

Monografia de Graduação

Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

Natal, julho de 2001

NÓBREGA, Geraldine Angélica Silva - Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. PhD. Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO: O gás natural é recurso energético de alta produção no nosso estado do Rio Grande do Norte e por possuir muitas aplicações, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas como o objetivo de melhorar sua qualidade e especificação dos teores permitidos pela Agência Nacional de Petróleo – ANP. A presença de contaminantes exige que o gás sofra um tratamento para que, ao ser submetido a processos de separação, possa estar livre de moléculas como CO₂, H₂S, N₂ e H₂O. A presença de H₂O no gás natural provoca a formação de hidratos. Esses hidratos são compostos cristalinos que prejudicam o rendimento do processo de tratamento do gás, pois bloqueiam válvulas, linhas e equipamentos. A busca por analisadores de umidade para gases que ofereçam exatidão em suas repostas motivaram este trabalho. Com isso a construção de um dispositivo baseado na norma ASTM D - 4178/82 (revisada em 1999), foi desenvolvido com o objetivo de calibrar analisadores de umidade, baseado em padrões de quantidade de água conhecida. A dosagem de água é feita por adsorção com peneira molecular do tipo 5A 60/80 mesh. O dispositivo desenvolvido permitirá além dos ensaios de calibração, experimentos de adsorção em função da temperatura, vazão, adsorvente, bem como o conhecimento mais preciso do teor de H₂O no processo.

Palavras Chaves:

- Adsorção; gás natural e hidratos.

BANCA EXAMINADORA:

Presidente: Prof. PhD. Osvaldo Chiavone Filho

Membros:

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

ABSTRACT

The natural gas is energy resource of high production in our state of Rio Grande do Norte and for possessing a lot of applications, several researches have been developed as the objective of improving his/her quality and specification of the tenors allowed for the it Agency National de Petroleum - ANP. The presence of pollutants demands that the gas suffers a treatment so that, to the being submitted to separation processes, it can be free from molecules as CO₂, H₂S, N₂ and H₂O. The presence of H₂O in the natural gas provokes the hydrates formation. Those hydrates are composed crystalline that harm the income of the process of treatment of the gas, because they block valves, lines and equipments. The search for humidity analyzers for gases that offer accuracy in yours restored they motivated this work. With that the construction of a device based on the norm ASTM D - 4178/82 (revised in 1999), it was developed with the objective of gagging humidity analyzers, based on patterns of amount of known water. The dosage of water is made by adsorption with molecular sieve of the type 5A 60/80 mesh. The developed device will allow besides the calibration rehearsals, experiments of adsorption in function of the temperature, flow, adsorbent, as well as the most necessary knowledge of the tenor of H₂O in the process.

“O especialista é um homem que sabe cada vez mais sobre cada vez menos, e por fim acaba sabendo tudo sobre nada”.

George Bernard Shaw

Esta monografia é dedicada:

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar e concluir este trabalho.

Aos meus pais Geraldo e Neide Maria e ao meu irmão Giovanni, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Osvaldo Chiavone Filho o meu agradecimento pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Afonso Avelino Dantas Neto, coordenador do PRH 14 que dedicou seu tempo compartilhando suas experiências, contribuindo para minha formação acadêmica.

Ao Prof. Eduardo Lins de Barros Neto, coordenador do curso de engenharia química que contribuiu para realização deste trabalho.

À PETROBRAS – UN-RNCE, pelo apoio científico, especialmente ao Químico de Petróleo, Avelino de Queiroga Cavalcanti Neto que teve participação decisiva neste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural.

Aos amigos de graduação, que durante cinco anos se fizeram presentes nos estudos.

Índice

Capítulo I.....	9
1. Introdução.....	10
Capítulo II	5
2.1 – Adsorção.....	6
2.1.1 - Princípios da adsorção.....	6
2.1.2 - Tipos de interações da adsorção	7
2.1.3 – Adsorvente	8
2.1.4 - Tipos de adsorventes	9
2.1.4.1 - Carvão ativado	9
2.1.4.2 - Sílica-gel.....	9
2.1.4.3 - Alumina ativada	10
2.1.4.4 - Peneiras moleculares	10
2.1.4.5. – Zeólitas.....	11
2.1.4.6 - Terra-fuller.....	11
2.1.5 - Estudos em coluna	12
2.2 - Gás Natural.....	13
2.2.1 – Definição e Ocorrência.....	13
2.2.2 - Composição do gás natural.....	14
2.2.3 - Características e Propriedades do Gás Natural	15
2.3 - Unidade de Processamento de Gás Natural.....	16
2.3.1 - Descrição do Pólo de Guamaré.....	16
2.3.2 - Atividades da UTPF.....	16
2.4 – Unidade de Tratamento de Gás Natural - UTG	17
2.4.1 – Dessulfurização	17
2.4.1.1 - Considerações	17
2.4.1.1 - Arranjo do Equipamento.....	19
2.4.2– Desidratação.....	19
2.4.2.1 - Arranjo do Equipamento.....	19
2.5 - Formação de Hidratos	20
2.5.1 - Água no Gás	20
2.5.2 - Hidratos	21
Capítulo III	22
3.1 – Metodologias para medição do teor de umidade do gás	23
3.1.1 - Equipamento “Alnor”	23
3.1.2 - Equipamento “Shaw automatic Dew Point Meter”	25
3.1.3 - Equipamento “AMETEK 5000 Moisture Analyser”	26
3.2 - Metodologia do Sistema Experimental	27
3.3 - Procedimento de Calibração.....	28
3.4 - Aparato.....	28

3.5 - Preparação do Aparato.....	28
3.6 - Procedimento.....	29
3.7- Método de cálculo.....	30
3.8 - Cálculo de dimensionamento das colunas.....	31
Capítulo IV	31
4 - Conclusões	32
5 - Bibliografia.....	36

Lista de Figuras

Figura 1. Nomenclatura da adsorção.	6
Figura 2. Representação esquemática da energia superficial de um sólido.	7
Figura 3. Adsorvedor em leito fixo: curva de ruptura.	13
Figura 4. Ilustração de reservatório de gás associado e não-associado.	14
Figura 5. Nomenclaturas do gás natural.	14
Figura 5. Localização geográfica do Pólo de Guamaré.	16
Figura 6. Modo de reação para modelo de conversão progressiva.	18
Figura 7. Esquema do Vaso de “Sulfatreat”.	18
Figura 8. Estrutura I - 5^{12} , estrutura II - $5^{12}6^2$ e estrutura H - $5^{12}6^4$	22
Figura 9. Mecanismo de reação autocatalítica para formação de hidrato.	23
Figura 10. Esquema do mecanismo de formação de hidratos.	24
Figura 11. Medidor de umidade Alnor.	23
Figura 12. Esquema do princípio do medidor de umidade Alnor.	24
Figura 13. Dispositivo de capacitância do Shaw.	26
Figura 14. Equipamento Shaw instalado em linha na UTG.	26
Figura 15. Equipamento AMETEK instalado em linha na UTG.	27
Figura 16. Esquema do sistema experimental para calibração de água no gás natural.	29
Figura 17. Dependência do efeito da parede na partícula - relação ao diâmetro de tubo. ...	32
Figura 19. Especificações do dimensionamento dos vasos de adsorção.	33
Figura 21. Vista do sistema experimental.	32

