

# *Monografia de Graduação*

## **Remoção de Hidrocarbonetos Pesados do Gás Natural Visando o Ajuste do Índice de Metano**

**Emerson Alencar de Medeiros**

**Natal, fevereiro de 2010**

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>6</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
1.1 A PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL .....	7
1.1.1 Composições típicas do gás natural .....	7
1.2 - MOTORES A COMBUSTÃO .....	8
1.2.1 - O ciclo motor padrão Otto.....	9
1.2.2 - Propriedades – Índices de octano e metano.....	10
1.3 - SISTEMA BASEADO EM TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	12
1.3.1 - O processo de absorção.....	13
1.3.2 - Equilíbrio líquido-gás.....	13
1.4 - EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTA PRESSÃO .....	14
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1 - EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA .....	15
2.2 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE DADOS DE ELV EM ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÕES .....	15
2.2.1 - Métodos Dinâmicos .....	16
2.2.1.1 - Método de saturação de gás .....	16
2.2.1.2 - Recirculação das fases .....	17
2.2.1.3 - Método de fluxo contínuo .....	18
2.2.2 - Métodos Estáticos.....	18
2.2.2.1 - Métodos Sintéticos.....	19
2.2.2.2 - Métodos analíticos.....	20
<b>3 – METODOLOGIA.....</b>	<b>21</b>
3.1 - COMPONENTES TÍPICAMENTE ENCONTRADOS NUM APARATO EXPERIMENTAL .....	21
3.1.1 - Célula de equilíbrio.....	21
3.1.2 - Agitação e equilíbrio das fases.....	21
3.1.3 - Controle de temperatura.....	22
3.1.4 - “O-rings” e selos de vedação.....	22
3.1.5 - Indicadores de pressão e temperatura.....	22
3.1.6 - Caixa de aquisição de dados.....	23
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>27</b>
<b>6 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>27</b>

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 A produção de gás natural

O gás natural consiste numa mistura de hidrocarbonetos leves e gases inorgânicos saturados com água. Em alguns casos pode conter traços de mercúrio em equilíbrio. Está localizado em jazidas oriundas de bacias sedimentares e pode ser produzido de forma associada ao óleo ou de forma isolada, onde se denomina de não associado.

A extração de gás natural está diretamente relacionada com uma infra-estrutura adequada de produção e facilidades, de forma que o mesmo possa ser direcionado para pólos de processamento ou de consumo conforme suas características específicas.

O gás associado é geralmente produzido a baixas pressões, visto que isto maximiza a produção de hidrocarbonetos de determinado reservatório – óleo e gás. Assim sendo, por estar associado ao óleo, o gás associado possui quantidades significativas de hidrocarbonetos pesados, que conferem um maior peso molecular e conseqüentemente uma maior massa específica.

O gás não associado por sua vez possui uma seqüência de hidrocarbonetos constituintes mais leves, entretanto pode ser produzido a pressões mais altas, o que pode ser uma vantagem nas etapas de transporte e processamento.

O manuseio e aproveitamento do gás natural estão diretamente ligados à sua natureza em termos de constituintes, entretanto o nível de pressão no qual é produzido representa um aspecto fundamental, visto que, baixas pressões demandam um maior investimento em equipamentos, bem como custos operacionais mais elevados tanto em energia como em recursos de operação e manutenção.

### 1.1.1 Composições típicas do gás natural

Na tabela 1.1, podemos verificar composições típicas do gás natural produzido, colunas 1 (associado) e 2 (não associado) e, do gás após ter sido submetido a processamento para retirada de compostos pesados.

Tabela 1.1 - Composições típicas do Gás Natural

Constituintes	Gás Associado	Gás Não Associado	Gás Processado
	%molar	% molar	% molar
Metano	68,46	81,78	86,18
Etano	10,53	08,38	9,51
Propano	07,37	03,14	1,01
Butanos	04,21	00,84	0,00
Pentanos	02,11	00,63	0,00
Hexanos	01,05	00,42	0,00
Heptanos	00,84	00,21	0,00
Octanos	00,53	00,10	0,00
Superiores	00,47	00,10	0,00
Gás carbônico	01,32	01,31	1,25
Nitrogênio	02,37	02,36	1,35
Água	00,74	00,73	0,70
Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	1,1 a 6,0	5,0 a 400,0	f (processo)
Temperatura (°C)	25 a 45	20 a 95	f (processo)

As condições de temperatura e pressão variam de reservatório a reservatório. No caso do gás processado, as condições de temperatura e pressão serão determinadas pelo tipo de processamento realizado, como uma função mais direta sobre a forma de recuperação de energia térmica na unidade de processamento de gás natural (UPGN) e em função da solicitação de pressão requerida pelo consumidor final, normalmente situam-se em torno de 100 kgf/cm<sup>2</sup>\_m e 30 °C.

## 1.2 - Motores a combustão

Uma das utilizações típicas do Gás Natural é como combustível para motores a combustão interna que utilizam o **Ciclo Otto**. Trata-se de equipamentos que promovem a combustão dentro de um recipiente fechado – cilindros - gerando uma explosão controlada. Os gases oriundos da explosão se expandem e acionam um êmbolo que, por sua vez, através de um sistema de conexões mecânicas (bielas e manivela), transfere energia para sistemas mecânicos. Esta energia, agora sob a forma mecânica, virá a ser utilizada em processos de geração de movimento por acionamento direto – moto-compressores, por exemplo, ou ainda sob a forma de energia elétrica, no caso mais específico de moto-geradores.

Para que seja utilizado de modo adequado, o combustível deve possuir características anti-detonantes, ou seja, resistir à detonação até um ponto em que a mesma seja conveniente e proveitosa, possibilitando a explosão anteriormente mencionada.

O ciclo Otto admite quaisquer combustíveis, desde que uma propriedade específica que traduz a capacidade anti-detonante esteja de acordo com o projeto de fabricação do equipamento. Assim sendo, tendo-se um **Índice de Octano** (no caso de líquidos) ou um **Índice de Metano** (no caso de gases) adequado, o motor baseado nesse ciclo irá operar de forma adequada, obtendo-se energia mecânica para ser utilizada em quaisquer acionamentos de outros equipamentos.

