

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL UTILIZANDO O MODELO  
PSRK**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**HENRIQUE ANTÔNIO LEITE DE SOUZA**

**PORTO ALEGRE, RS  
2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL UTILIZANDO O MODELO  
PSRK**

**HENRIQUE ANTÔNIO LEITE DE SOUZA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como  
requisito parcial para obtenção do título de Enge-  
nheiro Químico.

**Orientador:**  
**Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.**

**PORTO ALEGRE, RS  
2023**

de Souza, Henrique A. L

Simulação e Otimização do Processo de Desidratação  
de Gás Natural Utilizando o Modelo PSRK / Henrique  
Antônio Leite de Souza. -- 2023.

51 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador:

Trabalho (Conclusão de Curso) - Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento  
de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

PSRK, otimização, gás natural, equações de estado,  
modelo termodinâmico, UNIFAC, SRK I. Soares, Rafael de  
P., orient. II. Título.

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Isabel e Timóteo, que sempre proporcionaram o melhor para mim, para que eu pudesse dar o melhor de mim.

À minha tia Andrea que sempre me incentiva a dar um passo a mais.

À minha amiga e colega Joana, com quem dividi algumas inseguranças e muitas alegrias ao longo da graduação.

À minha amiga e colega Alexandra, que muitas vezes foi mais hábil do que eu mesmo para ouvir meu próprio coração.

Ao meu orientador Rafael, pela disposição em me guiar.

Ao meu avô Antônio, que sempre está me acompanhando. Espero ser teu eterno orgulho.



# Resumo

No contexto atual de esforços globais para a redução de impactos ambientais, o gás natural (GN) vem se destacando como alternativa aos demais combustíveis fósseis devido a sua característica de baixas emissões de poluentes durante sua combustão. No cenário nacional, a exploração do gás natural se consolida em razão dos grandes reservatórios dos campos de pré-sal e do mercado energético em desenvolvimento. Dentro da cadeia produtiva do GN, uma importante etapa é a desidratação do gás, comumente realizada empregando líquidos absorventes, com destaque para o trietilenoglicol (TEG). Dessa forma, o estudo e a otimização do processo de desidratação do GN tornam-se objetos de interesse da engenharia química, sendo os simuladores de processo em ambiente virtual ferramentas úteis para executar tais tarefas. A escolha de modelos termodinâmicos que representem de maneira confiável o sistema avaliado é fundamental para a geração de resultados desfrutáveis. Sendo assim, neste trabalho foram realizadas a simulação e a otimização de uma unidade de desidratação de gás natural, implementando o modelo termodinâmico PSRK, já consolidado na literatura. Os resultados obtidos na simulação foram comparados com um conjunto de dados referenciado, tendo apresentado congruência apreciável. Em relação aos dados de referência, a etapa de otimização apontou possibilidade de melhoria do processo no tangente ao consumo energético, sendo estimada a redução em 52,02% da demanda de energia do refeedor da torre de recuperação de solvente, juntamente com a redução da taxa de TEG empregada de 3800 kg/h para 2072 kg/h. Destacou-se, ao final do trabalho, a possibilidade de desenvolvimento de estudos subsequentes, visando à avaliação de novas tecnologias aplicáveis ao processo, bem como à validação dos resultados obtidos utilizando dados de planta.

**Palavras-chave:** PSRK, otimização, gás natural, equações de estado, modelo termodinâmico, UNIFAC, SRK





# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1 Gás Natural . . . . .	4
2.1.1 Desidratação do Gás Natural . . . . .	5
2.2 Equações de estado . . . . .	7
2.3 Regras de Mistura . . . . .	8
2.4 Equilíbrio de fases e fugacidade . . . . .	9
2.5 Energia de Gibbs de Excesso . . . . .	11
2.6 Modelo termodinâmico escolhido . . . . .	12
2.6.1 SRK-MC . . . . .	12
2.6.2 PSRK . . . . .	13
2.6.3 UNIFAC (PSRK) . . . . .	14
2.7 Métodos de Otimização de Processos . . . . .	16
2.7.1 Método Nelder e Mead (1965) (Poliedros Flexíveis) . . . . .	16
<b>3 Metodologia</b>	<b>18</b>
3.1 Simulador de Processos iiSE . . . . .	18
3.2 Simulação do Processo . . . . .	19
3.3 Otimização . . . . .	22
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>24</b>
4.1 Resultados da Simulação . . . . .	24
4.2 Resultados dos Estudos de Resposta . . . . .	25
4.2.1 Teor de H <sub>2</sub> O no GN Seco . . . . .	25
4.2.2 Perda Percentual de GN . . . . .	26
4.2.3 Demanda Energética do Refervedor . . . . .	27
4.3 Resultados da Otimização . . . . .	28
<b>5 Conclusões e Trabalhos Futuros</b>	<b>31</b>



# Lista de Figuras

Figura 2.1	Hidrato formado no interior de linha de gás natural (VELLINHO et al., 2012). . . . .	5
Figura 2.2	Processo simplificado de tratamento e processamento do gás natural (CORDEIRO, 2011). . . . .	6
Figura 2.3	Fluxograma de processo da desidratação de gás natural via absorção com TEG. . . . .	7
Figura 2.4	Grupos funcionais de uma mistura contendo etanol e n-hexano (GMEHLING, 2009) . . . . .	15
Figura 2.5	Esquema representativo dos parâmetros de interação já calibrados no modelo PSRK (HORSTMANN et al., 2005). . . . .	15
Figura 2.6	Esquema visual representando o algoritmo do método de otimização dos Poliedros Flexíveis (MARTINS, 2011). . . . .	17
Figura 3.1	Interface do simulador de processos iiSE. . . . .	19
Figura 3.2	Configuração de modelos termodinâmicos no iiSE. . . . .	20
Figura 3.3	Fluxograma do processo representado dentro da interface do iiSE. . . . .	20
Figura 3.4	Interface da ferramenta <i>Optimization Tool</i> . . . . .	23
Figura 3.5	Interface da ferramenta <i>Response Study</i> . . . . .	23
Figura 4.1	Variação do teor de água, em ppm, na corrente de GN desidratado de acordo com aumento da taxa de recirculação de TEG. . . . .	26
Figura 4.2	Variação da perda percentual de GN no processo de acordo com aumento da taxa de recirculação de TEG. . . . .	27
Figura 4.3	Variação da demanda energética, em kW, do refeedor da torre regeneradora de acordo com o aumento da taxa de recirculação de TEG. . . . .	28
Figura 4.4	Gráfico do processo de otimização, objetivando a redução da demanda energética do refeedor da torre recuperadora. . . . .	29

# Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Especificações dos equipamentos implementadas na simulação no iiSE.	21
Tabela 3.2	Comparação da corrente de TEG alimentada no topo da torre absorvedora na simulação no iiSE com dados de Gui et al. (2021).	22
Tabela 4.1	Comparação de resultados	25
Tabela 4.2	Comparação de resultados pós-otimização.	29

# Lista de Símbolos

$1/u$	Fator de empacotamento - <i>packing fraction</i>	—
$\hat{f}_i$	Fugacidade da espécie $i$ em uma mistura	Pa
$\overline{G}_i^E$	Energia de Gibbs em excesso parcial molar da espécie $i$	J/mol
$\overline{K}_i$	Propriedade parcial molar genérica da espécie $i$	—
$a(T)$	Parâmetro atrativo da equação de estado cúbica	J/mol
$A_0$	Constante da equação genérica de regras de mistura	—
$a_i, a_j$	Parâmetro atrativo da espécie $i$ ou $j$	J/mol
$b$	Parâmetro de covolume da equação de estado cúbica	m <sup>3</sup> /mol
$b_i, b_j$	Parâmetro de covolume da espécie $i$ ou $j$	m <sup>3</sup> /mol
$c$	Calor específico	J/kg/K
$c1, c2, c3$	Constantes da correlação de Mathias-Copemann	—
$f_i$	Fugacidade da espécie $i$ pura	Pa
$g$	Energia livre de Gibbs	J/mol
$g^E$	Energia de Gibbs em excesso	J/mol
$g_0^E$	Energia de Gibbs em excesso calculada em pressão nula	J/mol
$k$	Propriedade genérica	—
$l$	Calor latente de vaporização	J/kg
$m_{CH_4,in}$	Vazão mássica de entrada de gás natural	kg s <sup>-1</sup>
$m_{CH_4,out}$	Vazão mássica de saída de gás natural	kg s <sup>-1</sup>
$n_i$	Número de mols da espécie $i$	mol
$n_T$	Número total de mols da mistura	—

$P$	Pressão	Pa
$P_i^{sat}$	Pressão de saturação da espécie $i$ pura	Pa
$P_c$	Pressão crítica	Pa
$R$	Constante dos gases	8,314 J/mol/K
$T$	Temperatura absoluta	K
$T_c$	Temperatura crítica	K
$T_r$	Temperatura reduzida	
$u_i$	Potencial químico da espécie $i$	J/mol
$V$	Volume	m <sup>3</sup>
$v$	Volume molar	m <sup>3</sup> /mol
$x_i, x_j$	Fração molar da espécie $i$ ou $j$ na fase líquida	—
$y_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase vapor	—
$Q$	Taxa de calor	J/s

### Letras Gregas

$\alpha()$	Função da temperatura reduzida e fator acêntrico na equação de estado cúbica genérica	—
$\beta_i$	Coeficiente de expansão volumétrica da espécie $i$	K <sup>-1</sup>
$\epsilon$	Parâmetro específico da equação de estado cúbica genérica	—
$\gamma$	Coeficiente de atividade	—
$\gamma_i$	Coeficiente de atividade da espécie $i$ na mistura	—
$\mu_i$	Potencial químico da espécie $i$	J/mol
$\Omega$	Constante do parâmetro de covolume da CEoS genérica	—
$\omega$	Fator acêntrico	—
$\phi$	Coeficiente de fugacidade	—
$\Psi$	Constante do parâmetro atrativo da CEoS genérica	—
$\sigma$	Parâmetro específico da equação de estado cúbica genérica	—