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparações entre adsorção física e adsorção química.	8
Tabela 2. Geometria das cavidades do hidrato.	22

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno espontâneo que moléculas de um fluido gasoso ou líquido agrupam-se espontaneamente sobre a superfície de um sólido. Esta operação é conhecida como a transferência de massa do tipo sólido-fluido, que explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes na fase fluida. No domínio industrial, este fenômeno pode ser utilizado como fundamento de processo de separação para a remoção de impurezas e/ou poluentes de corrente de fluido (purificação), ou na obtenção de componentes desejáveis a partir de uma corrente fluida multicomponente (recuperação).

O gás natural é um recurso energético que representa uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética. Bastante usado na maior parte do século 19, o gás natural era quase exclusivamente utilizado como fonte de luz, porém foi substituído em 1890 com a aplicação da eletricidade. Contudo, o gás natural apresenta várias aplicações como: no setor industrial (cerâmica, siderúrgica, petroquímica, fertilizantes), gás veicular (combustível para automóveis), gás domiciliar (aquecimento ambiental) e termoelétrica (co-geração de energia).

A captura da água a partir do gás natural é um processo importante, pois a combinação destes elementos propicia a formação de hidratos. Estes compostos cristalinos bloqueiam linhas, válvulas e equipamentos, de forma parcial ou total, prejudicando o rendimento do processo. A Unidade de Tratamento de Gás (UTG) em Guamaré (GMR) utiliza a adsorção para remover a água presente no gás natural, pois o gás coletado das diversas estações de exploração apresenta em sua composição teor de água de aproximadamente 600 partes por milhão em volume (ppmv).

Visto que a contaminação de água compromete o desempenho do processo de gás natural pressurizado na UTG/GMR, a atenção deste trabalho está voltada ao estudo dos analisadores de umidade, bem como seu princípio de funcionamento e o desenvolvimento de um dispositivo experimental, que venha promover a calibração dos analisadores de umidade presentes no Pólo de Guamaré.

Este trabalho visa garantir que o gás a jusante do processo de purificação na UTG, tenha seu teor de água dentro do especificado para evitar a formação de hidratos. Para o controle

dos analisadores de umidade foi projetado e desenvolvido um sistema de calibração portátil para a unidade de tratamento. Ele irá prover a possibilidade de aumento de produção e controlar o teor de água no gás, em nível de ppm, o que é requerido especialmente para o processo de baixa temperatura – Turbo Expander.

A presente monografia, tem no seu corpo uma cooperação entre a Empresa Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRÁS, Programa de Recursos Humanos – PRH 14 da Agência Nacional de Petróleo – ANP e o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, procurou contribuir com a montagem do sistema de calibração portátil para atender a unidade, e prover a possibilidade de aumento de produção. Com isto, os objetivos seguidos foram:

1. Analisar e estudar o processo de adsorção de água em peneira molecular da Unidade de Tratamento de Gás da UPGN de Guamaré, avaliando, em especial, a eficiência e dependências das variáveis manipuladas;
2. Determinar o teor de água das correntes de gás natural do processo, através de três equipamentos, baseado em procedimento de calibração. Sendo eles:
 - **Shaw – Automatic Dew Point Meter**, que baseia-se em medidas de constante dielétrica e na norma ASTM-D-5454/93.
 - **5000 Moisture Analyser with single-point analysis** da AMETEK, que consiste em um instrumento relativo e que pode ser aplicado em linha, baseia-se na oscilação de frequência.
 - **Alnor – Medidor de Ponto de Orvalho**, que consiste numa câmara fechada por onde flui o gás sendo a água condensada e quantificada numa câmara interna e baseia-se na ASTM-D-1142/95.

Assim sendo, esta monografia mostra sua relevância na área de estudos de engenharia de processos e planta de petróleo e gás natural e também por intentar um desenvolvimento tecnológico, abordando um tema ainda pouco explorado em nível nacional, mas de grande interesse da indústria de petróleo.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS E MÉTODOS DA LITERATURA

2.1 – Adsorção

2.1.1 - Princípios da adsorção

A adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas (Cavalcante Jr., 1998; Latourrette; Pombeiro,1991; Ruthven, 1984; Gomide,1988). A adsorção pode também ser considerada como um tipo de partição que ocorre na referida superfície, isto é, na interfase sólido-fluido.

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais, como também a desumificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina. É também comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção.

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente, como mostrado na Figura 1.

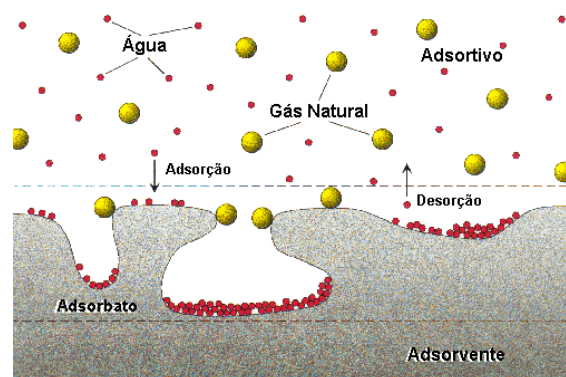


Figura 1. Nomenclatura da adsorção.

2.1.2 - Tipos de interações da adsorção

A interação entre o soluto e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido, como mostrado na Figura 2.

Conforme a natureza das forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção, *adsorção física* e *adsorção química*. Na adsorção física, também denominada de fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorbato. Neste tipo de adsorção a energia de ligação adsorção-adsorbato apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ/mol, sendo um processo que interessa às operações unitárias por ser reversível (Moura, 1997).

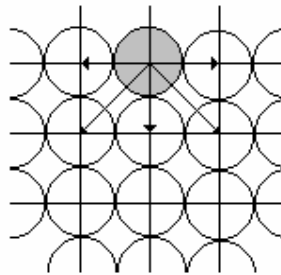


Figura 2. Representação esquemática da energia superficial de um sólido.