Dentre os equipamentos que podem ser acionados por motores a explosão baseados no **Ciclo Otto**, podemos citar:

Bombas hidráulicas

Compressores

Veículos automotores

Geradores de energia elétrica

### 1.2.1 - O ciclo motor padrão Otto

O Ciclo Otto é um ciclo motor de ignição por centelha, onde o combustível, após ter sido admitido no cilindro, é submetido a uma compressão seguida de um centelhamento onde o mesmo sofre uma detonação, e desta forma movimenta o êmbolo e o conjunto biela-manivela, fazendo a transmissão da então energia mecânica para seu emprego (Figura 1.1).

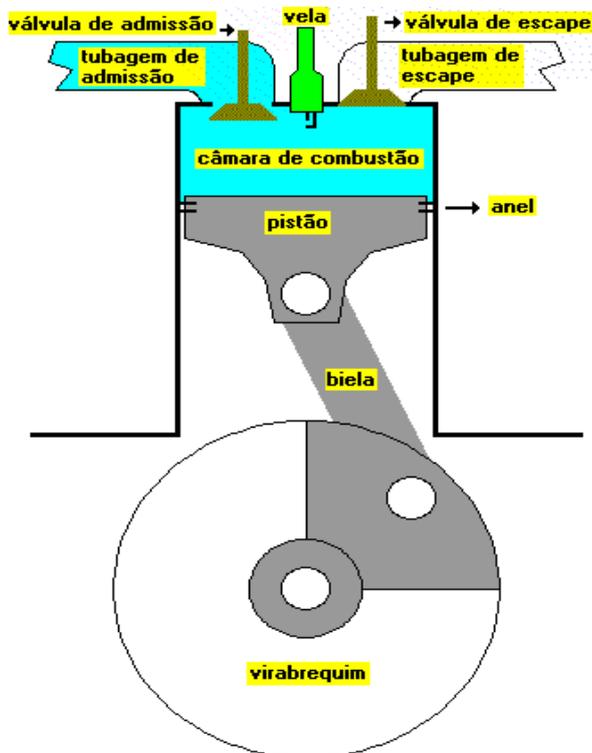


Figura 1.1 – Conjunto pistão-biela-virabrequim

Para melhor entender o ciclo Otto, pode ser utilizada uma aproximação denominada de ciclo padrão a ar Otto, que é um ciclo ideal que se aproxima do motor ignição por centelha. Nos diagramas P-V (Figura 1.2) e T-S deste ciclo observam-se os seguintes processos: 1-2 é uma compressão isoentrópica do ar quando o pistão se move do ponto morto do lado da manivela (inferior) para o ponto morto do lado do cabeçote (superior).

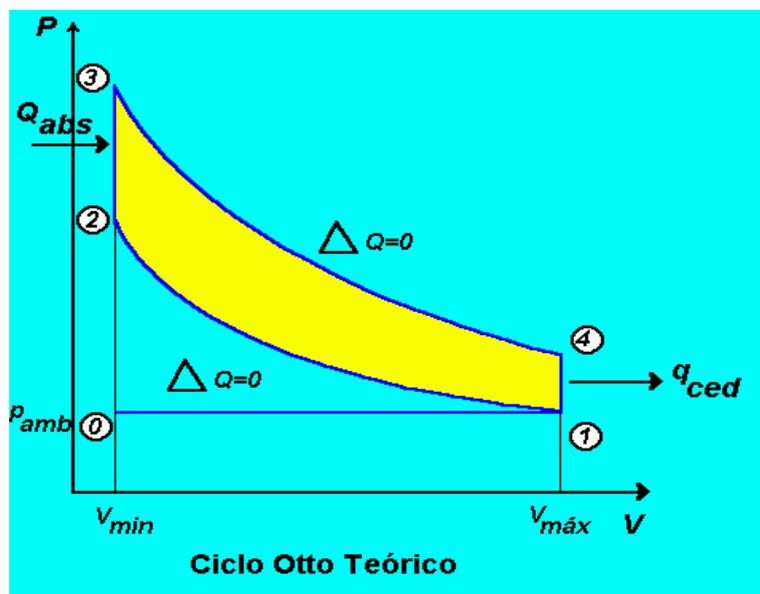


Figura 1.2 - Ciclo Teórico a Ar Otto; 1-2 compressão isoentrópica; 2-3 calor absorvido; 3-4 Expansão isoentrópica; 4-1 rejeição do calor

Na etapa 2-3, o calor é então transferido para o ar, a volume constante, enquanto o pistão está momentaneamente em repouso no ponto morto superior (num processo real esta etapa corresponde à ignição da mistura ar-combustível pela centelha e a queima subsequente). O processo 3-4 é uma expansão isoentrópica e o processo 4-1 corresponde à liberação de calor pelo ar, enquanto o pistão está no ponto morto inferior.

O principal problema relativo ao Ciclo Otto é a detonação fora de tempo. Ela caracteriza-se por um descompasso entre o ponto físico (curso do pistão) ideal para a combustão e o início da combustão após o centelhamento. Isto se deve principalmente às características do combustível no que tange às características anti-detonantes (Índices de Octano e de Metano).

### 1.2.2 - Propriedades – Índices de octano e metano

Motores baseados no Ciclo Otto possuem características específicas necessárias aos combustíveis que serão utilizados. Isto se refere principalmente à razão de compressão mínima que deve suportar o combustível sem auto-detonação para um dado tipo de motor.

No caso de combustíveis líquidos temos o Iso-Octano como referência, já no caso do gás natural, o elemento chave é o Metano. Desta forma vale dizer que quanto maior o teor de Metano tanto melhor, pois o desempenho em termos de potência transmitida será mais efetivo. Entretanto existem componentes que contribuem de forma negativa e neste caso é necessário proceder o cálculo global. Cada fabricante possui uma sistemática própria para o cálculo de índices que em última análise refletem a “preferência” por maiores teores de Metano e conseqüente minimização de componentes pesados.