## Sobrescritos

$\alpha, \beta$	Fases genéricas
<i>calc</i>	Relativo a propriedade calculada
<i>comb</i>	Contribuição combinatorial de propriedades
<i>E</i>	Relativo a propriedade de excesso
<i>GI</i>	Relativo à condição de gás ideal
<i>Id</i>	Ideal
<i>L</i>	Fase líquida
<i>res</i>	Contribuição residual de propriedades
<i>V</i>	Fase Vapor
°	Estado de referência

## Siglas

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CADE	Conselho Administrativo de Defesa Econômica
CEoS	<i>Cubic Equation of State</i>
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DMD	Dortmund
EoS	<i>Equation of State</i>
GN	Gás Natural
iiSE	<i>Industrial Integrated Simulation Environment</i>
LVPP	Laboratório Virtual de Predição de Propriedades
PR	Peng-Robinson
PSRK	<i>Predictive Soave-Redlich-Kwong</i>
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SRK-MC	Equação de Soave-Redlich-Kwong com extensão de Mathias e Copeman (1983)

TEG      Trietilenoglicol  
UNIFAC   *UNIquac Functional Activity Coefficient*  
UNIQUAC   *UNIversal QUAsi Chemical*  
vdW      *van der Waals*



# Capítulo 1

## Introdução

O gás natural (GN) tem conquistado protagonismo nas discussões acerca das alternativas para matriz energética nacional e internacional, isso é alavancado pela tendência mundial de transição para economias de baixo carbono. Atualmente, o GN representa aproximadamente 23,8% do consumo mundial de energia e há expectativa de que esse número cresça 1,6% anualmente até 2035. Se comparado com outros combustíveis fósseis, a combustão do gás natural é muito mais limpa, uma vez que suas emissões de dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dióxido de enxofre e material particulado são significativamente mais baixas. Em comparação com o gás liquefeito de petróleo, por exemplo, suas emissões de CO<sub>2</sub> são 85% inferiores. Ademais, o gás natural ainda apresenta a vantagem econômica, sendo mais barato do que outros combustíveis, como a gasolina, devido a sua abundância (KONG et al., 2018).

O Brasil, apesar de contar com um dos maiores reservatórios de petróleo e gás natural recentemente descobertos, o pré-sal, ainda tem uma cadeia de exploração de GN pouco desenvolvida. Em 2019, a participação do gás natural na matriz energética nacional correspondia a apenas 13%, e os gasodutos para transporte não totalizavam 10 mil km. Para efeitos de comparação, o gás natural corresponde a 52% da matriz energética da Argentina, onde há 28,9 mil km de gasodutos. Em tentativas de estimular o mercado de gás natural no Brasil e torná-lo mais moderno, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), em conjunto com órgãos como o CADE (Conselho Administrativo de Defesa Econômica) e o CNPE (Conselho Nacional de Política Energética), vem promovendo medidas desde 2018 que visam ao aumento da competitividade no setor (ODDONE, 2019).

Esses fatores configuram um cenário promissor para desenvolvimento de tecnologias de extração, processamento e transporte de gás natural. Nesse contexto, um processo fundamental é a desidratação do GN. A redução do teor de água previamente à distribuição do gás, garante não somente um produto com maior poder calorífico, mas também evita problemas como a formação de hidratos que obstruem os dutos, a corrosão das linhas de transporte e demais componentes, e o aumento de volume produto, o que acaba por aumentar os custos de transporte (GUI et al., 2021).

Hoje em dia há diversos métodos para realizar a desidratação do GN: absorção utilizando solventes (orgânicos ou líquidos iônicos), adsorção em sólidos, separação por membranas, separação em baixas temperaturas, entre outros. Essa crescente variedade de alternativas é resultado do grande número de estudos realizados acerca do processo, o que, mais uma vez, é fomentado pela relevância do gás natural no cenário mundial de combustíveis. Atualmente, a desidratação via absorção pelo trietileno glicol (TEG) é a opção mais comum industrialmente, esse processo apresenta algumas desvantagens, como a grande demanda energética envolvida no processo de regeneração de solvente, mas também destaca-se graças às vantagens econômicas associadas ao glicol (PETROPOULOU; VOUTSAS, 2018).

A simulação de processos industriais em ambiente virtual permite o estudo detalhado de diferentes aspectos das operações neles envolvidas, viabilizando a proposição de melhorias procedimentais, que resultam em benefícios econômicos e ambientais (NAYAK et al., 2019). Para garantir a assertividade dos resultados apresentados pelas simulações, é necessário que a escolha do modelo termodinâmico a representar o sistema estudado seja feita de maneira sistemática e criteriosa, caso contrário as respostas obtidas podem representar um ponto de operação não-ótimo, ou, em situações mais críticas, um cenário que põe o processo em risco (HILL; JUSTICE, 2011).

Nesse contexto, o modelo termodinâmico PSRK é vastamente utilizado, sendo empregado para prever dados de solubilidade de gases em sistemas polares ou apolares, sub ou supercríticos e simétricos ou assimétricos, além de ser capaz de descrever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas não-eletrolíticos. Essa versatilidade pode ser atribuída às vantagens da equação de estado do modelo associadas ao conceito de composição local e à abordagem de contribuição de grupos (KIEPE et al., 2004).

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo realizar a simulação, através do *software* iiSE, de uma unidade de desidratação de gás natural utilizando o modelo PSRK para descrever o comportamento termodinâmico do processo avaliado. Também faz parte do escopo deste trabalho avaliar a possibilidade de redução do consumo energético da unidade através da otimização, via método dos poliedros flexíveis. A variável de otimização avaliada foi a taxa de circulação de líquido absorvente, que foi variada dentro de uma faixa de valores que respeita as restrições de especificação do produto final e demais variáveis de performance industrial.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão teórica sobre os conceitos aplicados neste trabalho. O gás natural e seu processo de desidratação são brevemente descritos. Além disso, conceitos termodinâmicos importantes, como equações de estado, regras de mistura e modelos de energia de Gibbs de excesso, são revisados para fornecer uma base para a compreensão do processo estudado e dos métodos adotados. Os modelos termodinâmicos que serão utilizados no trabalho são descritos e uma seção sobre otimização de processos é incluída, onde o método de otimização adotado (método Nelder-Mead) é explicado.

### 2.1 Gás Natural

O gás natural (GN), em condições normais de temperatura e pressão, é uma mistura gasosa composta majoritariamente por hidrocarbonetos leves como o metano, o etano e o propano, sendo que a primeira molécula citada pode corresponder a mais de 70% do gás. Também podem ser encontradas no GN algumas impurezas, como água, gás carbônico, compostos de enxofre e nitrogênio (ANP, 2023).

O gás natural é encontrado no subsolo, terrestre ou marinho, em rochas porosas, e pode ser classificado como “gás associado”, quando encontra-se junto de reservas de petróleo, seja dissolvido no óleo ou em forma de “capa de gás”, ou como “gás não associado”, quando os reservatórios de GN são encontrados livres ou com baixas concentrações de óleo e água (SANTOS, 2002).

### 2.1.1 Desidratação do Gás Natural

Um dos principais desafios da indústria de gás natural encontra-se no transporte de GN através de dutovias: a presença de água possibilita a formação de hidratos que causam a obstrução das linhas, como apresentado na Figura 2.1, além de causar danos através da corrosão de válvulas, de dutos e dos demais equipamentos (NIKOLAEVA et al., 2019). Ademais, o vapor de água presente no GN aumenta o volume de gás a ser transferido, o que eleva os custos de transporte, além de prejudicar o poder calorífico do gás (KONG et al., 2018).



FIGURA 2.1. Hidrato formado no interior de linha de gás natural (VELLINHO et al., 2012).

Existem diversos métodos para a desidratação do gás natural. A utilização de sólidos adsorventes, por exemplo, é um dos métodos que apresenta os menores custo operacional e consumo de energia. Recentes estudos mostraram a melhor eficiência de nanoestruturas adsorventes quando comparadas com concorrentes como alumina, zeólitas e sílica gel (MESGARIAN et al., 2020). Ainda no caso da desidratação via adsorção, para adsorventes como zeólitas, quando o teor de  $\text{CO}_2$  presente no gás é elevado, a performance do processo acaba prejudicada devido ao aumento do teor de água na fase gasosa e à competição estabelecida entre moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{CO}_2$  no processo de adsorção (SANTOS et al., 2017).

A utilização de membranas também tem ganhado atenção, esse tipo de operação apresenta algumas limitações quanto à capacidade de separação de gás e água, contudo, essa limitação pode ser contornada, através da aplicação de campos elétricos, que fornecem uma força-motriz adicional para moléculas polares, como o  $H_2O$ , de acordo com estudos de Du et al. (2015). Em suma, existem diversos métodos para a desidratação de gás natural, porém o procedimento mais utilizado na indústria para remoção de água do GN é a absorção através do uso de solventes, sendo o trietilenoglicol (TEG) a escolha mais comum, destacando-se sua característica de baixa volatilidade, o que reduz as perdas de solvente e diminui sua liberação para atmosfera, configurando benefício econômico e ambiental, respectivamente (PETROPOULOU; VOUTSAS, 2018).

O processamento de gás natural ocorre em diversas etapas, sendo a desidratação considerada uma fase de condicionamento do gás prévia ao seu processamento, como indicado pela Figura 2.2, na qual está destacada a parte do processo onde ocorre a desidratação. De acordo com Twu et al. (2005), as unidades de desidratação que utilizam glicol como líquido absorvente são tipicamente formadas por uma torre de absorção, um tanque flash, trocadores de calor e uma torre regeneradora.