A adsorção química, também denominada de quimissorção, resulta de uma interação mais intensa entre o adsorvente e o adsorbato. Nela ocorre uma significativa transferência de elétrons, equivalente a da formação de uma ligação química entre o sorbato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são obviamente limitadas à cobertura monocamada. Neste tipo de adsorção, uma vez que as interações entre o adsorvente e o adsorbato são de natureza iônica e/ou covalente, o valor entálpico médio pode variar de 250 a 500 kJ/mol, sendo um processo que apresenta interesse na catálise heterogênea.

Na adsorção física podem formar-se camadas mononucleares sobrepostas e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada) e as forças de adsorção

diminuem à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (Figueredo; Ribeiro, 1987). As principais diferenças entre a adsorção física e química estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Comparações entre adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984).

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção (duas ou três vezes menor que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (duas ou três vezes maior que o calor latente de vaporização).
Não especificidade.	Altamente específica.
Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas.	Ocorre somente em monocamadas.
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Só é significativa a baixas temperaturas.	É possível numa grande faixa de temperaturas.
Rápida, não ativada e reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Embora o adsorvato possa ser polarizado, não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons com formação de ligação química entre adsorvato e adsorvente.

2.1.3 – Adsorvente

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, geralmente com estrutura monocristalina, com microporos de baixa variação de diâmetros e superfície interna acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto oriundo do adsorvido.

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros tem dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando, em consequência, áreas de adsorção elevadíssimas.

A natureza da superfície adsorvente é fator determinante na adsorção, pois um sólido para ser útil como adsorvente deve apresentar uma grande área superficial (até 1500 m²/g), sendo isto possível somente com sólidos porosos, tais como: carvão ativado, sílica gel, aluminas e zeólitas, que possuem diâmetros de poros nanométricos.

Apesar da caracterização molecular das superfícies adsorventes ainda não estar inteiramente desenvolvida, já se pode descrevê-la de maneira satisfatória. As superfícies destes sólidos são necessariamente irregulares a nível molecular, e contém sítios com atração

particular para adsorção de moléculas. Se estes sítios estão próximos, as moléculas adsorvidas podem interagir com outros sítios; se elas estão suficientemente afastadas, as moléculas adsorvidas somente podem interagir com seus sítios (Buarque, 1999).

2.1.4 - Tipos de adsorventes

2.1.4.1 - Carvão ativado

O carvão ativado é obtido, normalmente, através da decomposição térmica de materiais carbonáceos, tais como: madeira, turfa, concha de coco, betuminosos, seguida pela ativação com vapor de dióxido de carbono, a elevadas temperaturas (700 – 1100 °C) (Ruthven, 1984). É comercializado sob a forma granular ou em “pellets” de 1,5 a 3,0 mm, com 50 a 60% de porosidade e densidade entre 0,45 e 0,85 t/m³ (Gomide, 1988).

A superfície do carvão é essencialmente não polar embora uma ligeira polaridade possa surgir com a oxidação da superfície. Como resultado, adsorventes carbono tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. São bastante usados para a adsorção de orgânicos no branqueamento do açúcar, na purificação de água e em sistemas para recuperação de solventes.

O carvão ativo é considerado como o adsorvente mais empregado para a remoção de contaminantes de fontes de água potável, usualmente rios, lagos ou reservatórios. Por possuir forte afinidade por substâncias orgânicas, até mesmo quando presentes em baixas concentrações, tem se tornado o principal método para o tratamento de efluentes carregados com estas substâncias.

2.1.4.2 - Sílica-gel

A sílica-gel é um produto granular, amorfo, duro e de grande porosidade que é obtido através da precipitação da sílica, a partir de soluções de silicato de sódio, com ácidos.

Durante o processo de secagem, as partículas aglomeram-se para formar uma estrutura microporosa, onde o tamanho do poro é determinado principalmente pelo tamanho das micropartículas originais (Ruthven, 1984).

A sílica-gel é bastante utilizada em processos industriais para remover umidade de correntes gasosas, purificação de gases, fracionamento de misturas de hidrocarbonetos, refino de produtos destilados de petróleo e recuperação de vapores de solventes orgânicos.

2.1.4.3 - Alumina ativada

A alumina ativada é um adsorvente poroso, preparado diretamente da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou do monohidrato, por desidratação e cristalização, a elevadas temperaturas (Ruthven, 1984).

Este adsorvente encontra aplicação na desidratação de gases e líquidos e em aplicações específicas para a remoção de contaminantes de correntes líquidas.

2.1.4.4 - Peneiras moleculares

Os carvões ativados, geralmente, mostram pequena seletividade em processos de adsorção o qual envolvem moléculas com tamanhos diferentes. Através de procedimentos especiais de ativação, torna-se possível preparar adsorventes carbonáceos com pequena distribuição do tamanho dos microporos e que se comportam, devido a este fator, como peneiras moleculares (Ruthven, 1984). Peneiras moleculares são materiais com estruturas cristalinas de tamanho de poro bem definido e de ordem de grandeza molecular. Por muito tempo o termo peneira molecular e zeólita foram sinônimos.

De acordo com Cavalcante Jr (2000) as peneiras moleculares aluminofosfato representam a primeira classe de materiais óxidos livres de sílica. Muitos destes materiais exibem propriedades semelhantes as das zeólitas, podendo ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisadores em muitos processos químicos. As principais vantagens das peneiras moleculares aluminofosfatadas, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade de fazer variar as seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura.

2.1.4.5. – Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que possuem uma estrutura tridimensional relativamente aberta com cavidades e canais interconectados em uma rede formada por SiO₂ e Al₂O₃ tetraédrico, unidos entre si por átomos de oxigênio. Sua fórmula geral é dada por: $M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot m H_2O$.

Onde:

M – cátion de metal alcalino ou alcalino terroso

n – valência do cátion

x e y – números inteiros

x + y – número total de tetraedros na cela unitária da zeólita

m – número de moléculas de água

As zeólitas podem ser encontradas na natureza associadas a outros minerais ou podem ser sintetizadas, o que garante uma maior pureza e uniformidade da rede cristalina (Cavalcante Jr., 1998; Ruthven, 1984; Schwartzman; Vasconcelos, 1997; Rupp *et al.*, 1997).

2.1.4.6 - Terra-fuller

A terra fuller é uma argila natural composta por silicato de alumínio e magnésio, semiplástica quando úmida e bastante dura quando seca. Em seu estado natural possui de 40 a 60% de água livre. Para sua utilização como adsorvente, deve ser triturada e seca em fornos rotativos para adquirir uma estrutura porosa, sendo então moída em moinho de cilindros até atingir uma granulometria entre 1 mm e 200 mesh Tyler.

Este adsorvente é utilizado em processos industriais para o branqueamento, clarificação e neutralização de óleos minerais, vegetais, animais e no branqueamento de graxas e gorduras. A indústria do petróleo consome quase toda a produção mundial, pois, após o tratamento com terra fuller, seus produtos tornam-se límpidos e com as qualidades melhoradas (Gomide, 1988).