A composição do gás está associada diretamente à qualidade da detonação e sua principal característica se refere ao Índice de Metano, sendo o cálculo deste índice regulamentado pela ISO 15403:2000(E). O cálculo do Índice de Metano é realizado a partir de uma seqüência onde é primeiramente calculado o Índice de Octano equivalente ao Metano (MON), e em seguida o Índice de Metano propriamente dito, conforme apresentado na Equação (3). Há duas equações correlacionais para o cálculo do MON.

$$MON = 100[FC_1XC_1 + FC_2XC_2 + FC_3XC_3 + FC_4XC_4 + FCO_2XCO_2 + FN_2XN_2] \quad (1)$$

A Equação (1) está baseada numa correlação linear obtida através de pontos experimentais (ISO 15403:2000) onde XC1, XC2, XC3, XC4, XCO2 E XN2 são as frações molares do metano, etano, propano, butano, gás carbônico e nitrogênio, respectivamente. Na tabela 2.2 são apresentados os fatores de ajuste FC1 a FC6,. O tipo de sinal demonstra o tipo de contribuição de cada composto ao Índice de Metano. Enquanto o Metano, o Etano, o Gás carbônico e o Nitrogênio contribuem com seu incremento, Propano, Butanos e superiores reduzem o Índice de Metano, e desta forma devem ser removidos do gás.

$$MON = -A_{MON} + [B_{MON}F(H/C)] - [C_{MON}F(H/C)^2] + [D_{MON}F(H/C)^3] \quad (2)$$

$$A_{MON} = 406,14$$

$$B_{MON} = 508,04$$

$$C_{MON} = 173,55$$

$$D_{MON} = 20,17$$

A Equação (2) está baseada na razão hidrogênio/carbono, e os índices AMON, BMON, CMON e DMON foram obtidos através de ajustes a partir de pontos experimentais. A Equação (2) apresenta uma considerável vantagem em relação a Equação (1), visto que o espectro de componentes do gás natural estudado transcende os butanos, perfazendo composições que incluem até os decanos. Desta forma, através da relação atômica, obtém-se um cálculo bem mais representativo em relação ao índice de octano - MON.

(3)

$$MN = 1,445MON - 103,42$$

A Equação (3), obtida também através de dados experimentais correlacionados, é utilizada para o cálculo do Índice de Metano, MN.

Tabela 1.2 - Fatores para o cálculo do MON e do MN

FC	Componentes		GRI INDEX factor
FC <sub>1</sub>	Metano	C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	137,780
FC <sub>2</sub>	Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	29,948
FC <sub>3</sub>	Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-18,193
FC <sub>4</sub>	Butanos e superiores		-167,062
FC <sub>5</sub>	Gás Carbônico	CO <sub>2</sub>	181,233
FC <sub>6</sub>	Nitrogênio	N <sub>2</sub>	26,994

Fonte: Norma ISO 15403:2000(E).

Segundo o DOE/NETL-2007, motores comerciais baseados no ciclo Otto, operam satisfatoriamente sem perda de potência com um Índice de Metano mínimo requerido de até 70. Este valor será fixado como base nas análises e discussões deste trabalho.

### 1.3 - Sistema baseado em transferência de massa

Este sistema é complexo, entretanto oferece uma maior garantia do gás tratado. Baseia-se numa absorção, refrigerada ou não, onde numa torre absorvedora circulam em contra-corrente um absorvente líquido (hidrocarboneto) e gás natural. A depuração do gás se dará na razão do número de estágios teóricos necessários à especificação final desejada. O principal problema deste sistema é a necessidade de um maior investimento, além de um maior número de equipamentos móveis, por outro lado pode dispensar o uso de compressores e até do sistema de inibição de hidratos.

Os principais equipamentos deste sistema são:

compressor (no caso de pressões de coleta muito baixas)

torre de absorção

bomba para recirculação de óleo

vasos separadores

trocadores de calor

O gás a ser tratado é inicialmente resfriado e em seguida é conduzido para uma torre de pratos ou recheada, onde após vários estágios de equilíbrio sofre uma separação entre os componentes leves e pesados, utilizando-se para isto um fluido absorvedor em contra corrente. No topo da torre sai a corrente de gás tratado que será consumido nos equipamentos, enquanto que no fundo temos uma corrente líquida, porém rica em hidrocarbonetos leves e pesados. A corrente líquida passa por trocador de calor (refervedor) de modo que, após aquecimento, o gás pesado é liberado e reconduzido para compressão complementar, e o líquido por sua vez retorna em circuito fechado para nova absorção.

### **1.3.1 - O processo de absorção**

A absorção de gás envolve a transferência de um componente solúvel de uma fase gasosa para um absorvente líquido.

Neste processo as moléculas do gás são difundidas dentro do líquido, e o movimento na direção inversa pode ser considerado desprezível.

Os processos de absorção podem se dividir em monocomponentes, onde apenas uma substância sofre o processo de absorção, e processos multicomponentes, onde mais de uma substância sofre este processo. Uma vez atingido o equilíbrio, não há mais transferência efetiva significativa de massa. O tempo de contato serve de limitante neste caso, visto que a continuidade do mesmo estabeleceria um nível de equilíbrio dinâmico. Outra subdivisão consiste na existência ou não de reações químicas durante o processo, o que denotaria uma maior interação molecular. O projeto do equipamento deve considerar o fato de que a promoção do contato entre as fases deve ser realizada do modo mais íntimo possível, o que trará uma maior eficiência final.

### **1.3.2 - Equilíbrio líquido-gás**

Segundo Tester e Modell(1997), num sistema fechado o equilíbrio entre duas fases é atingido a partir do ajuste da composição, temperatura e pressão. A fase líquida em contato com a fase vapor sofre uma migração de leves até que a fase vapor esteja saturada com estes componentes-chave, ao mesmo tempo em que há uma migração de componentes-chave pesados da fase vapor ao seio do líquido onde finalmente chega-se a um equilíbrio, dizendo-se, então, que o equilíbrio final foi atingido. A Figura 1.3 ilustra o equilíbrio de fases de um sistema multicomponente bifásico.

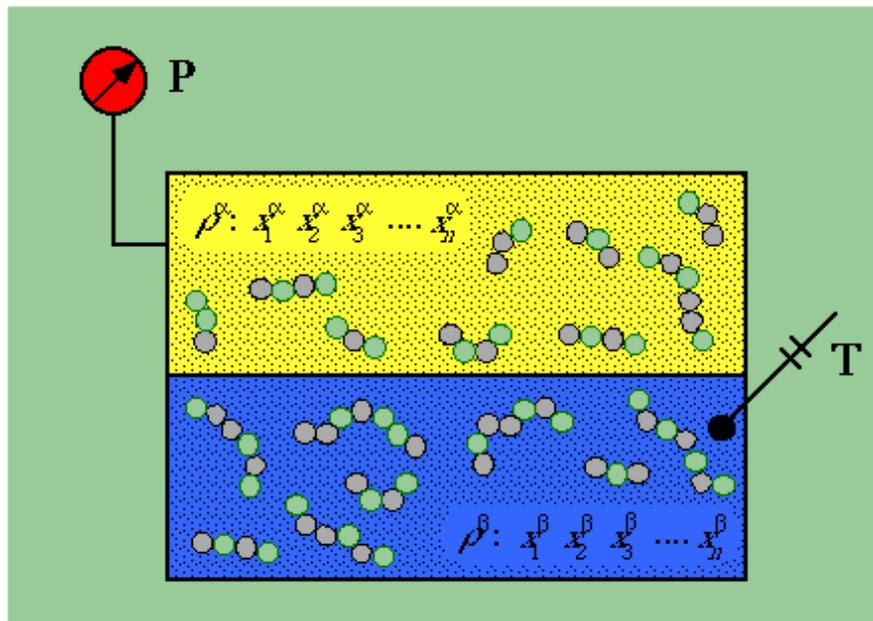


Figura 1.3 – Ilustração do equilíbrio de um sistema multicomponente bifásico  
 Fonte: **CHIAVONE F°, 2001.**