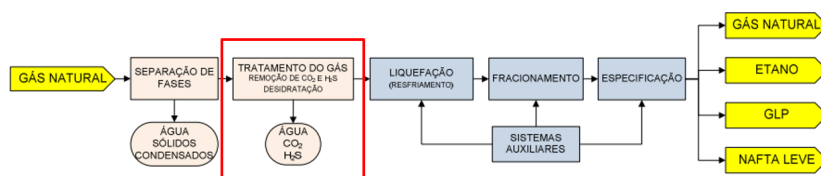


FIGURA 2.2. Processo simplificado de tratamento e processamento do gás natural (CORDEIRO, 2011).

No processo das unidades de desidratação, a corrente de TEG fresco entra no topo da torre absorvedora, enquanto a corrente de gás natural úmido é alimentada na base da mesma torre, de maneira que haja contato entre as substâncias e transferência de água do GN para o glicol. O gás natural desidratado sai pelo topo enquanto a corrente de TEG enriquecido em água sai pelo fundo da absorvedora e é aquecido em um permutador de calor no qual a corrente quente consiste no glicol recuperado. Após a troca de calor, o TEG passa por um tanque flash, onde hidrocarbonetos resi-

duais e uma parcela de água são separados, sendo essa corrente separada usualmente encaminhada para a tocha da unidade. Na sequência, o glicol é alimentado na torre regeneradora, onde seu teor de água é reduzido para que possa ser resfriado e redirecionado à absorvedora, que possui um condensador e um refeedor. A corrente de água retirada do condensador de topo pode ser reaproveitada no sistema de utilidades da unidade. Também faz parte do processo uma corrente de *make-up* de TEG, devido às perdas do solvente que ocorrem durante o processo. Um fluxograma do processo de desidratação encontra-se representado na Figura 2.3.

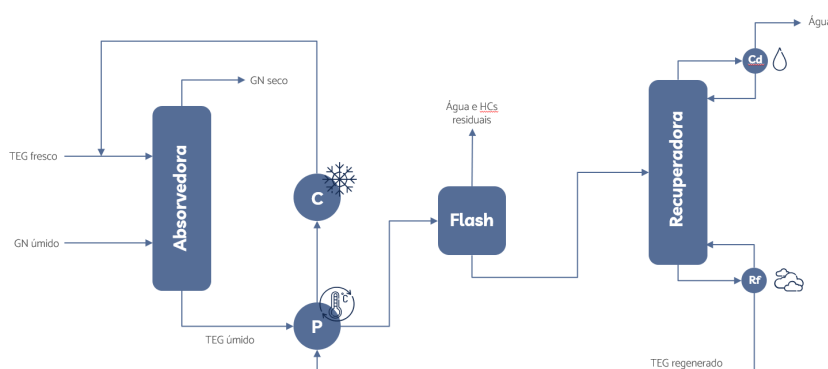


FIGURA 2.3. Fluxograma de processo da desidratação de gás natural via absorção com TEG.

## 2.2 Equações de estado

Equações de estado são equações que usualmente relacionam as variáveis termodinâmicas mensuráveis de um sistema, uma possível forma genérica é:

$$f(P, v, T) = 0 \quad (2.1)$$

sendo  $P$  a pressão,  $v$  o volume molar e  $T$  a temperatura.

Essas equações são importantes ferramentas na engenharia química, pois permitem o cálculo de uma propriedade mensurável a partir das outras duas já conhecidas. Uma das equações de estado mais populares é a equação dos gases ideais, que despreza o volume ocupado pelas moléculas, bem como as forças intermoleculares. Em 1873, o físico van der Waals, propôs um modelo de equação de estado que incluía parâmetros atrativos e de volume das moléculas, no qual a pressão do sistema era uma

função cúbica do volume molar, era então proposta uma equação cúbica de estado (CEoS – *Cubic Equation of State*) (KORETSKY, 2007). Atualmente há diversas equações cúbicas de estado mais precisas do que a equação de van der Waals, mas que seguem o mesmo formato genérico que é descrito por:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + \epsilon b)(v + \sigma b)} \quad (2.2)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $b$  e  $a(T)$  são, respectivamente, os parâmetros de covolume e de atração que dependem das substâncias, e  $\epsilon$  e  $\sigma$  são constantes que mudam de acordo com a CEoS em questão.

Os termos de covolume e de atração podem ser descritos pelas seguintes equações:

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.3)$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r; \omega) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.4)$$

sendo  $T_c$  a temperatura crítica,  $P_c$  a pressão crítica,  $\alpha$  função da temperatura reduzida e do fator acêntrico, geralmente disponibilizado em tabelas para diversas substâncias,  $T_r$  a temperatura reduzida,  $\omega$  o fator acêntrico e  $\Omega$  e  $\Psi$  constantes que dependem da CEoS selecionada (STAUDT; SOARES, 2012). A temperatura reduzida é calculada de acordo com:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.5)$$

## 2.3 Regras de Mistura

Quando o sistema estudado é composto por uma mistura de substâncias, é necessário levar em consideração a mudança de comportamento nas interações intermoleculares. Para isso, os parâmetros  $b$  e  $a(T)$  devem ser calculados como funções dos parâmetros  $b_i$  e  $a_i$  de cada uma das substâncias puras. Nesses casos as expressões que determinam os parâmetros de covolume e atração do sistema são chamadas de regras de mistura. Uma das primeiras propostas de regra de mistura foi feita por van der Waals e ficou conhecida como “regra de mistura clássica de van der Waals”, ela apresenta



resultados satisfatórios quando aplicada a misturas de moléculas apolares (SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOT, 2007). Seu formato é:

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j (\sqrt{a_i a_j}) \\ b &= \sum_i x_i b_i \end{aligned} \quad (2.6)$$

No caso de misturas que envolvem substâncias de diferentes polaridades pode-se adotar regras de mistura baseadas em modelos de energia de Gibbs em excesso ( $g^e$ ) (STAUDT; SOARES, 2012). Um formato típico destas regras de mistura é:

$$\frac{g^E}{RT} = A_0 \left[ \frac{a}{RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (2.7)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.8)$$

onde  $A_0$  é uma constante que varia de acordo com a equação de estado escolhida.

## 2.4 Equilíbrio de fases e fugacidade

Em avaliações de sistemas multifásicos é importante realizar a descrição do equilíbrio de fases que está sendo estudado. Para que um sistema possa ser descrito como em equilíbrio de fases, ou seja, quando não há variação de propriedades macroscópicas através do tempo, é necessário que estejam sendo atendidos três requisitos, equilíbrio térmico, equilíbrio mecânico e equilíbrio químico, respectivamente:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta \end{aligned} \quad (2.9)$$

sendo  $\mu_i$  o potencial químico da substância  $i$  e os superíndices  $\alpha$  e  $\beta$  os identificadores de cada uma das fases do sistema.

Como é sabido, pressão e temperatura são propriedades intensivas e mensuráveis, porém o potencial químico é uma propriedade termodinâmica auxiliar, de conceito abstrato e comportamento matemático inconveniente. Com o objetivo de facilitar

a descrição do equilíbrio químico, o conceito de fugacidade foi introduzido (LEWIS, 1901). A fugacidade foi definida como

$$\mu_i - \mu_i^\circ \equiv RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} \quad (2.10)$$

sendo  $\hat{f}_i$  a fugacidade do componente  $i$  na mistura e  $\hat{f}_i^\circ$  a fugacidade do componente  $i$  em um estado de referência. Para descrever a fugacidade da fase vapor, um estado de referência de um gás ideal pode ser adotado:

$$\hat{f}_i^\circ = \hat{f}_i^{GI} = Py_i \quad (2.11)$$

Dessa forma, surge também a definição do coeficiente de fugacidade, uma grandeza adimensional que relaciona a fugacidade de um componente com a pressão parcial que esse mesmo componente teria se fosse um gás ideal:

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{GI}} = \frac{\hat{f}_i}{Py_i} \quad (2.12)$$

Assim, para fase vapor, obtém-se:

$$\mu_i - \mu_i^{GI} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{Py_i} = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.13)$$

Estendendo-se o conceito de fugacidade para a fase líquida e adotando-se a solução ideal como estado de referência, para sistemas de pressão moderada:

$$\hat{f}_i^\circ = \hat{f}_i^{Id} = x_i f_i \approx x_i P_i^{sat} \quad (2.14)$$

onde  $P_i^{sat}$  é a pressão de saturação do componente  $i$  na temperatura de interesse.

E, de maneira análoga à definição do coeficiente de fugacidade, define-se o coeficiente de atividade, utilizado para quantificar o desvio da fugacidade real de um componente se este se comportasse como uma solução ideal.

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i P_i^{sat}} \quad (2.15)$$

Logo, para a fase líquida, obtém-se:

$$\mu_i - \mu_i^{Id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.16)$$

Partindo da equação de definição da fugacidade, após serem feitas as devidas manipulações algébricas, é possível demonstrar que a igualdade de fugacidade entre as fases pode representar o equilíbrio químico, substituindo a igualdade entre potenciais químicos. Logo, os três critérios de equilíbrio de fases passam a ser matematicamente descritos por:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta \\ P^\alpha &= P^\beta \\ \hat{f}_i^\alpha &= \hat{f}_i^\beta \end{aligned} \quad (2.17)$$

Então, tratando-se do equilíbrio químico entre uma fase vapor e uma fase líquida, conclui-se que o critério passa a ser

$$x_i \gamma_i \hat{f}_i = y_i \phi_i P \quad (2.18)$$

Esse método para descrever o equilíbrio químico entre fases é denominado  $\gamma$ - $\phi$ . Nessa metodologia o coeficiente de fugacidade é determinado através da equação de estado selecionada e o coeficiente de atividade é calculado através do modelo de energia de Gibbs de excesso escolhido.