2.1.5 - Estudos em coluna

A adsorção com escoamento em contracorrente das fases é dispendiosa devido à necessidade de movimentar continuamente o adsorvente, causando assim erosão do equipamento, quebra das partículas e produção de finos. Contudo este sistema, por apresentar o regime transiente, que caracteriza a operação, necessita da duplicação do equipamento a fim de permitir a regeneração de um leito enquanto o outro está em uso.

Consideremos uma solução líquida ou gasosa de concentração C_0 , que atravessa continuamente de cima para baixo um leito poroso adsorvente inicialmente isento de adsorbato. Ao penetrar no leito, o soluto é adsorvido rapidamente e, muito antes de sair, todo o soluto já terá sido removido pelo adsorvente que se encontra mais abaixo. A solução sairá do leito sem soluto. O gráfico da parte inferior da Figura 3 indica a variação da concentração C de saída em cada instante durante a operação, com a quantidade m de efluente recolhido até aquele instante. A Figura 3, mostra a situação do leito em quatro instantes durante a operação. As primeiras porções de efluente têm concentração de soluto igual a zero. No instante θ_1 a parte superior do leito já se encontra saturada e o restante está adsorvendo soluto, porém não há mais adsorvente puro no leito. Assim sendo, a concentração C_1 de saída, apesar de ser muito menor do que a de entrada, já não mais é igual a zero. A maior parte da adsorção tem lugar numa camada relativamente pouco espessa de leito, chamada *zona de adsorção* e na qual a concentração da solução decresce rapidamente desde praticamente C_0 até um valor bem próximo de C_1 . À medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade muito inferior à velocidade superficial da solução através do leito. No instante θ_2 a concentração C_2 de saída ainda é bastante pequena e mais da metade do leito já se encontra saturada. No instante θ_Q a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração de saída C_Q já tem um valor apreciável. Esse instante será caracterizado como *ponto de quebra*. Dai em diante a concentração de saída aumenta rapidamente até que, no instante θ_R a solução sai com uma concentração praticamente igual à de entrada. Parte da curva de adsorção entre os instantes θ_Q e θ_R constitui a *curva de ruptura*. Se a solução continuar passando pelo leito após o instante θ_R haverá muito pouca adsorção adicional, uma vez que o leito já está praticamente em equilíbrio com a solução alimentada.

A onda de adsorção que percorre o leito vem acompanhada de uma onda de

temperatura. Na adsorção de gases, situação em que o aumento de temperatura é importante, a temperatura na saída do leito servirá para indicar o ponto de quebra. No caso de líquidos, o aumento de temperatura é muito pequeno para servir de indício de saturação do leito.

O projeto de um adsorvedor de leito fixo requer a determinação prévia da curva de ruptura em condições que se aproximem, na medida do possível, das condições reais de operação. A maior aplicação da adsorção em leito fixo é a recuperação de vapores de solvente carregados pelo ar durante a secagem (Geankoplis, 1993).

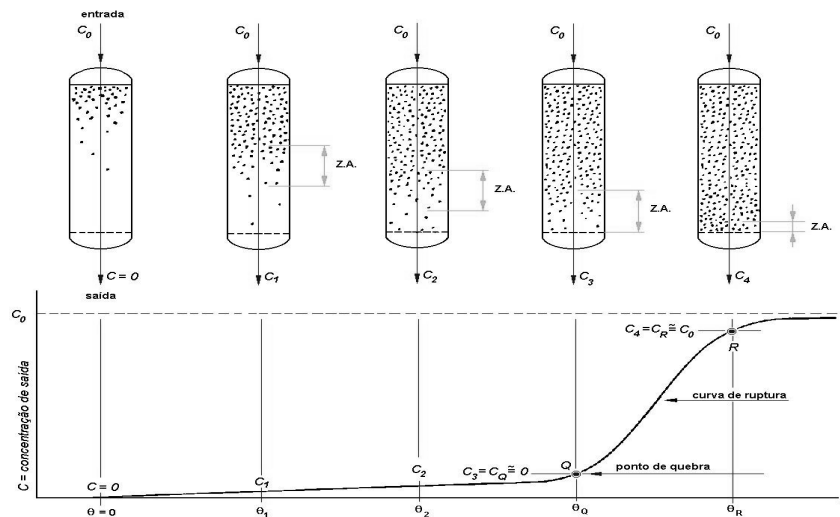


Figura 3. Adsorvedor em leito fixo: curva de ruptura.

2.2 - Gás Natural

2.2.1 – Definição e Ocorrência

O gás natural é definido como sendo uma mistura de compostos inorgânicos, hidrocarbonetos e algumas impurezas. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinam o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem.

Em reservatórios subterrâneos, nos diversos poços de produção tanto em terra quanto no mar, o gás natural é classificado (Figura 4) em associado, sendo este dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás (neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo) e não-associado, que está livre ou em presença de quantidades muito

pequenas de óleo (neste caso só se justifica comercialmente produzir o gás) (Paiva, 2000).

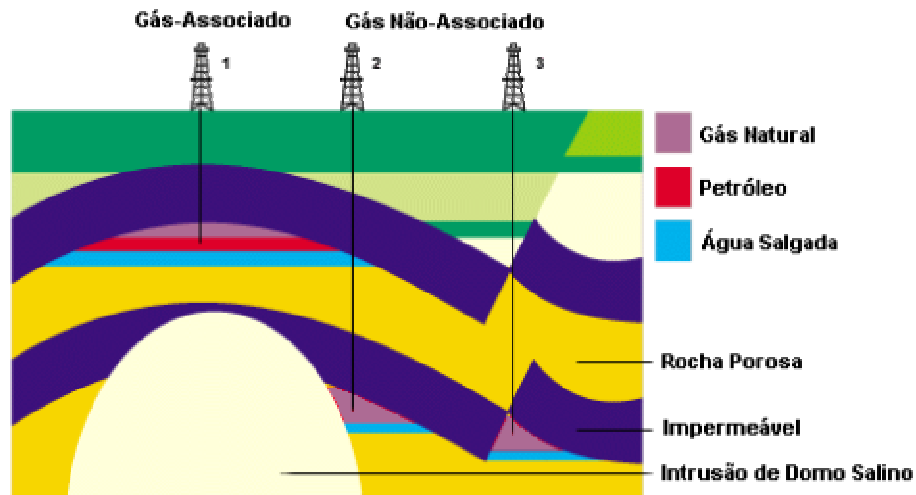


Figura 4. Ilustração de reservatório de gás associado e não-associado.