Deve-se perceber que se trata de um equilíbrio dinâmico e que haverá migração contínua entre as fases em decorrência de processos mecânicos de agitação ou ainda de variação nas condições de temperatura e pressão. O grau de absorção de cada componente presente na fase vapor é determinado por sua pressão parcial, e numa determinada temperatura e composição, cada componente de uma mistura gasosa exerce uma pressão parcial definida. O mecanismo que rege este equilíbrio está expresso pela Lei de Henry.

$$P_A = H \cdot x_A \quad (4)$$

#### 1.4 - Equilíbrio de fases em alta pressão

Dados de equilíbrio de fase são informações essenciais para o entendimento do comportamento de misturas, e uma etapa cada vez mais necessária aos processos refere-se à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial.

Para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados termodinamicamente consistentes. Dentre os tipos de dados usualmente empregados, podendo-se citar os obtidos através do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

A obtenção deste tipo de informação é, na maioria das vezes, demorada e onerosa (Christov e Dohrn, 2002). Ainda assim, a aquisição de grandezas termodinâmicas obtidas a partir de dados de ELV torna-se um processo necessário e, por mais dados catalogados que se obtenham, dificilmente será uma tarefa considerada dispensável.

## **2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - Equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura**

Dentre os processos de separação empregados na indústria química, a destilação é considerada como um dos mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura nestes processos requer um conhecimento do comportamento das fases líquida e vapor em equilíbrio (Oliveira et al., 2002).

Uma etapa cada vez mais necessária aos processos se refere à modelagem e simulação dos mesmos, eliminando operações onerosas no desenvolvimento industrial. Para isso, é necessário o conhecimento de propriedades termodinâmicas que permitam caracterizar e descrever o comportamento do sistema como um todo. Para que essa etapa ocorra de modo satisfatório é de suma importância que todas as suas análises e decisões se baseiem em dados da maior confiança, entre os quais pode-se citar os obtidos através do ELV.

### **2.2 - Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV em altas temperaturas e pressões**

Para alguns processos químicos e operações de separação, informações sobre equilíbrio de fases em alta pressão e temperatura são de grande importância. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são importantes, até mesmo quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura.

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros podendo as aplicações práticas destes resultados experimentais serem feitas de duas maneiras:

- uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação;
- uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse.

A medida de dados experimentais de ELV à elevadas temperaturas e pressões é importante para desenvolver estudos teóricos termodinâmicos de misturas visto que as predições do ELV em altas pressões não são desenvolvidas completamente e a existência de poucos dados pode impedir os projetos práticos.

Existem vários tipos de dispositivos experimentais para a investigação de ELV em altas pressões, cada um com suas vantagens e desvantagens, onde o que vai prevalecer é o objetivo para o qual se destinam os dados. Assim, algumas propostas de classificação dos métodos experimentais são encontradas na literatura. Segundo a proposta de classificação dos métodos de Raal e Muhlbauer (1998), em geral, esses dispositivos podem ser classificados quanto à circulação das fases e quanto à amostragem, sendo apresentadas a seguir essa classificação.

### **2.2.1 - Métodos Dinâmicos**

São métodos em que correntes de fluidos são circuladas continuamente numa célula de equilíbrio. São usualmente indicados quando se deseja retirar amostras das fases, tendo como desvantagem a necessidade de utilização de bombas e/ou compressores para a circulação das correntes. Subdivisões dessa categoria dependem de quais fases estão sendo circuladas na célula: vapor, líquida ou ambas.

#### **2.2.1.1 - Método de saturação de gás**

Nos métodos de saturação de gás, só uma fase é escoada enquanto a outra fase fica na célula de equilíbrio. Às vezes, esses métodos são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de semi-fluxo ou métodos de circulação de gás puro (Christov e Dohrn, 2002). Para a medida de ELV, uma corrente do componente gasoso a uma pressão específica é passada através de uma fase líquida estacionária dentro da célula de equilíbrio. Em seguida, a pressão do componente gasoso e a temperatura da fase líquida são ajustadas. Na Figura A1.1 é apresentado um esquema do aparato experimental.

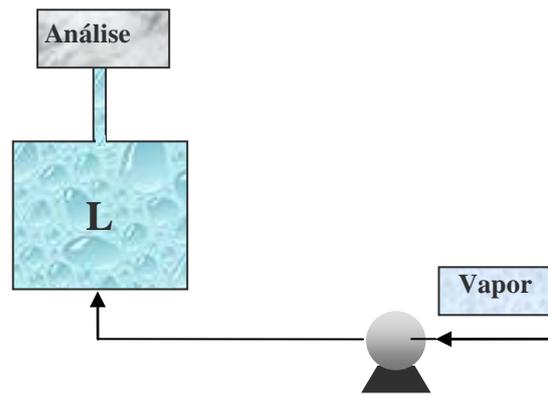


Figura A1.1. Desenho esquemático do método de saturação a gás.

### 2.2.1.2 - Recirculação das fases

Nesse aparato, a recirculação pode ser feita por uma fase (líquida ou vapor) ou pelas duas fases (líquida e vapor) através da célula de equilíbrio.

O princípio do dispositivo de recirculação é que os componentes sejam alimentados na célula de equilíbrio e a temperatura e pressão da mistura sejam mantidas nas condições experimentais desejadas enquanto qualquer uma das fases ou ambas são re-circuladas. Um esquema ilustrativo desse tipo de aparato pode ser visto na Figura A1.2.