## 2.5 Energia de Gibbs de Excesso

As propriedades de excesso dimensionam a diferença entre uma propriedade termodinâmica real de um sistema e o valor que essa propriedade assumiria nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição, se o sistema se comportasse como uma solução ideal (KORETSKY, 2007). Para uma propriedade hipotética  $k$ , tem-se a definição:

$$k^E \equiv k(T, P, x_i) - k^{Id}(T, P, x_i) \quad (2.19)$$

É possível, também, definir propriedades em excesso parciais molares:

$$\overline{K}_i^E = \left( \frac{\partial(n_T k^E)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \left( \frac{\partial n_T (k - k^{Id})}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \overline{K}_i - \overline{K}_i^{id} \quad (2.20)$$

Aplicando-se esses conceitos para energia de Gibbs é possível demonstrar a seguinte relação:

$$\frac{\overline{G}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i \quad (2.21)$$

Essa equação demonstra que há uma relação direta entre a energia de Gibbs em excesso parcial molar de uma substância e o seu coeficiente de atividade em solução.

## 2.6 Modelo termodinâmico escolhido

A escolha assertiva do modelo termodinâmico (conjunto de equação de estado, regra de mistura e modelo de energia de Gibbs de excesso) é fundamental para o estudo, simulação, otimização e predição de comportamento dos processos abrangidos pela engenharia química. O modelo termodinâmico PSRK, escolhido para realizar a simulação deste trabalho, composto pela CEoS de Soave-Redlich-Kwong com a extensão de Mathias-Copeman (SRK-MC) acoplada à regra de mistura *Predictive* Soave-Redlich-Kwong (PSRK) e pelo modelo de energia de Gibbs de excesso UNIFAC (PSRK), é um opção reconhecida e que pode representar satisfatoriamente processos envolvendo gases leves, apresentando bons resultados para descrever o sistema em estudo (OLIVEIRA, 2021). As subseções seguintes têm por objetivo a descrição do conjunto de equações que constituem o modelo PSRK, destacando as características que tornam esse modelo aplicável ao presente estudo.

### 2.6.1 SRK-MC

A equação de estado SRK foi publicada como uma proposta de modificação da equação de estado RK, mais especificamente, do parâmetro atrativo,  $a(T)$ . Essa modificação teve como objetivo a melhoria dos resultados obtidos quando a EoS era utilizada para a descrição de equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes (SOAVE, 1972). A equação de estado e os parâmetros dos componentes puros são dados por:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (2.22)$$

$$a_i(T) = 0,42747 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T) \quad (2.23)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.24)$$

Já, a extensão de Mathias-Copeman foi proposta originalmente como modificação da equação de estado Peng-Robinson, cujo objetivo foi estender a aplicação da equação de estado para sistemas com fortes características não-ideais (MATHIAS; COPEMAN, 1983). Apesar de ter sido desenvolvida como alteração da equação PR, a extensão MC, demonstrou-se aplicável às demais equações de estado, permitindo o cálculo do parâmetro  $\alpha_i$ , antes função do fator acêntrico, através da seguinte equação:

$$\alpha_i(T_r) = [1 + c_{1,i}(1 - \sqrt{T_{r,i}}) + c_{2,i}(1 - \sqrt{T_{r,i}})^2 + c_{3,i}(1 - \sqrt{T_{r,i}})^3] \quad (2.25)$$

onde  $c_{1,i}$ ,  $c_{2,i}$  e  $c_{3,i}$  são parâmetros específicos da substância  $i$ , ajustados com dados experimentais (STAUDT; SOARES, 2012). Esses parâmetro podem ser encontrados em tabelas, como mostrado por Horstmann et al. (2005).

## 2.6.2 PSRK

A regra de mistura PSRK publicada por Holderbaum e Gmehling (1991), teve como proposta o cálculo do parâmetro atrativo da CEoS SRK usando o modelo UNIFAC de energia de Gibbs de excesso. Sua principal vantagem é a possibilidade de prever o equilíbrio líquido-vapor em faixas de temperatura e pressão muito amplas. A regra de mistura permite o cálculo dos parâmetros  $a(T)$  e  $b$  através das seguintes equações:

$$\frac{a(T)}{bRT} = \sum x_i \frac{a_i(T)}{b_i RT} + \frac{g_0^E}{RT} + \frac{\sum x_i \ln \frac{b}{b_i}}{\ln \frac{u}{u+1}} \quad (2.26)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (2.27)$$

onde  $g_0^E$  é a energia de Gibbs em excesso calculado em pressão nula de acordo com o modelo UNIFAC (PSRK).

Para obter essas relações, foram feitas as seguintes hipóteses acerca do fator de empacotamento e do volume molar de excesso no estado de referência, respectivamente:

$$\frac{1}{u} = 1,1 \quad (2.28)$$

$$v^E = 0 \quad (2.29)$$

### 2.6.3 UNIFAC (PSRK)

Os modelos de energia de Gibbs de excesso do tipo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) consideram a energia de Gibbs constituída por dois termos: um termo combinatorial que considera a diferença de tamanho e de forma das moléculas, e um termo residual que leva em conta as interações moleculares (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{res} - \ln \gamma_i^{comb} \quad (2.30)$$

Uma limitação apresentada pela metodologia UNIQUAC, contudo, é a dependência de dados experimentais específicos para a descrição dos parâmetros de interação intermoleculares. Tendo isso em vista, foi proposta a metodologia UNIFAC (*UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients*) (FREDENSLUND et al., 1975), através da qual os sistemas são estudados sob a ótica de interações que ocorrem entre as estruturas constituintes das moléculas, os grupos funcionais, como representado pela Figura 2.4. Ou seja, o modelo UNIFAC, ao definir grupos funcionais suficientemente representativos e, para cada grupo, calibrar parâmetros de interação empiricamente, adiciona uma natureza preditiva ao método UNIQUAC.

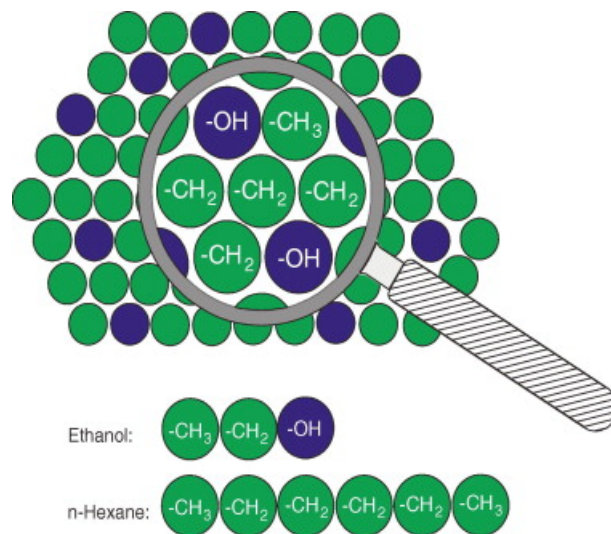


FIGURA 2.4. Grupos funcionais de uma mistura contendo etanol e n-hexano (GMEHLING, 2009)

Na publicação de Holderbaum e Gmehling (1991), complementada por Horstmann et al. (2005), também foi proposta a inclusão de novos grupos funcionais na matriz de parâmetros de interação de grupos do método UNIFAC, objetivando o cálculo de equilíbrio de sistemas com gases leves. Assim, se estabeleceu o modelo UNIFAC (PSRK). A Figura 2.5 demonstra quais parâmetros de interação entre grupos funcionais já foram determinados e estão disponíveis no modelo UNIFAC (PSRK).

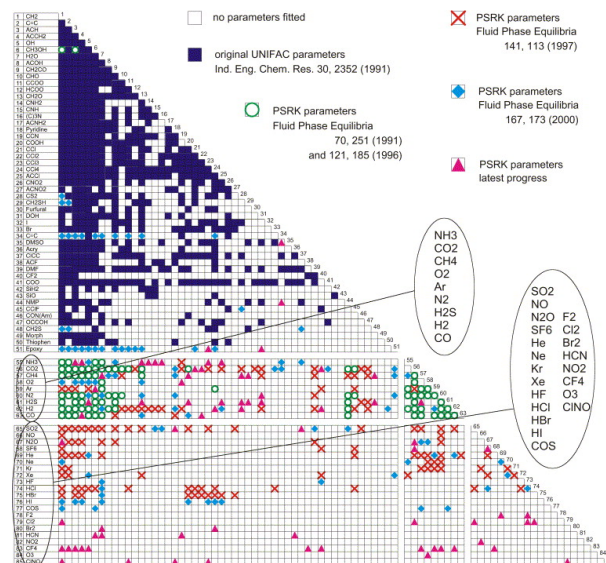


FIGURA 2.5. Esquema representativo dos parâmetros de interação já calibrados no modelo PSRK (HORSTMANN et al., 2005).

## 2.7 Métodos de Otimização de Processos

Métodos de otimização são técnicas matemáticas utilizadas para encontrar o melhor resultado possível para um problema. Eles são amplamente utilizados em muitas áreas, incluindo engenharia, economia, ciência da computação e outras. A metodologia de otimização busca sempre o máximo ou o mínimo (dependendo de qual extremo é considerado ótimo) da função objetivo que descreve o problema estudado.

Os métodos de otimização podem ser definidos como analíticos ou numéricos. No caso das metodologias analíticas, é necessário conhecer a função objetivo explicitamente, além de ser necessário que essa função seja simples o suficiente para ser resolvida analiticamente. Já os métodos numéricos possibilitam a otimização de funções objetivo que não são conhecidas explicitamente, através da avaliação numérica da função em diferentes pontos do espaço de busca (MARTINS, 2011). Apesar dos métodos numéricos serem aplicáveis a uma gama maior de funções objetivo mais complexas, é válido destacar que eles estão sujeitos aos mínimos e máximos locais da função avaliada, a depender do ponto inicial da otimização.