2.2.2 - Composição do gás natural

A composição do gás natural pode variar bastante, de campo para campo, o que depende de ele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. Nas condições de temperatura e pressão ambiente o metano, etano propano e butano estão no estado gasoso sendo então chamando de gás seco, já as frações mais pesadas podem condensar, sendo então chamado de gás úmido.

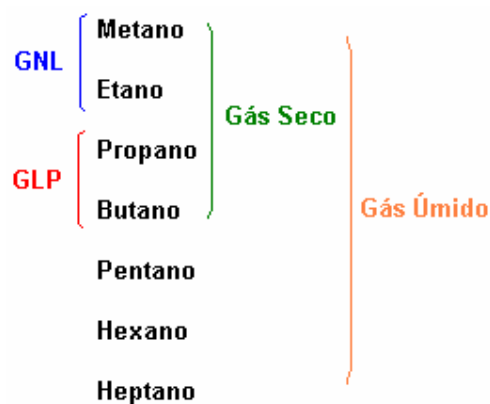


Figura 5. Nomenclaturas do gás natural.

O gás natural é um recurso energético que representa uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética. Bastante usado na maior parte do século 19, o gás natural era quase exclusivamente utilizado como fonte de luz, porém foi substituído em 1890 com a aplicação da eletricidade. Contudo, o gás natural apresenta várias aplicações como no setor industrial (cerâmica, siderúrgica, petroquímica, fertilizantes), gás veicular (combustível para automóveis), gás domiciliar (aquecimento ambiental) e termoelétrica (co-geração de energia) (Medeiros, 1999).

2.2.3 - Características e Propriedades do Gás Natural

O manuseio do gás natural requer alguns cuidados, pois ele é inodoro, incolor, inflamável e asfíxiante quando aspirado em altas concentrações. Geralmente, para facilitar a identificação de vazamentos, compostos à base de enxofre são adicionados ao gás em concentrações suficientes para lhe dar um cheiro marcante, mas sem lhe atribuir características corrosivas, sendo este processo de adição chamado de odorização.

Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população.

As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria Nº 41, de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio), cujas especificações são:

- Poder calorífico superior (PCS) a 20 °C e 1 atm: 8.800 a 10.200 kcal/m³;
- Densidade relativa ao ar a 20 °C: 0,55 a 0,69;
- Enxofre total: 80 mg/m³ máximo;
- H₂S: 20 mg/m³ máximo;
- CO₂: 2 % em volume máximo;
- Inertes: 4 % em volume máximo;
- O₂: 0,5 % em volume máximo;
- Ponto de orvalho da água a 1 atm: -45 °C máximo;

- Isento de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos.

2.3 - Unidade de Processamento de Gás Natural

2.3.1 - Descrição do Pólo de Guamaré

O Pólo Industrial de Guamaré, está situado no Estado do Rio Grande do Norte (Figura 5), a cerca de 180 Km de Natal e a 8 Km da cidade de Guamaré, pertence à Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos - UTPF, da UN-RNCE. O Pólo compreende uma área de aproximadamente 2.250 Mm², integrado a toda movimentação de óleo e gás da região e foi construído com o intuito de beneficiar toda produção terrestre e marítima (Pescada, Ubarana, Agulha, Aratum e Arabaiana).

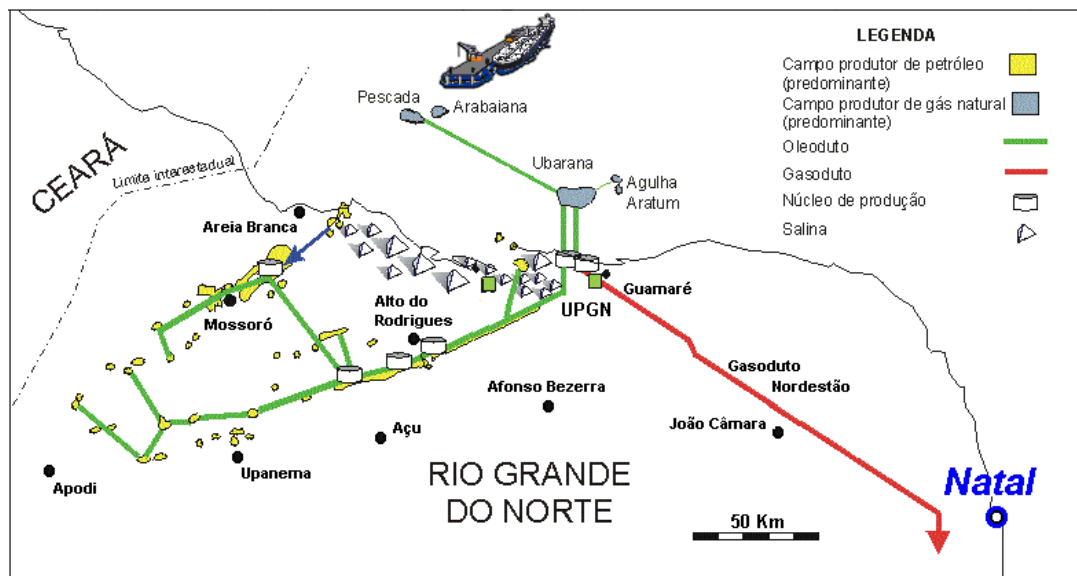


Figura 5. Localização geográfica do Pólo de Guamaré.

2.3.2 - Atividades da UTPF

O PCOPF – Setor de Programação, Controle e Operação do Processamento de Fluidos é responsável pela operação e conservação das seguintes instalações:

No Pólo:

- Estação de Compressores de Ubarana – ECUB;
- Estação de Estabilização de Óleo Marítimo – ETOM;
- Unidade de Processamento de Gás Natural - UPGN;
- Estação de Descarregamento de Óleo de Carretas – EDOC.

O PCOTF – Setor de Programação, Controle e Operação do Tratamento de Fluidos é responsável pela operação e conservação das seguintes instalações:

- Estação de Tratamento de Efluentes – ETE;
- Estação de Tratamento de Óleo – ETO;
- Estação de Tratamento de Água e Ar – ETA;
- Inclui, ainda, um laboratório para análises de qualidade dos produtos.

2.4 – Unidade de Tratamento de Gás Natural - UTG

Na Unidade de Tratamento de Gás, as operações de purificação são basicamente duas, sendo elas:

- Dessulfurização
- Desidratação

2.4.1 – Dessulfurização

2.4.1.1 - Considerações

O processo consiste da remoção de compostos de enxofre em correntes de gás natural através de contato sólido-gás com catalisador a base do elemento químico Ferro. Esta reação obedece ao modelo de Shrinking Core, mostrado na Figura 6, onde o gás reagente entra e reage dentro da partícula todo tempo, mais provavelmente a diferentes velocidades em diferentes lugares e com isso o reagente sólido é convertido contínua e progressivamente dentro da partícula, sem alterar seu tamanho (Levenspiel, 1980).