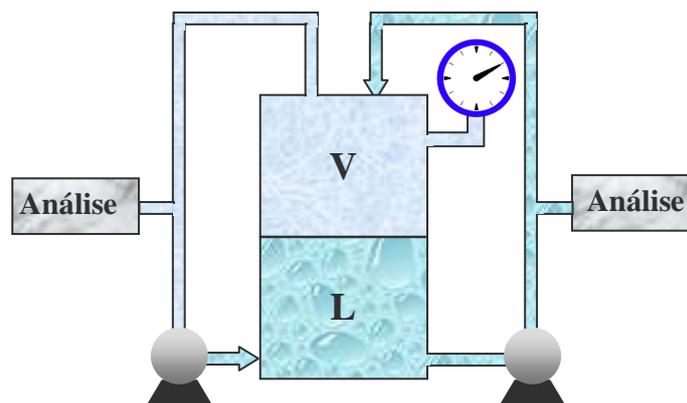


Figura A1.2. Desenho esquemático do método de recirculação de fases.

As desvantagens de uma recirculação são a necessidade de temperaturas uniformes para evitar a condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação e a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão (quando for o caso). Então, métodos de recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico, onde pequenas mudanças na

temperatura e pressão têm uma influência forte no comportamento das fases. Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio.

### 2.2.1.3 - Método de fluxo contínuo

Em um projeto típico de um método de fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador (freqüentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida. Em seguida, a corrente combinada passa numa célula de equilíbrio onde ocorre a separação de fases. Amostras de ambas as fases são continuamente retiradas, despressurizadas, e analisadas, normalmente depois do experimento, e a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase vapor.

Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio (Christov e Dohrn, 2002).

Um esquema deste método está ilustrado na Figura A1.3.

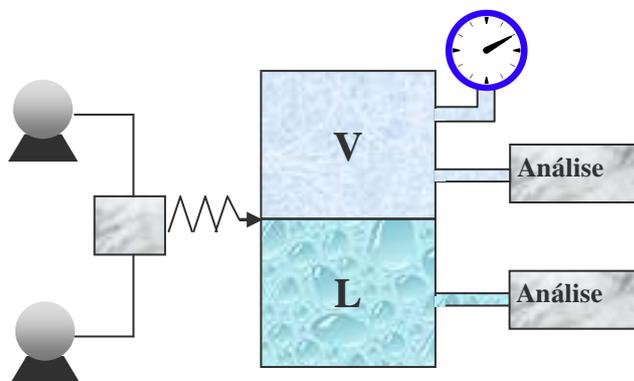


Figura A1.3. Desenho esquemático do método de fluxo contínuo.

### 2.2.2 - Métodos Estáticos

Compreendem os métodos nos quais o sistema é deixado alcançar o equilíbrio sem haver recirculação das fases, ainda que haja agitação do sistema. Nesse caso, em geral a amostragem das fases acarreta perturbações significativas no sistema.

Como exemplo de métodos estáticos, na Figura A1.4 está mostrado um esquema do método. Cada

substância é colocada numa célula de volume constante ou variável, e em seguida temperatura e pressão são ajustadas para provocar uma separação de fase. O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, pois uma vez estabilizada a temperatura do sistema (fechado) a pressão conseqüentemente se estabiliza e o equilíbrio fica então caracterizado naquelas condições. Para chegar ao estado de equilíbrio são usados agitadores magnéticos ou equipamento oscilante.

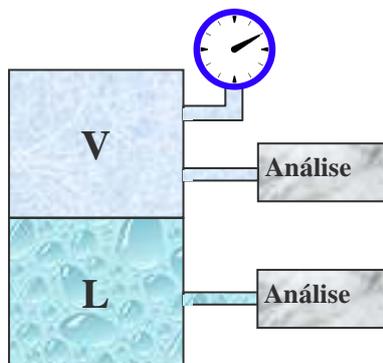


Figura A1.4. Desenho esquemático do tipo estático.

Como a célula é um sistema fechado, a presença de gases dissolvidos (mesmo em pequena quantidade) pode causar erros nas medições de pressões. Assim, a desgaseificação completa dos componentes introduzidos na célula torna-se um requisito fundamental para a obtenção de resultados confiáveis. Isto implica também que um procedimento correto para remover gases de líquidos voláteis deve estar disponível.

### 2.2.2.1 - Métodos Sintéticos

Os métodos sintéticos envolvem a determinação do limite de estabilidade de fases, não havendo amostragem das fases. Nesses tipos de aparato pode-se determinar ponto de bolha e orvalho e outros limites de estabilidade (por exemplo, equilíbrio líquido-líquido e ponto crítico)

Nos métodos sintéticos uma mistura de composição global conhecida é preparada e então se observa o comportamento de fase em uma célula de equilíbrio. Valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. Então a temperatura ou pressão é variada até a observação da formação de uma nova fase. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Os resultados típicos de experimentos sintéticos são conjuntos de isopletras (limites de fase a composição constante). Na Figura A1.5 está mostrado o dispositivo sintético.

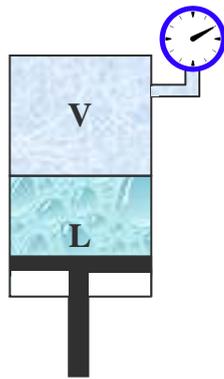


Figura A1.5. Desenho esquemático do aparato tipo sintético

Os métodos sintéticos podem ser usados onde métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Já que nenhuma amostragem é necessária, o equipamento experimental pode ser bastante simplificado. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido.

Para sistemas onde o índice de refração é aproximadamente o mesmo, a observação visual é praticamente impossível. Como uma alternativa, podem ser monitoradas outras propriedades físicas para descobrir transições de fase. Se o volume total de uma célula de volume variável pode ser medido com precisão, o aparecimento de uma nova fase pode ser obtido da mudança abrupta da derivada no gráfico pressão–volume de forma mais acurada do que através de observação visual.

#### **2.2.2.2 - Métodos analíticos**

São métodos que envolvem a determinação da composição de uma ou mais fases em equilíbrio através de amostragem. Este método apresenta algumas vantagens adicionais como a possibilidade de investigação de sistemas multicomponentes mesmo que a amostragem possa aparentar uma complicação para o aparato experimental.

Tentativas foram realizadas com intuito de combinar as características dos métodos dinâmicos e estáticos em uma célula de equilíbrio (Raal e Muhlbauer, 1998).

Um resumo dos métodos pode ser visto na Figura A1.6.