Também é possível classificar os métodos de otimização como diretos ou indiretos. De maneira resumida, os métodos diretos baseiam-se apenas nos valores que podem ser assumidos pela própria função objetivo, enquanto os métodos indiretos dependem do cálculo das derivadas da função (CORDEIRO, 2007). Os resultados apresentados pelas metodologias de otimização indireta costumam ser mais precisos, mas também apresentam um nível maior de complexidade e, por consequência, exigem maior capacidade computacional.

### 2.7.1 Método Nelder e Mead (1965) (Poliedros Flexíveis)

O método de Nelder e Mead (1965), também conhecido como método dos poliedros flexíveis, disponível na ferramenta de otimização oferecida dentro do simulador de processos iiSE, é um algoritmo de otimização não-linear classificado como numérico e direto. A busca pelo valor ótimo, na metodologia Nelder-Mead, ocorre por meio da exploração da função objetivo através de um simplex (um polígono com  $n+1$  vértices,



sendo "n" o número de variáveis da função objetivo). Ao explorar o espaço de busca, cada um dos vértices do polígono representa um valor da função, então, através de movimentos de reflexão, contração, expansão e redução do simplex, o algoritmo opera até que haja uma convergência para o valor de mínimo ou máximo. Essa metodologia de otimização é reconhecidamente robusta e de relativa facilidade de implementação. Na Figura 2.6 há uma representação visual do algoritmo executado no método.

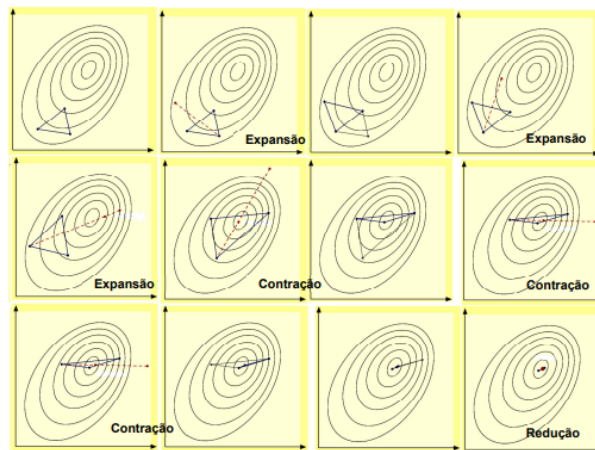


FIGURA 2.6. Esquema visual representando o algoritmo do método de otimização dos Poliedros Flexíveis (MARTINS, 2011).

# Capítulo 3

## Metodologia

Este capítulo tem como objetivo explicitar os métodos, as considerações e as ferramentas adotados durante o desenvolvimento da simulação da desidratação do gás natural. Para isso, o *software* iiSE, utilizado para simular o processo, é apresentado de maneira sucinta e são listados os parâmetros especificados para atender ao número de graus de liberdade do sistema representado no simulador. O artigo de referência escolhido para validação de resultados da simulação e cujo conjunto de dados foi utilizado para especificação das variáveis da simulação realizada no iiSE é brevemente descrito. Ao final do capítulo, é apresentada a proposta de otimização do processo, assim, a demanda energética do refeedor da torre de recuperação de TEG é definida como a função-objetivo a ser otimizada. Também são introduzidas de maneira breve as ferramentas oferecidas pelo simulador iiSE utilizadas na etapa de otimização.

### 3.1 Simulador de Processos iiSE

A ferramenta utilizada para a realização deste trabalho foi o simulador de processos em estado estacionário iiSE (*Industrial Integrated Simulation Environment*). O *software* foi desenvolvido pela equipe VRTech com apoio do Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) e conta com uma vasta base de dados de diversos compostos, além de ter implementados diferentes modelos termodinâmicos. O iiSE permite a representação de uma ampla gama de processos industriais através das mais importantes operações unitárias estudadas na engenharia química, armazenadas em sua biblioteca (VRTECH, 2015). A Figura 3.1 apresenta a interface da plataforma.

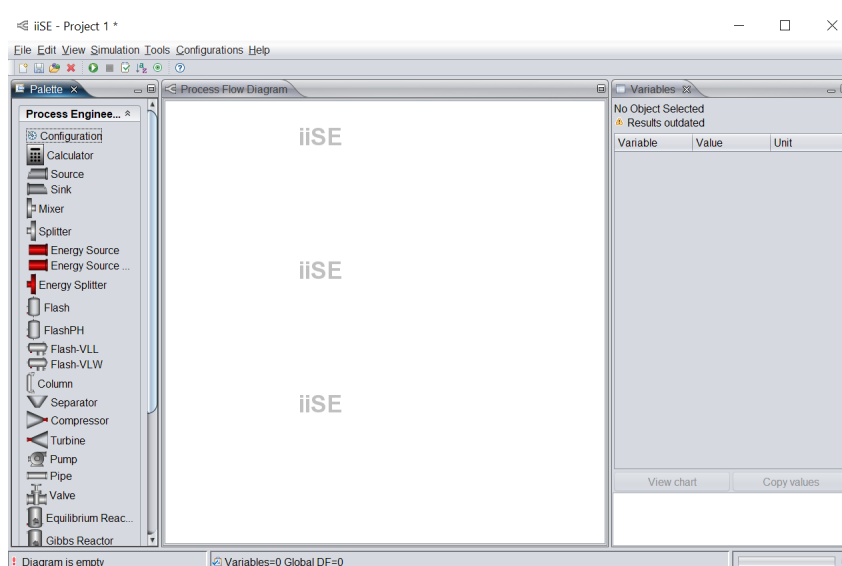


FIGURA 3.1. Interface do simulador de processos iiSE.

## 3.2 Simulação do Processo

Para representar o processo estudado da maneira mais assertiva possível, o modelo termodinâmico selecionado é o PSRK. Esse modelo é consolidado por sua versatilidade (KIEPE et al., 2004), tendo sido, inclusive, estendido para o estudo de sistemas envolvendo gás natural com hidratos (YOON et al., 2004; BANDYOPADHYAY; KLAUDA, 2011). Ademais, como citado previamente, trabalhos recentes comprovam os bons resultados do modelo para o estudo da desidratação do GN (OLIVEIRA, 2021). Na Figura 3.2 é possível observar a interface de configuração no iiSE.

O conjunto de especificações utilizado na simulação foi adaptado das informações disponibilizadas por Gui et al. (2021). No artigo de referência, é proposta a utilização de um solvente misto de trietilenoglicol com [EMIM][BF<sub>4</sub>], visando à redução do uso do solvente orgânico e à promoção da alternativa de menor impacto ao ambiente e à saúde humana, representada pelo líquido iônico. A proposição de solvente misto permite que sejam exploradas opções mais ambientalmente amigáveis sem que haja necessidade de mudança estrutural das plantas de desidratação, como elucidado pelos autores. Uma das considerações feitas no artigo de referência, e replicada no presente trabalho, foi em respeito à composição do GN, que foi considerado como uma mistura binária de água e metano. Além disso, os autores realizaram a simulação do processo de desidratação através do *software* Aspen Plus, utilizando o modelo UNIFAC-DMD

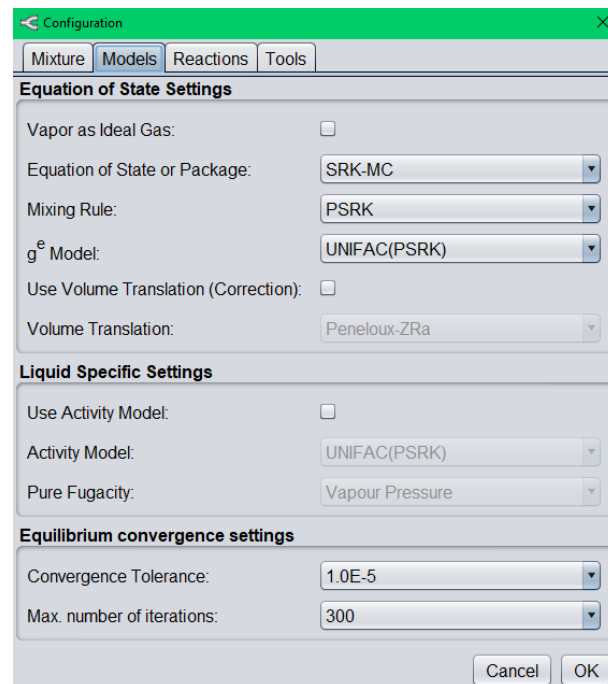


FIGURA 3.2. Configuração de modelos termodinâmicos no iiSE.

para representar o comportamento termodinâmico do sistema. Dentro da simulação configurada no iiSE, o sistema ficou constituído de 514 variáveis ao todo. As especificações da simulação implementada no iiSE se encontram na Tabela 3.1. O diagrama de processo montado no iiSE encontra-se representado na Figura 3.3.

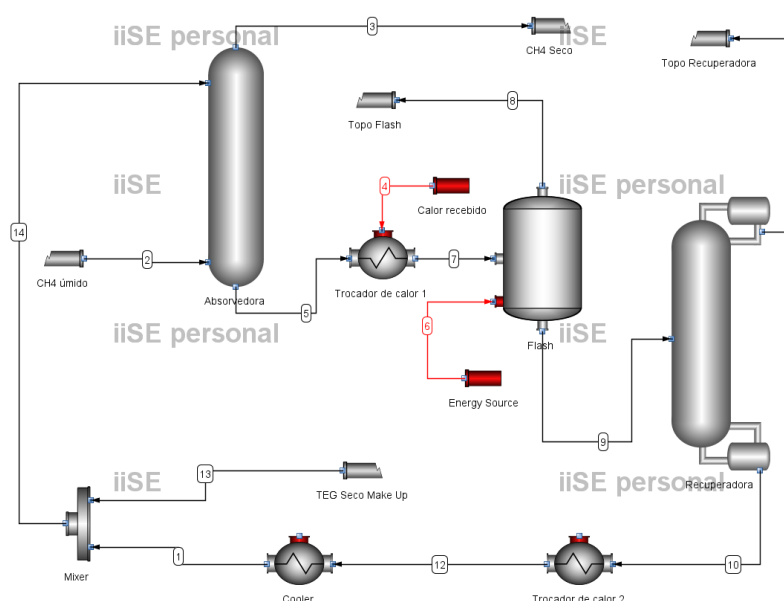


FIGURA 3.3. Fluxograma do processo representado dentro da interface do iiSE.