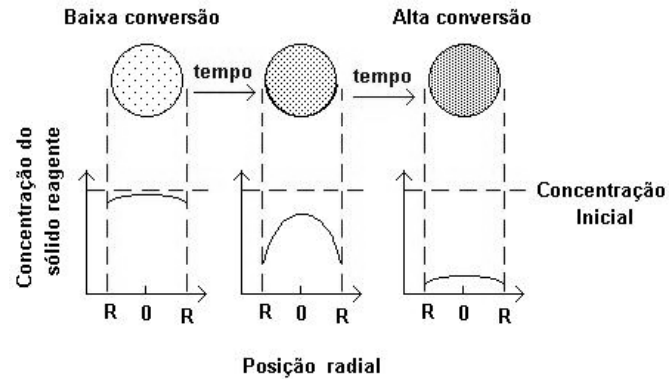


Figura 6. Modo de reação para modelo de conversão progressiva.

A corrente de gás natural flui através do leito granular, chamando de “SulfaTreat”, onde o H_2S (gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio) reage com o catalisador, sendo absorvido por este e formando um composto estável (dissulfeto de ferro), liberando gás natural para o processo de desidratação (Figura 7).

O processo de absorção de H_2S é dependente da temperatura e umidade do gás processado. É necessária a injeção de água apenas para garantir a saturação da corrente de gás natural oriunda do “Slug catcher”. A presença de água líquida deve ser evitada, pois o excesso de água poderá “lavar” os centros ativos do catalisador, removendo os sítios ativos, responsáveis pela absorção de H_2S .

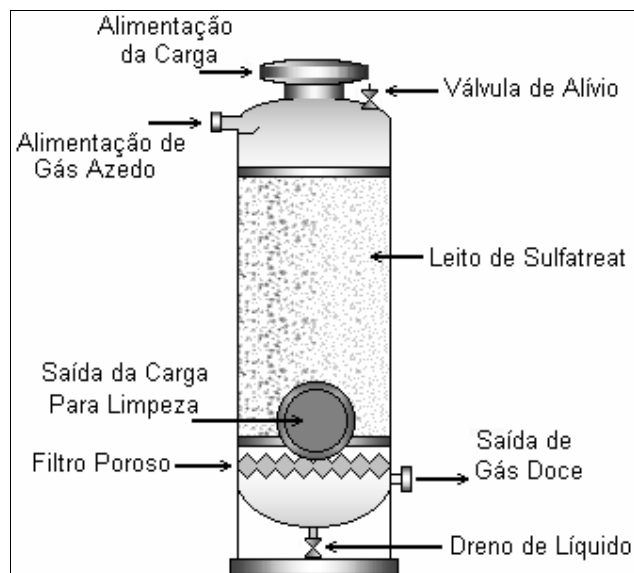


Figura 7. Esquema do Vaso de “Sulfatreat”.

2.4.1.1 - Arranjo do Equipamento

A configuração do processo de dessulfurização é dada em duas etapas distintas:

- SulfaTreat de baixa pressão.
- SulfaTreat de alta pressão.

Na UTG de baixa pressão (5 atm) há uma redução ampla onde o teor de H₂S é reduzido de 35 para aproximadamente 4 ppm. Nesta etapa estão dispostos 10 vasos em paralelo. Já na UTG de alta pressão (70 atm), que corresponde ao “acabamento”, o teor de H₂S é reduzido de cerca de 4 para um máximo de 0,3 ppm através de 6 vasos em paralelo.

2.4.2– Desidratação

O processo consiste da remoção de água em correntes de gás natural, onde toda a umidade é retirada pelo processo de adsorção. O leito é composto de silicato de alumínio, composto com grande área superficial que possui características higroscópicas.

2.4.2.1 - Arranjo do Equipamento

O sistema de secagem é composto de três vasos: dois operam adsorvendo a água do gás natural a uma pressão de alimentação de 69,5 kgf/cm² e temperatura de 50°C, e o terceiro vaso atua na regeneração ou em stand by. Na entrada do gás natural a concentração de água é de cerca de 1775 ppm.

Toda a água livre, existente no gás, é separada do processo e enviada para depurador de gás. Em cada um dos vasos existe uma saída lateral, onde estão presentes analisadores de umidade. Nesta análise é verificado o ponto de orvalho do gás natural após passar por todo o leito principal. O aumento do ponto de orvalho significa que a peneira molecular está saturando e deve ser iniciada a regeneração.

Na operação de regeneração é usado o próprio gás natural seco, que ao sair das colunas de secagem passa em um soprador de gás, onde a pressão é elevada de 69,5 kgf/cm² para 72,0 kgf/cm² e a temperatura de 50°C passa a 53,5°C. Logo depois, o gás é aquecido por uso de

óleo térmico até atingir 240°C, e então é enviado para colunas para regeneração do leito.

O gás usado na regeneração flui para o “cooler”. Este trocador visa condensar os vapores de água removidos, pela corrente gasosa, do leito da peneira molecular. Esta corrente de gás úmido, agora já condensada, é separada e enviada para o vaso e a parte gasosa segue novamente para secagem junto com o gás de carga da peneira molecular (Cavalcanti Neto, 2000).

2.5 - Formação de Hidratos

2.5.1 - Água no Gás

Em princípio, todo gás produzido, associado ou não associado, está saturado com vapor de água, isto é, contém a máxima quantidade possível de água no estado vapor. Quantidades adicionais que tendem a vaporizar voltarão a condensar, exceto se houver alterações nas condições de pressão e/ou temperatura do gás.

O teor de água de saturação do gás é função de três parâmetros: pressão, temperatura e presença de contaminantes, ou gases ácidos, que têm a propriedade de elevar este teor. Quanto menor a pressão e maior a temperatura, maior a capacidade do gás de reter água no estado vapor.

Para fins práticos é comum utilizar-se diagramas para determinar o teor de água de saturação de um gás natural em função das condições de pressão e temperatura.

A água contida em uma corrente gasosa deve ser parcial ou totalmente removida com os seguintes objetivos:

- Manter a eficiência dos dutos de transporte, uma vez que a água condensa nas tubulações, causando redução na área de passagem com aumento da perda de carga e redução da vazão de gás;
- Evitar formação de meio ácido corrosivo, decorrente da presença de água livre em contato com gases ácidos, que podem estar presentes no gás;
- Impedir a formação de hidratos.

2.5.2 - Hidratos

Os hidratos são compostos cristalinos formados pela combinação física entre moléculas de água e certas moléculas de hidrocarbonetos presentes no gás natural e possuem duas estruturas: I e II (Tabela 2).