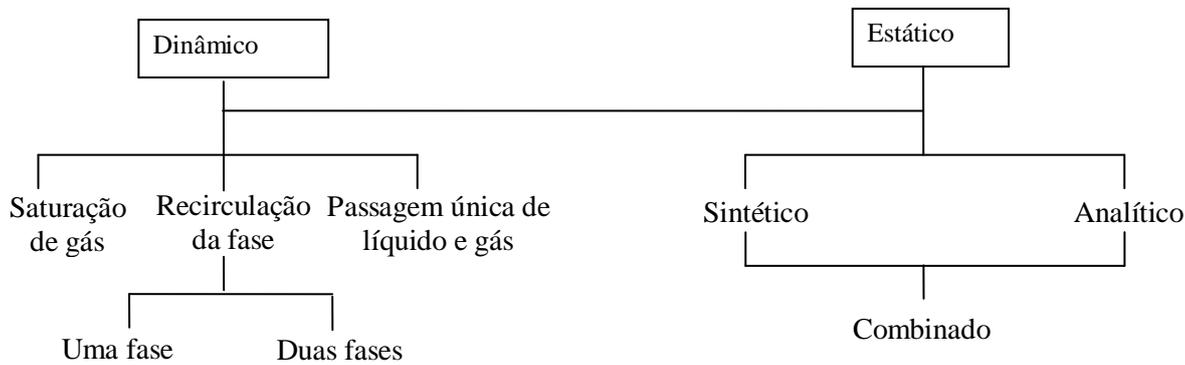


Figura A1.6. Classificação dos métodos experimentais em alta pressão para o ELV (Adaptado de Raal e Muhlbauer, 1998).

Pode-se observar que existem diversas maneiras experimentais para a obtenção de dados de ELV em alta pressão. Seus métodos apresentam vantagens e desvantagens e seu uso vai depender da sua aplicabilidade e o do que se deseja obter como resultado.

### 3 – METODOLOGIA

#### 3.1 - Componentes tipicamente encontrados num aparato experimental

##### 3.1.1 - Célula de equilíbrio

A célula de equilíbrio é o local em que a fase vapor e fase líquida da mistura entram em equilíbrio. As células de equilíbrio podem ser classificadas como de volume constante ou variável (nesse caso, em geral um pistão é deslocado para variar o volume da célula).

##### 3.1.2 - Agitação e equilíbrio das fases

Um método para agitar a mistura na célula de equilíbrio é importante para acelerar o equilíbrio. Nos métodos estáticos geralmente usam um agitador interno, considerando que nos métodos dinâmicos a circulação de um ou mais fases fazem este papel. Porém, alguns métodos de recirculação de vapor utilizam um agitador interno adicional.

### **3.1.3 - Controle de temperatura**

A célula de equilíbrio não deve ser mantida em gradiente térmico, pois isso dificulta a real estabilização da amostra bem como as análises da composição das fases podem não ser as verdadeiras na temperatura desejada. Pequenas variações de temperatura podem causar erros consideráveis nas medidas. Por isso, recomendam-se instalações de sensores para o monitoramento da temperatura.

### **3.1.4 - “O-rings” e selos de vedação**

O anel “o-ring” tem formato anular, geralmente fabricado em diversos tipos de elastômeros em função das condições de operação (temperatura, pressão e fluido), e utilizado para vedação do sistema com o objetivo de impedir a passagem e prevenir perda ou transferência de fluido. Geralmente, as vedações com anéis “o-rings” são divididas em dois grupos:

Vedações estáticas: não existe movimento relativo entre as superfícies.

Vedações dinâmicas: devem funcionar entre peças cujas superfícies têm movimento relativo entre si, por exemplo, vedações de pistões de cilindros hidráulicos.

Quando o trabalho for realizado em maiores pressões e temperatura, pode ocorrer uma extrusão do “o-ring”, por isso deve-se verificar o material que foi utilizado na fabricação do anel bem como ter uma atenção redobrada nas características do alojamento do anel, que deve estar isento de qualquer irregularidade (amassamento, riscos, folgas) que possa danificar os anéis de vedação e por fim provocar vazamentos. Para reduzir a folga diametral do lado de baixa pressão da vedação com “o-ring” utiliza-se “backup” (anel anti-extrusão), feitos de uma borracha de alta dureza. Quando a pressão de trabalho for muito alta, uma melhor vedação será conseguida quando utilizar uma combinação dos dois anéis (“o-ring”+ “backup”), onde os anéis “backups” auxiliam os anéis “o-rings” promovendo uma melhor vedação.

### **3.1.5 - Indicadores de pressão e temperatura**

Para medidas de temperatura podem ser utilizados termopares, termômetros de resistência de platina (Pt-100), termistores e termômetros de quartzo. A utilização de cada tipo vai depender da temperatura que se deseja medir. Para experimentos entre 0 e 373,15 K o Pt-100 é bastante utilizado. Para

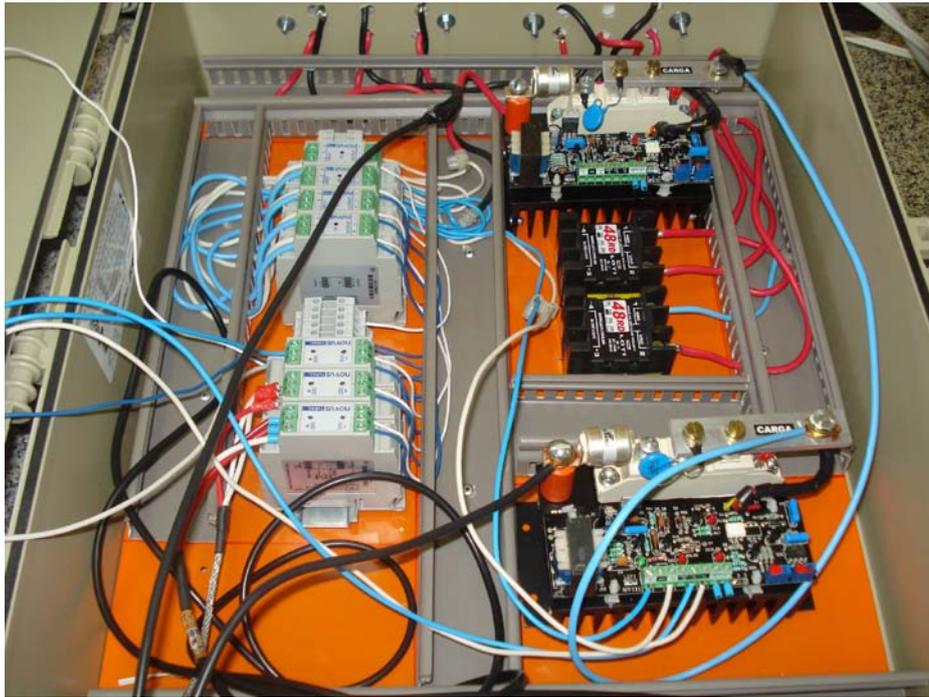
temperaturas maiores de 423 K, termopares tipo J, K entre outros podem ser utilizados. Para medir a pressão pode ser utilizados manômetros e transdutores de pressão.