TABELA 3.1. Especificações dos equipamentos implementadas na simulação no iiSE.

Equipamento	Propriedade	Unidade	Valor
CH <sub>4</sub> Úmido	Vazão Mássica	kg/h	2000
	Fração Mássica de H <sub>2</sub> O		0,014
	Fração Mássica de CH <sub>4</sub>		0,986
Absorvedora	Pressão no topo	bar	2
	Pressão no fundo	bar	2
	Número de estágios		5
Trocador de calor 1	Temperatura	°C	100
	Perda de carga	atm	0
<i>Flash</i>	Temperatura	°C	100
	Pressão	bar	0,05
Recuperadora	Razão refluxo		0,3
	Temperatura do fundo	°C	201
	Pressão no condensador	atm	1
	Pressão no topo	bar	0,35
	Pressão no fundo	bar	0,35
Trocador de calor 2	Número de estágios		3
	Calor retirado	W	1,48861E5
	Perda de carga	atm	0
Cooler	Temperatura	°C	20
	Perda de carga	atm	0
TEG Seco <i>Make Up</i>	Temperatura	°C	20
	Pressão	bar	2
	Fração Mássica de H <sub>2</sub> O		0,0031
Mixer	Fração Mássica de CH <sub>4</sub>		0,9969
	Vazão mássica	kg/h	3800

Para a especificação das variáveis de processo foram feitas algumas considerações. Especificamente, a composição da corrente de TEG alimentada no topo da torre absorvedora difere com relação ao dados de referência, como consta na Tabela 3.2. Isso ocorre pois as frações de água e glicol dessa corrente não foram especificadas, sua composição foi considerada como decorrência das especificações feitas na torre recuperadora. Também destaca-se que no artigo não há detalhamento sobre a corrente de *make-up* do líquido dissecante, portanto, para garantir a continuidade do processo dentro da simulação, foi implementada uma corrente de alimentação com o glicol "fresco". Essa corrente foi especificada de acordo com as informações de composição, temperatura e pressão da alimentação de TEG do artigo de referência.

No fluxograma de processo da Figura 3.3, os equipamentos identificados como "Trocador de calor 1" e "Trocador de calor 2" representam o mesmo permutador de calor, no qual o fluido frio é a corrente de fundo da coluna absorvedora e o fluido quente é a corrente de fundo do refeedor da coluna recuperadora. Nesse equipamento foi assumida que a troca de calor ocorre de maneira a garantir que a corrente fria seja

aquecida até 100 °C. Ou seja, a temperatura final da corrente fria é uma especificação, enquanto o calor retirado da corrente quente foi especificado como igual ao calor recebido pela corrente fria. Essa consideração influencia diretamente na avaliação da quantidade de energia consumida pelo vaso de *flash*, para onde é encaminhada a corrente fria. Para todos os equipamentos permutadores de calor também foi assumido que as perdas de carga são desprezíveis.

Na torre de recuperação de TEG a pressão de operação do condensador de topo foi assumida como 1 atm, uma vez que, no detalhamento das especificações do artigo não há aprofundamento sobre as variáveis operacionais desse equipamento. Além disso, o tipo de condensação que ocorre também foi assumida como total.

A fim de constituir o caráter aplicável deste trabalho, a comparação de resultados da simulação realizada no iiSE com o conjunto de dados de referência deve ser feita com base em variáveis de interesse. Para isso, foram escolhidas os seguintes parâmetros representativos do processo: o teor de H<sub>2</sub>O na corrente de gás natural seco, a perda percentual de GN e a demanda de calor do refeedor.

### 3.3 Otimização

Com o objetivo de tornar o processo mais vantajoso financeiramente, foi avaliada a modificação da taxa de recirculação de TEG, visando a otimização da demanda energética do refeedor da torre recuperadora de glicol, ou seja, a função objetivo definida para a etapa de otimização é o consumo de energia do refeedor. Para a otimização, as restrições definidas foram o teor máximo de água no produto e o limite máximo de perda de gás natural, de acordo com os limites estabelecidos no artigo de

TABELA 3.2. Comparação da corrente de TEG alimentada no topo da torre absorvedora na simulação no iiSE com dados de Gui et al. (2021).

Propriedade	Unidade	iiSE (PSRK)	Aspen Plus (UNIFAC-DMD)
Vazão mássica de TEG	kg/h	3794,01	3788,22
Fração mássica de TEG		0,9984	0,9969
Vazão mássica de H <sub>2</sub> O	kg/h	5,989	11,78
Fração mássica de H <sub>2</sub> O		0,0016	0,0031

referência. Previamente, foram realizados estudos de resposta das variáveis representativas. O comportamento desses parâmetros foi avaliado de acordo com a variação da taxa de recirculação, de maneira a estipular os impactos da modificação proposta.

Os estudos de resposta foram executados através da ferramenta *Response Study*, que permite a obtenção do gráfico de comportamento de uma ou mais variáveis dependentes de acordo com a variação de um parâmetro independente. A otimização do processo foi realizada através da ferramenta *Optimization Tool*, que executa a otimização de uma função objetivo através do método dos poliedros flexíveis a partir de um conjunto de dados fornecido pelo usuário. Ambas ferramentas estão disponíveis dentro do iiSE e suas interfaces são mostradas na Figura 3.4 e na Figura 3.5. Tanto os estudos de resposta, quanto a otimização, foram realizados considerando que a recirculação de TEG dentro da unidade de desidratação poderia variar dentro da faixa de 2000 kg/h até 6000 kg/h.

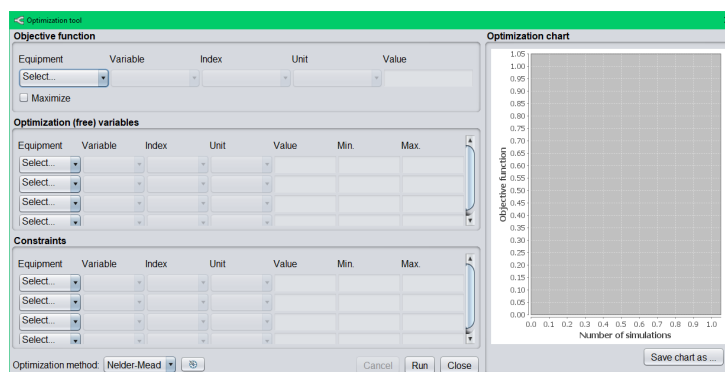


FIGURA 3.4. Interface da ferramenta *Optimization Tool*

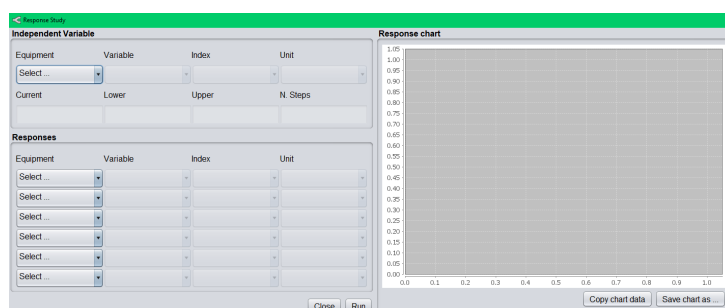


FIGURA 3.5. Interface da ferramenta *Response Study*

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados da simulação, juntamente com a discussão acerca das diferenças encontradas em relação ao artigo de referência. Também são listados e discutidos os estudos de resposta previamente citados. Por fim, são apresentados os resultados da etapa de otimização, realizada com base na análise qualitativa dos estudos de resposta.

### 4.1 Resultados da Simulação

O modelo termodinâmico PSRK, como já citado, demonstrou resultados satisfatórios em estudos prévios do processo de desidratação de gás natural (OLIVEIRA, 2021). Além disso, esse modelo possui vasta aplicabilidade graças a subseqüentes desenvolvimentos e extensões do método por diferentes pesquisadores (KIEPE et al., 2004). Mesmo assim, os dados de resposta apresentados na simulação diferiram moderadamente dos dados disponíveis no artigo de referência. A comparação encontra-se na Tabela 4.1. O cálculo do percentual de perda de GN, adotada na conferência de resultados, está explícito na seguinte equação:

$$Perda_{CH_4} = \frac{m_{CH_4,in} - m_{CH_4,out}}{m_{CH_4,in}} * 100\% \quad (4.1)$$

onde  $m_{CH_4,in}$  é a vazão mássica de GN alimentada na base da torre absorvedora e  $m_{CH_4,out}$  é a vazão mássica de GN seco que sai pelo topo da torre.

Como é possível observar na Tabela 4.1, o *output* da simulação no iiSE utili-



TABELA 4.1. Comparação de resultados

	Unidade	iiSE (PSRK)	Aspen Plus (UNIFAC-DMD)
Teor de H <sub>2</sub> O no GN Seco	ppm	219,1313	297
Perda de GN	%	0,0242	0,1
Demanda Energética do Refervedor	kW	241,2092	274,11

zando o modelo PSRK indica que o processo ocorre com melhor performance quando comparado com os resultados de Gui et al. (2021). Essas divergências podem ser interpretadas pelas diferenças entre os modelos termodinâmicos adotados pois, apesar de ambos utilizarem a metodologia UNIFAC de contribuição de grupos em seus algoritmos, a matriz de parâmetros de interação dos grupos funcionais de cada modelo não é necessariamente idêntica.

