tabela 12. Relação vazão/cores gráficos 5-D.

Vazão (m <sup>3</sup> /s)	Cor
15	Vermelho
20	Verde
25	Azul
30	Roxo
35	Cinza
40	Laranja
45	Ciano
50	Rosa
55	Amarelo

Pela análise da correlação entre as variáveis e os gráficos, conclui-se que a temperatura de entrada tem pouca influência no tempo de ruptura; pressão, vazão e concentração de vapor na entrada têm pouca influência na concentração de água no adsorvente. O tempo de ruptura é influenciado de forma mais significativa pela vazão e concentração de vapor na entrada e a concentração de água no adsorvente é influenciada de forma mais significativa pela temperatura da alimentação.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A modelagem matemática do processo de desidratação do gás natural, simulação de resultados e análise de parâmetros estatísticos cumpriram com o objetivo de estabelecer equações que relacionem as variáveis de entrada do processo com a principal variável de interesse, o tempo de ruptura. A equação obtida para essa variável permite prever o tempo que o processo pode operar em ciclo de adsorção antes de um ciclo de regeneração ser necessário. Tal informação é útil para identificar qual as condições de entrada permitirão uma melhor eficiência do processo como um todo.

A identificação da correlação entre as variáveis de entrada e o tempo de ruptura e a concentração de água no leito permite maior assertividade em ajustes nas condições de entrada para melhorar ambos indicadores, sendo que o tempo de ruptura é influenciado principalmente pela vazão e concentração de vapor de água na alimentação e a concentração de água adsorvida é influenciada principalmente pela temperatura da alimentação.

A equação matemática que relaciona as condições de entrada com a quantidade de água adsorvida pode ser melhorada realizando simulações focadas nas variáveis significativas identificadas nesse trabalho, resultando em uma equação mais simples e preditiva. A equação para o tempo de ruptura pode ainda ser usada para comparar dados reais de operação com dados teóricos e identificar oportunidades de aumentar o tempo de ciclos de adsorção em unidades sem necessidade de alterar condições de entrada.

Como sugestão de trabalhos futuros ficam também expandir as simulações para outras faixas de temperatura, pressão, vazão e concentração na alimentação, a fim de avaliar o comportamento do modelo e as correlações entre variáveis além dos limites utilizados nesse estudo, utilização de outros polinômios e formatos de equação para o ajuste de curva e estimar o desgaste e deposição de coque no leito.

## REFERÊNCIAS

- ALEGHAFOURI, A.; DAVOUDI, M. Modeling and simulation of a pressure–temperature swing adsorption process for dehydration of natural gas. **Adsorption**, v. 24, n. 1, p. 121–133, 1 jan. 2018.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New York, 2002.
- BRAUN, F. E. **Modelagem e otimização de projeto de unidades de desidratação de gás natural por adsorção**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- CRUZ, P.; MAGALHÃES, F. D.; MENDES, A. Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3519–3531, 2006.
- FAROOQ, S.; RUTHVEN, D. M. A comparison of linear driving force and pore diffusion models for a pressure swing adsorption bulk separation process. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 1, p. 107–115, 1 jan. 1990.
- GHOLAMI, M.; TALAIE, M. R.; ROODPEYMA, S. Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 22, p. 5942–5949, 15 nov. 2010.
- KIM, K. et al. Adsorption Equilibria of Water Vapor on Zeolite 3A, Zeolite 13X, and Dealuminated Y Zeolite. **Journal of chemical & engineering data**, 2016.
- KOHL, A.; NIELSEN, R. Gas Dehydration and Purification by Adsorption. In: **Gas Purification (5th Edition)**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 1997. p. 1022–1135, 1997.
- MACDONALD, I. F. et al. Flow through Porous Media—the Ergun Equation Revisited. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 3, p. 199–208, 1 ago. 1979.
- MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340–346, dez. 2010.
- MOURA DE CARVALHO, A. P. **Caracterização de peneiras moleculares com desativação prematura em unidade off shore de desidratação de gás do Pré Sal**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2018.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. 1984.
- RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure swing adsorption**. New York: [s.n.].
- RUTHVEN, D. M.; POST, M. F. M. **Diffusion in zeolite molecular sieves**. Studies in Surface Science and Catalysis. **Anais...Elsevier Inc.**, 1 jan. 2001
- SIMO, M. et al. Adsorption/desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near-adiabatic fixed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 20, p. 9247–9260, 21 out. 2009.

SUZUKI, M.; SMITH, M. J. Axial dispersion in beds of small particles. **The Chemical Engineering Journal**, v. 3, p. 256–264, 1972.

TERRIGEOL, A.; TRIFILIEFF, O. **PRACTICAL CONSIDERATIONS FOR THE DESIGN OF ADSORBENT BEDS-MOLECULAR SIEVE LIFETIME OPTIMIZATION** Alexandre Terrigeol Sales and Technical Manager, Oil & Gas CECA Molecular Sieves La Garenne Colombes, France. [s.l: s.n.].

TURTON, R. et al. Analysis, synthesis, and design of chemical processes. **Choice Reviews Online**, v. 36, n. 02, p. 36- 0974-36-0974, 2009.

WAKAO, N.; KAGUEI, S.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. Correlation of nusselt numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 3, p. 325–336, 1 jan. 1979.

YANG, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes - 1st Edition. 1987.