Logo abaixo, podemos ver as imagens da célula de equilíbrio em desenvolvimento:



### **3.1.6 - Caixa de aquisição de dados.**

Para a utilização de todos os equipamentos já citados, é necessária a interpretação dos dados obtidos, através da utilização de programas computacionais. E, para a captação desses dados, necessita-se da construção de um equipamento, que pode ser visto abaixo.



### 3.2 – Simulações

Durante esse semestre, enquanto a célula de equilíbrio encontra-se em fase de desenvolvimento, realizamos algumas simulações do processo absorptivo. As simulações foram realizadas no software HYSYS 3.2, obtendo-se assim alguns resultados.

Utilizamos, como absorventes, os seguintes compostos: n-octano, octanol, ácido octanóico e butanoato de n-butila. Já as condições foram:

- Temperaturas dos absorventes: 20°C, 50°C e 100°C
- Pressões do gás natural: 2062,6 KPa, 5004,6 KPa e 9908 KPa

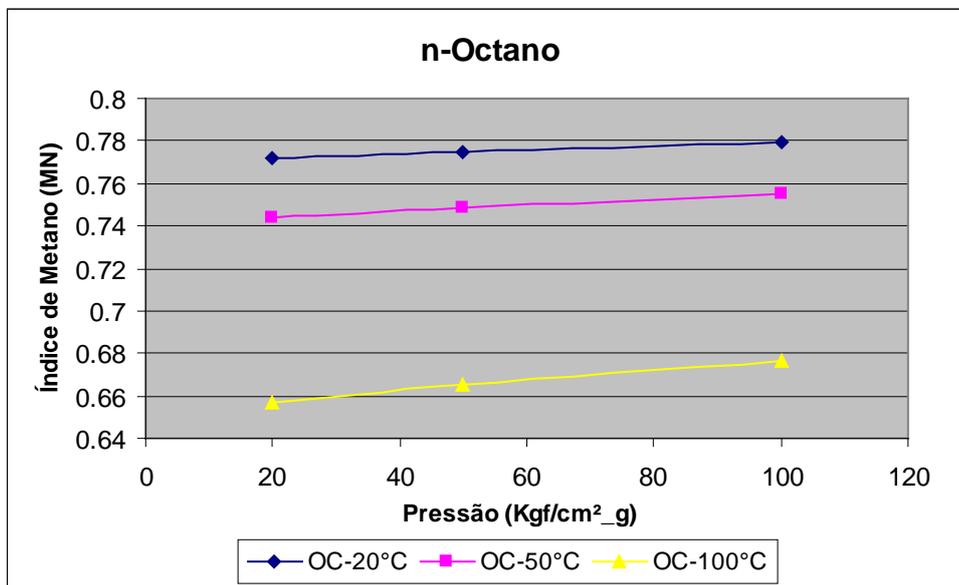
## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O nosso projeto ainda se encontra em fase inicial, e ainda não temos resultados experimentais a ser mostrados e discutidos. Porém, só temos resultados das simulações, que nos dá uma visão de como o processo realmente se comportará. Vale salientar que, como foi mostrado acima, estamos em fase de montagem do equipamento (célula, caixa de aquisição de dados). Assim, concluída a montagem do

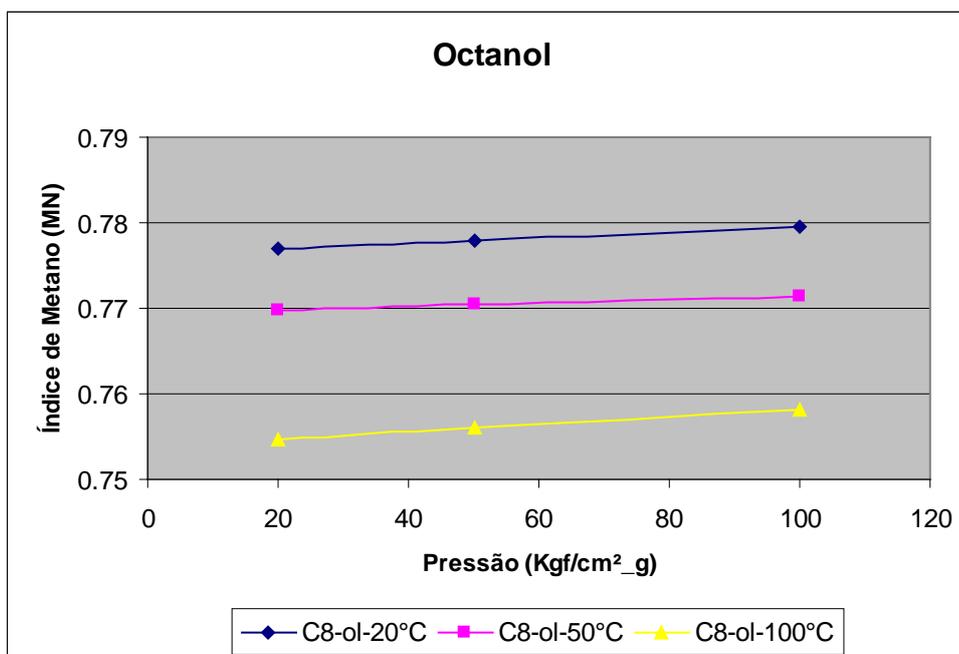
equipamento, estaremos iniciando os experimentos de ajuste do índice de metano do gás natural.