Há também possibilidade das discrepâncias dos resultados estarem ligadas à modelagem dos próprios equipamentos industriais utilizados nas simulações. Por fim, destaca-se também o impacto da composição da corrente de TEG que é alimentada no topo da torre de absorção: no caso da simulação realizada no iiSE, o teor de água é inferior em comparação com o estudo referenciado, o que acaba por beneficiar o processo de desidratação.

## 4.2 Resultados dos Estudos de Resposta

Como previamente citado, a etapa de otimização foi realizada com base na análise qualitativa dos estudos de resposta obtidos, discutidos abaixo.

### 4.2.1 Teor de H<sub>2</sub>O no GN Seco

O controle do teor de água presente no gás natural desidratado é fundamental, uma vez que se trata da principal especificação do produto final. De acordo com Gui et al. (2021), o limite a ser respeitado é de 300 ppm H<sub>2</sub>O. Observando o gráfico de resposta na Figura 4.1, nota-se que há uma queda considerável da quantidade de água presente no gás seco quando a taxa de recirculação varia até aproximadamente 4500 kg/h, sendo que, para taxas superiores, a redução do teor de água é significativamente inferior. Esse

perfil é esperado, uma vez que o aumento da quantidade de TEG permite a absorção de maior quantidade de  $H_2O$ , porém há um limite de absorção, devido ao teor de umidade que permanece no solvente, mesmo após a regeneração. Esse comportamento foi descrito nos estudos de Arya et al. (2014).

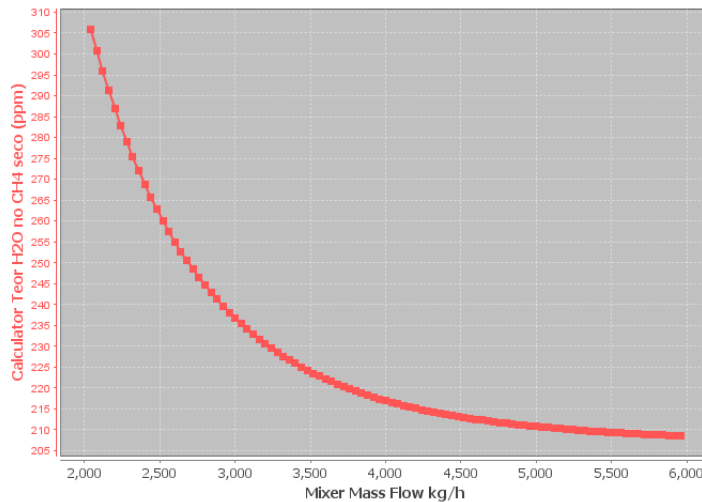


FIGURA 4.1. Variação do teor de água, em ppm, na corrente de GN desidratado de acordo com aumento da taxa de recirculação de TEG.

## 4.2.2 Perda Percentual de GN

Outra variável importante para monitoramento do processo é a perda de gás natural. Também de acordo com o artigo de referência, o limite de perda percentual é estabelecido em 0,1%. Como pode ser visualizado na Figura 4.2, a perda do produto aumenta linearmente com o aumento da taxa de recirculação de TEG. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento do arraste físico das moléculas de  $CH_4$  pelo líquido dissecante, dessa forma uma parte do gás é perdida nos processos de separação seguintes, especialmente no vaso de *flash*, onde a composição das fases vapor e líquida é função de temperatura e pressão de operação, constantes nessa simulação. É importante destacar que mesmo com a elevação da perda de gás natural, o limite máximo segue sendo respeitado. Isso indica que, de acordo com a modelagem implementada no iiSE, a perda de produto não representa uma restrição dentro da faixa de vazão de recirculação de TEG avaliada.

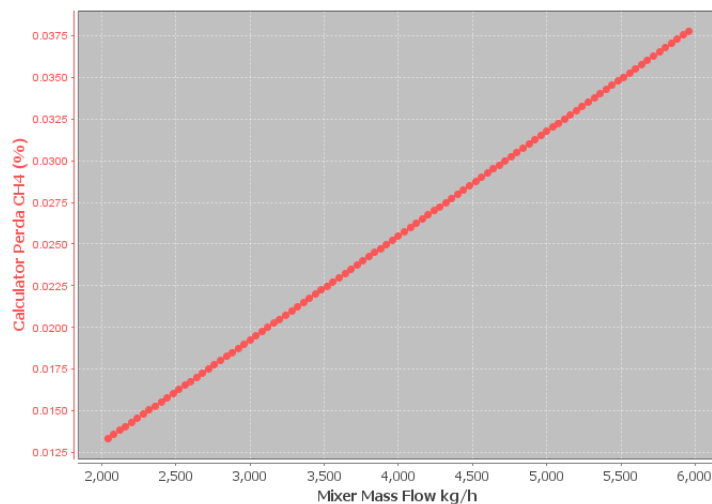


FIGURA 4.2. Variação da perda percentual de GN no processo de acordo com aumento da taxa de recirculação de TEG.

### 4.2.3 Demanda Energética do Refervedor

A demanda energética, foco dessa otimização de processo, é um importante parâmetro na avaliação de desempenho de processos industriais. Na planta de desidratação de gás natural, o equipamento responsável pelo maior consumo de energia é o refervedor que fica no fundo da torre de regeneração de glicol. Avaliando o estudo de resposta na Figura 4.3, fica claro o aumento do calor empregado no refervedor com o aumento da recirculação. O gráfico confirma um comportamento já esperado, visto que o aumento da vazão de TEG no sistema implica em um aumento da quantidade de energia necessária para garantir que a temperatura atinja o valor especificado de 201 °C no refervedor. Essas variações são relacionadas linearmente através dos calores específico e latente da mistura. Somando as contribuições da variação de temperatura e da mudança de fase para a taxa de calor total empregada no refervedor e rearranjando essa equação, é possível demonstrar a relação explícita na Equação 4.2:

$$m = \frac{1}{l + \Delta T * c} * Q \quad (4.2)$$

onde  $m$  é a vazão mássica,  $l$  é o calor latente de vaporização,  $\Delta T$  é a variação de temperatura,  $c$  é o calor específico e  $Q$  é a taxa de calor.

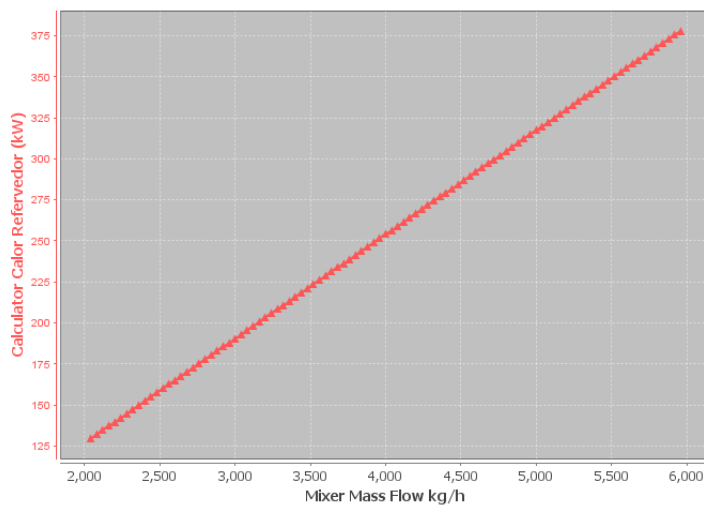


FIGURA 4.3. Variação da demanda energética, em kW, do refeedor da torre regeneradora de acordo com o aumento da taxa de recirculação de TEG.

### 4.3 Resultados da Otimização

Após a avaliação dos estudos de resposta, foi implementada, através da ferramenta *Optimization Tool*, a otimização do processo. Como é possível observar na Figura 4.4, foram realizadas 50 iterações até que se alcançasse o valor ótimo.

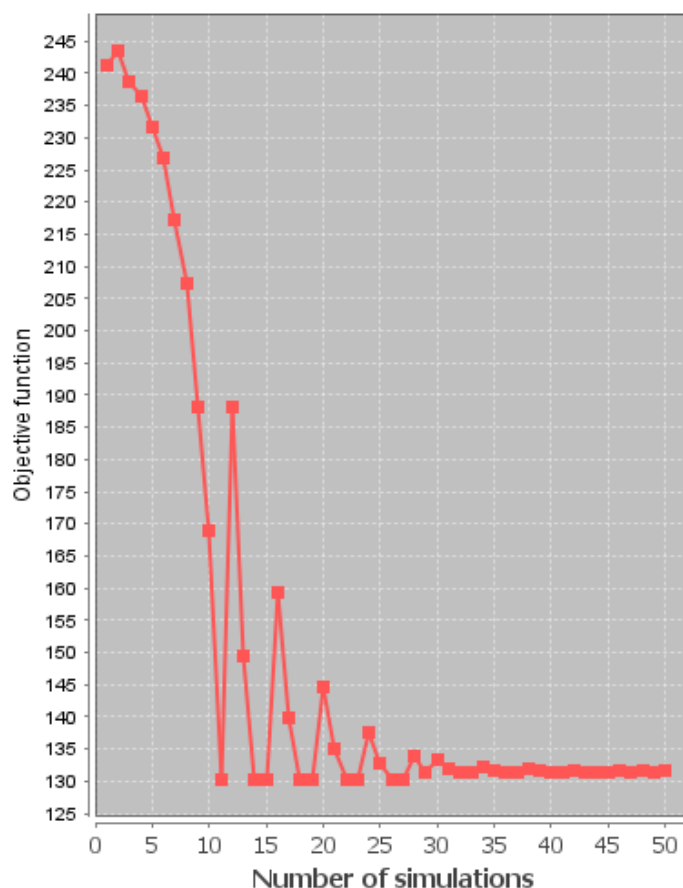


FIGURA 4.4. Gráfico do processo de otimização, objetivando a redução da demanda energética do refervedor da torre recuperadora.