Estes sólidos cristalinos promovem o bloqueio de linhas, válvulas e equipamentos. A composição do gás tem efeito fundamental na formação de hidratos. Metano, etano e gás sulfídrico são, por excelência, os componentes formadores de hidratos. Propano e butano formam hidratos instáveis e, ao contrário das frações leves, tendem a inibir a formação de hidratos. A temperatura de formação destes sólidos cristalinos a uma certa pressão é função da composição do gás e existindo métodos relativamente precisos de determinação desta temperatura.

O metano preso nos sedimentos marinhos na, forma de hidrato, representa um vasto reservatório de carbono, que representa um fator dominante na estimativa de recursos de energia não convencional. Os hidratos do gás ocorrem de forma abundante na natureza, em regiões árticas e em sedimentos marinhos. O hidrato do metano é estável em sedimentos e no fundo de oceanos em profundidades superiores a 300 metros. As quantidades, no mundo, de carbono na forma de hidratos de gás são estimadas em, aproximadamente, duas vezes mais que a quantidade de carbono a ser encontrado em todos os combustíveis fósseis conhecidos na Terra. Esta estimativa é feita com informação do U.S. Geological Survey (USGS) e outros estudos. A extração do metano dos hidratos pode fornecer um recurso bastante grande do estoque de energia e do petróleo.

Os hidratos podem ter três formas distintas, as quais são caracterizadas por raio-x e difração de nêutrons. As estruturas cristalinas são compostas por cavidades chamadas de “building blocks”. Sendo elas: a estrutura dos cristais de hidrato pode ser chamada de gaiolas, pois as moléculas pequenas de hidrocarboneto, são aprisionadas pelas moléculas de água, como ilustrado na Figuras 8. A estrutura (a) pode conter metano ou etano, a estrutura (b) é mais complexa e pode conter moléculas de propano a butano. Já a estrutura (c) também chamada de estrutura H, possui cavidade cristalina que podem conter iso-pentano, que é uma molécula relativamente grande.

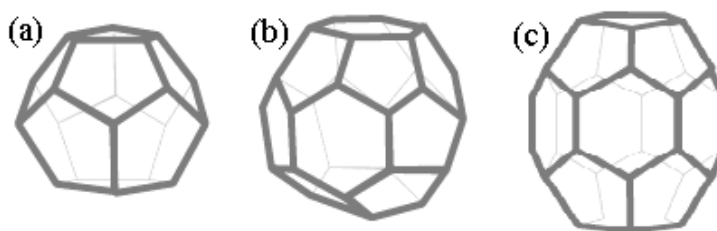


Figura 8. (a) estrutura I - 5^{12} , (b) estrutura II - $5^{12}6^2$ e (c) estrutura H - $5^{12}6^4$.

Quando o gás natural é dissolvido na água, há evidência conclusiva que moléculas de água se organizam entre si para maximizar as ligações de hidrogênio ao redor da molécula apolar (Lederhos, 1996). Os agrupamentos líquidos instáveis resultantes se assemelham às cavidades sólidas, em termos de número de coordenação. Forças entrópicas, ou de desorganização, causam instabilidade dos agrupamentos líquidos para se associar num fenômeno chamando de “hydrofobic bond” (caminho inverso), que pode ser um começo do processo de cristalização de hidrato. De acordo com a Tabela 2, estão apresentadas as características geométricas das estruturas cristalinas (Sloan, 1990, Jeffrey e McMullan, 1967).

A Figura 9 mostra o mecanismo de reação autocatalítica para formação de hidrato. E a Figura 10 retrata o progresso das espécies moleculares desde a água (A), passando por espécies metaestáveis (B) e (C), a núcleo estável (D), que pode crescer para espécies maiores. No início do processo (A), a água no estado líquido e o gás natural estão presentes no sistema e estas fases interagem uma com a outra formando grandes e pequenos agrupamentos (B), similares às estruturas representadas na Figura 8.

Tabela 2. Geometria das cavidades do hidrato. ⁽¹⁾ variação na distância de átomos de oxigênio do centro da gaiola, ⁽²⁾ número dos oxigênios na periferia de cada cavidade.

Estrutura	I	I	II	II
Cavidade	pequena	grande	pequena	grande
Descrição	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
Nº cavidade/estrutura	2	6	16	8
Raio médio de cavidade [Å]	3.91	4.33	3.902	4.683
Variação dos raios [%] ⁽¹⁾	3.4	14.4	5.5	1.73
Número de Coordenação ⁽²⁾	20	24	20	28

Em (B), as cadeias ou células chamadas de instáveis, possuem vida relativamente longa e instável. As cadeias podem ser dissipadas ou crescer formando células ou aglomerações de

células (C), construindo assim núcleos metaestáveis. Uma vez que estes núcleos metaestáveis atingem um tamanho subcrítico eles podem crescer ou diminuir em um processo aleatório. Os núcleos metaestáveis estão em quase-equilíbrio com as cadeias na fase líquida até que atinjam um raio crítico. Depois de atingirem o raio crítico (D) os cristais crescem rapidamente em um período às vezes chamado de crescimento rápido.

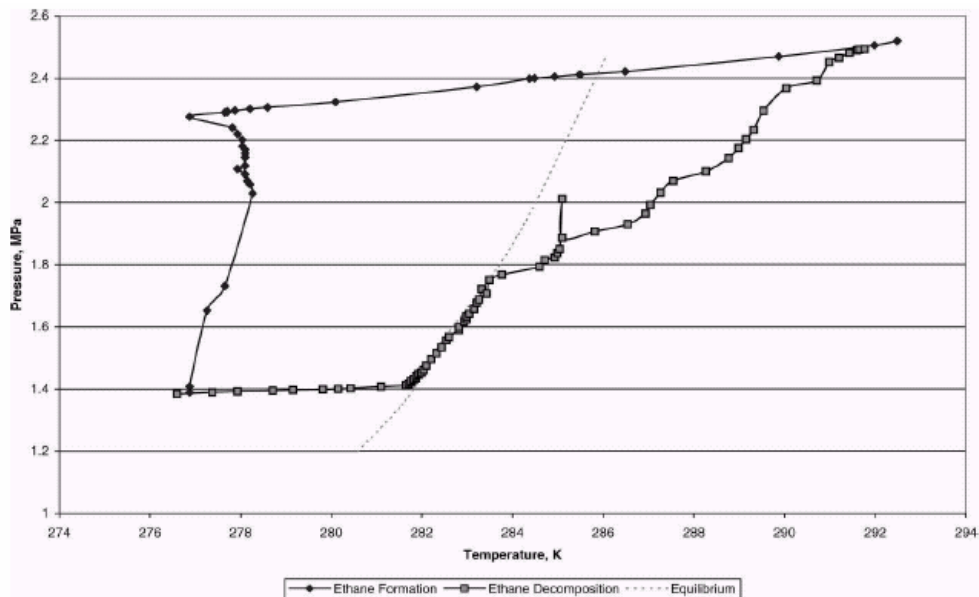


Figura 9. Mecanismo de reação autocatalítica para formação de hidrato.