As simulações nos deram os seguintes resultados:

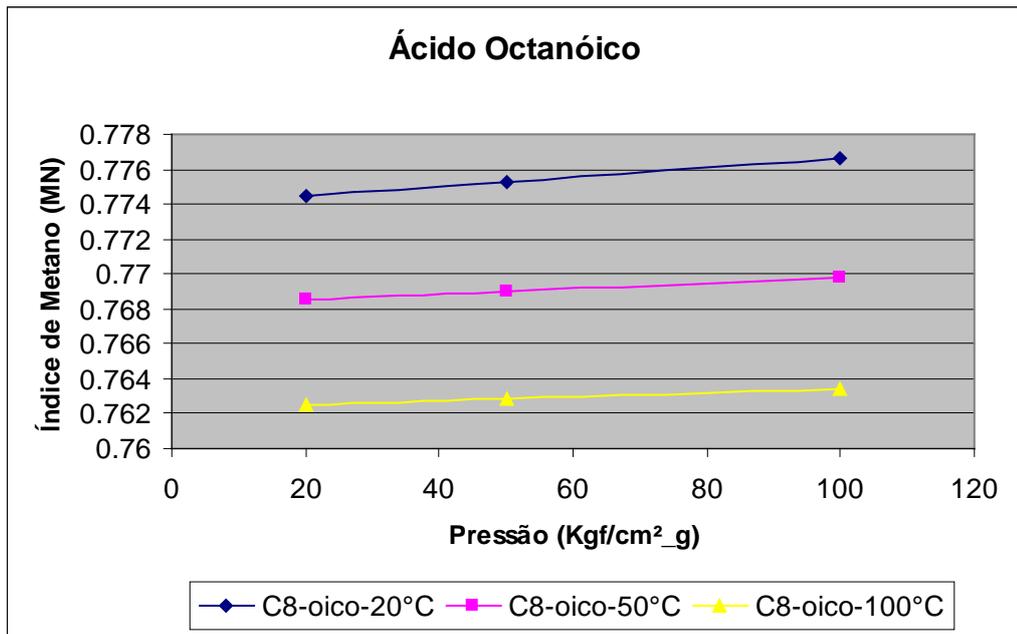
➤ N-octano



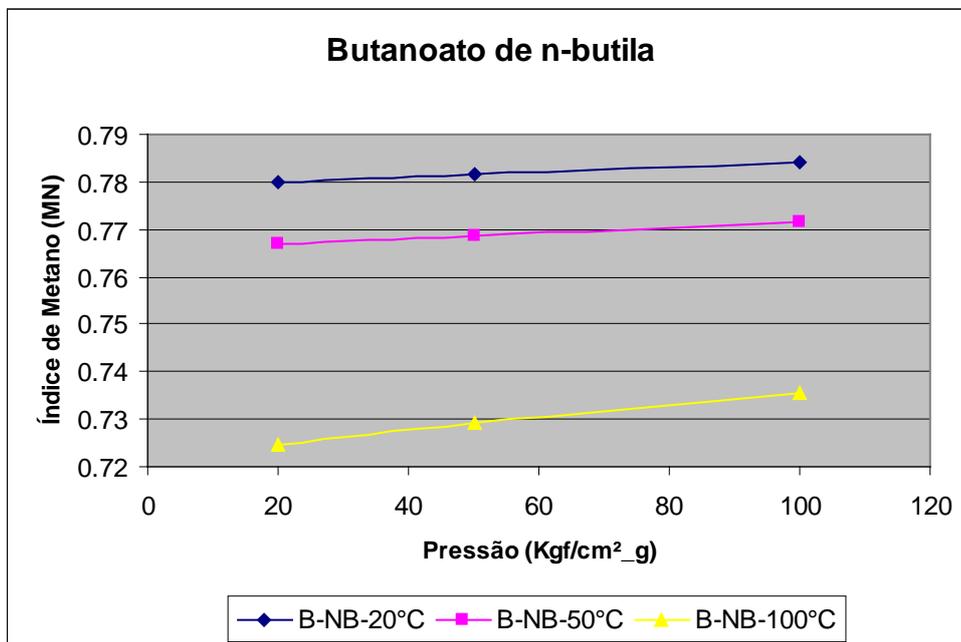
➤ Octanol



➤ Ácido octanóico



➤ Butanoato de n-butila



Porém, como podemos ver, o solvente que melhor se comportou foi o butanoato de n-butila, à 20°C. No entanto, os resultados foram bastante semelhantes.

Com isso, estaremos fazendo análises mais profundas para obtermos o melhor ajuste do processo.

## 5 – CONCLUSÕES

Devido à falta de resultados experimentais, não há conclusões possíveis ainda. As simulações nos concederam dados e resultados, mas somente os experimentos vão mostrar o melhor caminho a seguir, ajustando da melhor forma possível o nosso processo, a fim de obter os melhores resultados.

## 6 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Seguem cronogramas de execução do projeto para o primeiro semestre de 2009, e o segundo semestre de 2009. Como mostrado, o primeiro semestre foi inteiramente dedicado à familiarização com métodos computacionais, além da fundamentação bibliográfica, e estudo do projeto a ser desenvolvido. Além da montagem da célula e da caixa de aquisição de dados computacionais, e a realização das simulações computacionais.

	<b>Setembro 2009</b>	<b>Outubro 2009</b>	<b>Novembro 2009</b>	<b>Dezembro 2009</b>	<b>Janeiro 2009</b>	<b>Fevereiro 2009</b>
<b>Montagem da caixa de obtenção de dados</b>	X	X				
<b>Montagem da célula</b>				X	X	X
<b>Revisão bibliográfica</b>	X	X	X	X	X	X
<b>Simulações</b>	X	X	X			
<b>Familiarização com métodos computacionais</b>	X	X	X	X		

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, Josinira Antunes de – Obtenção de Propriedades Físico-Químicas de Misturas de Hidrocarbonetos em Baixa e Alta Pressão Visando a Caracterização e a Modelagem. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

CHRISTOV, M; DOHRN, R. High-pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1994-1999). *Fluid Phase Equilibria*, v.202, n. 01, p. 153-218, 2002.

GOMES, C.S.M. – Remoção de hidrocarbonetos do gás natural visando o ajuste do Índice de Metano. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos.

OLIVEIRA, H. M. N.; LOPES, F. W. B.; DANTAS NETO, A. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Vapor-Liquid Equilibria for pentane+dodecane and heptane+dodecane at low pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 47, p.1384-1387, 2002.

RAAL, J.D.; MUHLBAUER, A. L. *Phase equilibria: measurement and computation*. South Africa: Taylor & Francis, 1998.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introdução à termodinâmica da Engenharia Química. 5 ed., Livros técnicos e científicos editora S.A., 2000.

TESTER, J.W. & MODELL, M. **Thermodynamics and Its Applications**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall PTR, 1997.