Na Tabela 4.2 está o comparativo dos dados das simulações com os valores obtidos após a otimização do processo. A taxa de recirculação de TEG foi reduzida de 3800 kg/h para aproximadamente 2072 kg/h, isso possibilitou uma redução da demanda energética de 52,02% em relação aos dados de referência e, em comparação com a simulação realizada no iiSE, a redução foi de 45,48%.

TABELA 4.2. Comparação de resultados pós-otimização.

	iiSE (PSRK)	Aspen Plus (UNIFAC-DMD)	iiSE - Otimização (PSRK)
Taxa de recirculação de TEG (kg/h)	3800	3800	2072,3359
Teor de H <sub>2</sub> O no GN Seco (ppm)	219,1313	297	299,9778
Demanda Energética do Refervedor (kW)	241,2092	274,11	131,5132
Perda de GN (%)	0,0242	0,1	0,0135

É válido ressaltar que, durante a etapa de otimização, o teor de água no gás natural pós-processamento foi explorado até seu limite, de 300 ppm. Essa condição de operação, próxima do valor máximo admissível, não seria aplicável durante a operação em unidades de processamento, sendo necessária a consideração de uma "margem de confiabilidade" para garantir a especificação do produto. Isso se deve às perturbações de processo às quais uma unidade em escala real está exposta, que, por ventura, poderiam resultar em uma corrente de GN com teor de água fora da faixa especificada. Sendo assim, o consumo energético otimizado poderia ser interpretado como uma referência ótima. Ademais, para tornar os resultados obtidos apreciáveis em escala industrial, indica-se a realização da simulação e da otimização baseadas em um conjunto de dados reais de planta, uma vez que as faixas das variáveis de operação explorados neste trabalho são mais moderados em comparação a unidades de desidratação reais.

## Capítulo 5

# Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, o processo de desidratação de gás natural utilizando o trietilenglicol como líquido absorvente foi simulado por meio do *software* iiSE utilizando o modelo termodinâmico baseado em contribuição de grupos PSRK, já consolidado para representar o comportamento de sistemas contendo gases leves. Nessa simulação, o GN foi considerado como uma mistura binária de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. Os resultados apresentados foram satisfatórios quando comparados com os dados de referência.

Através de ferramentas disponibilizadas dentro do próprio *software* de simulação, foi proposta a otimização da demanda energética do refeedor da torre de regeneração de TEG através da redução da taxa de recirculação do glicol, respeitando os limites máximos de água presente no gás processado e de perda de gás natural durante o processo. Foi possível demonstrar o potencial de redução do volume de líquido absorvente utilizado, bem como do consumo energético no processo, o que viabiliza a redução de custos associados.

Como citado previamente, é recomendada a implementação da simulação e da otimização baseadas em um conjunto de informações reais de uma unidade de desidratação, a fim de validar os resultados obtidos e torná-los aplicáveis industrialmente. Também recomenda-se para trabalhos futuros a simulação e a otimização do processo de desidratação do gás natural por absorção com diferentes líquidos dissecantes, a fim de explorar novas tecnologias de processo. Entre as alternativas que vem se mostrando relevantes para a redução de impactos associados ao uso de solventes orgânicos, estão os líquidos iônicos. A utilização de solventes mistos, como a combinação de TEG com o líquido iônico [EMIM][BF<sub>4</sub>], por exemplo, pode ser uma alternativa para a redução do

uso do glicol sem a necessidade de mudança estrutural das plantas de processamento de gás natural (GUI et al., 2021).



# Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, p. 116–128, 1975.
- ANP. *Processamento de Gás Natural*. 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/processamento-de-gas-natural>>.
- ARYA, A.; MARIBO-MOGENSEN, B.; TSIVINTZELIS, I.; KONTOGEORGIS, G. M. Process design of industrial triethylene glycol processes using the cubic-plus-association (cpa) equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 53, p. 11766–11778, 7 2014. ISSN 15205045.
- BANDYOPADHYAY, A. A.; KLAUDA, J. B. Gas hydrate structure and pressure predictions based on an updated fugacity-based model with the psrk equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 148–157, 1 2011. ISSN 08885885.
- CORDEIRO, A. de F. Estudo de simulação e controle de uma unidade de processamento de gás natural. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- CORDEIRO, A. dos S. Otimização e melhoramento exergoeconômico de sistemas térmicos modelados em um simulador de processos utilizando métodos de busca direta e estocástico. 2007.
- DU, J. R.; SHI, X.; FENG, X.; LI, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, X. Membrane gas dehydration in a pressure-electric coupled field. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 493, p. 444–451, 11 2015. ISSN 18733123.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, John Wiley & Sons, Ltd, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, nov 1975. ISSN 0001-1541.
- GMEHLING, J. Present status and potential of group contribution methods for process development. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 41, p. 731–747, 2009. ISSN 0021-9614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961408003030>>.

- GUI, C.; ZHU, R.; LI, G.; DAI, C.; YU, G.; LEI, Z. Natural gas dehydration with ionic-liquid-based mixed solvents. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, American Chemical Society, v. 9, p. 6033–6047, 5 2021. ISSN 21680485.
- HILL, D. C.; JUSTICE, F. *Understand Thermodynamics to Improve Process Simulations*. 2011. Disponível em: <www.aiche.org/cep>.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, n. 2-3, p. 251–265, 1991.
- HORSTMANN, S.; JABŁONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: Comprehensive revision and extension IV, including critical constants and  $\alpha$ -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 227, n. 2, p. 157–164, jan 2005.
- KIEPE, J.; HORSTMANN, S.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. Application of the psrk model for systems containing strong electrolytes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 43, p. 6607–6615, 9 2004. ISSN 08885885.
- KONG, Z. Y.; MAHMOUD, A.; LIU, S.; SUNARSO, J. *Revamping existing glycol technologies in natural gas dehydration to improve the purity and absorption efficiency: Available methods and recent developments*. [S.l.]: Elsevier B.V., 2018. 486-503 p.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica Para Engenharia Química*. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2007. ISBN 9788521615309.
- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49–69, 1901.
- MARTINS, R. G. D. Otimização de um sistema de cogeração utilizando gás natural através do método dos poliedros flexíveis. 2011.
- MATHIAS, P. M.; COPEMAN, T. W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 13, n. C, p. 91–108, jan 1983.
- MESGARIAN, R.; HEYDARINASAB, A.; RASHIDI, A.; ZAMANI, Y. Adsorption and growth of water clusters on uio-66 based nanoadsorbents: A systematic and comparative study on dehydration of natural gas. *Separation and Purification Technology*, Elsevier B.V., v. 239, 5 2020. ISSN 18733794.
- NAYAK, P.; DALVE, P.; SAI, R. A.; JAIN, R.; MOUDGALYA, K. M.; NAREN, P. R.; FRITZSON, P.; WAGNER, D. Chemical process simulation using openmodelica. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 58, p. 11164–11174, 5 2019. ISSN 15205045.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. *A simplex method for function minimization*. 1965.
- NIKOLAEVA, L. A.; ZAINULLINA, R.; AL'-OKBI, A. K. Adsorption drying of natural gas by carbonate sludge. *Chemical and Petroleum Engineering*, Springer New York LLC, v. 54, p. 919–925, 3 2019. ISSN 15738329.

- ODDONE. *FINALMENTE UM MERCADO DE GÁS NATURAL NO BRASIL - Jul/2019*. [S.l.], 2019. Disponível em: <[https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/30219/coluna\\_opinioao\\_-\\_finalmente\\_um\\_mercado\\_-\\_decio\\_oddone\\_0.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/30219/coluna_opinioao_-_finalmente_um_mercado_-_decio_oddone_0.pdf?sequence=1&isAllowed=y)>.
- OLIVEIRA, N. H. *Estudo do Processo de Desidratação de Gás Natural Utilizando os Modelos F-SAC e PSRK*. 2021.
- PETROPOULOU, E. G.; VOUTSAS, E. C. Thermodynamic modeling and simulation of natural gas dehydration using triethylene glycol with the umr-pru model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 57, p. 8584–8604, 6 2018. ISSN 15205045.
- SANTOS, E. M. dos. *Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil*. 1. ed. [S.l.]: Annablume, 2002. 73-75 p.
- SANTOS, M. G.; CORREIA, L. M.; MEDEIROS, J. L. de; ARAÚJO, O. de Q. F. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. *Energy Conversion and Management*, Elsevier Ltd, v. 149, p. 760–773, 2017. ISSN 01968904.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. ed. [S.l.: s.n.], 2007.
- SOAVE, G. *Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state*. [S.l.]: Pergamon Press, 1972. 1197-1203 p.
- STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 334, p. 76–88, 2012.
- TWU, C. H.; TASSONE, V.; SIM, W. D.; WATANASIRI, S. Advanced equation of state method for modeling teg-water for glycol gas dehydration. In: . [S.l.: s.n.], 2005. v. 228-229, p. 213–221. ISSN 03783812.
- VELLINHO, G.; DE, M.; HERMES, C.; SANT'ANNA, R.; CHARLLES, O.; DE, R.; ABREU, A.; TAVARES, F. W. *Simulação e Análise de Perda de Trietilenoglicol (TEG) em Unidade de Desidratação de Gás Natural Off-Shore*. 2012.
- VRTECH. *iiSE Industrial Integrated Simulation Environment User Guide*. 2015. Disponível em: <[www.vrtech.com.br](http://www.vrtech.com.br)>.
- YOON, J. H.; YAMAMOTO, Y.; KOMAI, T.; KAWAMURA, T. Psrk method for gas hydrate equilibria: I. simple and mixed hydrates. *AIChE Journal*, v. 50, p. 203–214, 1 2004. ISSN 00011541.