Nesta hipótese de mecanismo de formação de hidrato, quando o sistema é aquecido, os cristais hidratados estáveis são dissociados. Uma vez que o ponto de dissociação é alcançado e ultrapassado ainda existe espécie microscópica do tipo instável na água com faixas de tamanho de celas múltiplas (C) a núcleos metaestáveis (B). Essas estruturas residuais estão apenas presentes em um certo nível de energia térmica acima do ponto de dissociação desde que a temperatura seja mantida abaixo do limite superior. A presença dessas espécies causam um decrescimento na nucleação primária (indução ou metaestabilidade) de um tempo sucessivo, e por conta dos “building blocks” de cristais permanecem no estado líquido. Entretanto, uma vez ultrapassado o limite superior de temperatura (cerca de 30°C) nenhuma estrutura residual permanece para promover a formação de hidratos.

A Figura 9 mostra dados (tomados em intervalos de 3 minutos) de um experimento tipicamente isocórico contendo gás e água. Partindo do ponto (1), o sistema é resfriado a uma taxa constante até alcançar o início de formação de hidrato, onde se observa uma queda

dramática da pressão (2). A queda de pressão é causada pela concentração do gás na fase hidrato. Depois do ponto de início de formação do hidrato a temperatura do sistema permanece constante (2 a 3) até cessar a formação rápida do hidrato. O sistema é lentamente aquecido a uma taxa constante (3 a 1) para a dissociação dos hidratos. Em (E) a temperatura e a pressão termodinâmica de formação de hidrato, quando nenhuma metaestabilidade está presente. Algumas estruturas residuais permanecem do lado direito do ponto E (Zhong *et al*, 2000).

Entre os pontos (1 e 2) na Figura 9, existe uma quantidade substancial de hidrato metaestável, enquanto as fases líquida e gasosa se organizam dentro de estruturas sólidas de hidrato. Assim existe uma metaestabilidade, ou inibição “natural”, que previne a formação de hidrato no ponto E. A essência da inibição cinética é a extensão do período metaestável antes da nucleação catastrófica, já que em série um cristal instabilizador entre as espécies (B e C) na Figura 10. A intenção da inibição cinética é prolongada no período de crescimento catastrófico, além do tempo de residência nas linhas de gás.

O mecanismo hipotético pode ser relacionado com a pressão–temperatura, ao fenômeno físico de formação a destruição de traços do hidrato, como mostra a Figura 10.

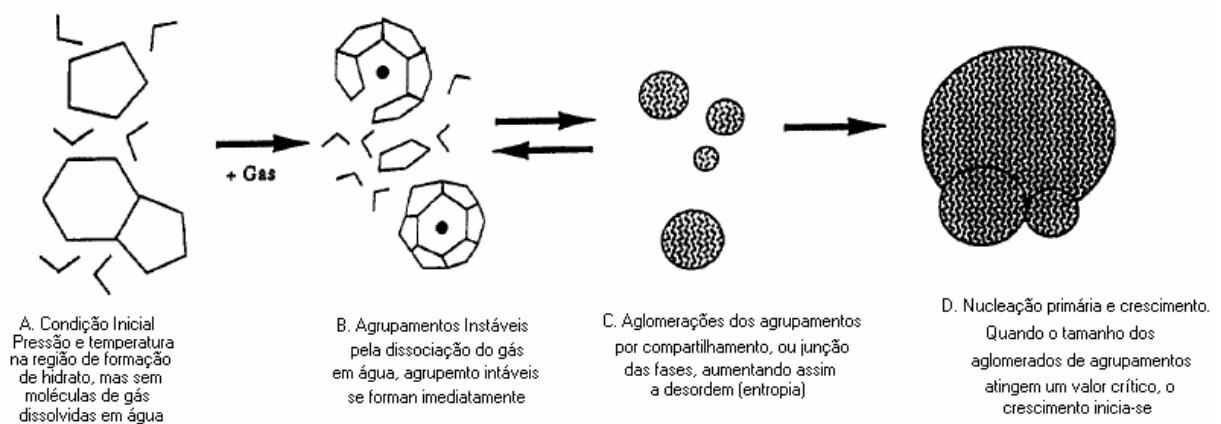


Figura 10. Esquema do mecanismo de formação de hidratos.

Capítulo III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 – Metodologias para medição do teor de umidade do gás

Os instrumentos estudados para medir teores de umidade foram:

- Equipamento “Alnor” baseado na Norma ASTM D-1142/95;
- Equipamento “Shaw automatic Dew Point Meter” - baseado na Norma ASTM D-5454/93;
- Equipamento “AMETEK 5000 Moisture Analyser”.

3.1.1 - Equipamento “Alnor”

Este método abrange:

- A determinação do vapor de água contida em fluidos gasosos pela medida da temperatura do ponto de orvalho;
- Cálculo para obter esta quantidade de água.

O princípio de determinação do teor de água de um gás pelo ponto de orvalho é que quanto maior a quantidade de água mais alta será a temperatura de condensação (saturação) do gás resfriado.



Figura 11. Medidor de umidade Alnor.

Como o gás natural contém hidrocarbonetos que condensam facilmente, resultando que a determinação do ponto de orvalho da água pode sofrer interferida. Quando isto ocorre, podemos melhorar nosso resultado de medição utilizando o equipamento mostrado na Figura 11, que possui um acessório óptico que ilumina uniformemente um espelho do ponto de

Nóbrega, Geraldine A. S. Monografia - DEQ/PRH14-ANP/UFRN – Natal/RN - Brasil

orvalho. Com este acessório é possível, em alguns casos, distinguir o ponto de condensação do vapor de água, hidrocarbonetos e glicocaminas tão bem quanto os pontos de congelamento. Entretanto, se o ponto de orvalho do hidrocarboneto condensável for mais alto do que o ponto de orvalho do vapor de água, quando estes hidrocarbonetos estiverem presentes em grandes quantidades, eles inundam o espelho e obscurecem o ponto de orvalho desejado. O equipamento básico para atender a norma ASTM D-1142/95 para medição do ponto de orvalho deve:

- Controlar o fluxo de gás na entrada e saída do equipamento para quando estiver ao menos a $-16,11\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 F) acima do ponto de orvalho do gás;
- Resfriar e controlar a razão de resfriamento de uma parte do equipamento com a qual o fluxo de gás esteja em contato, para uma temperatura suficiente que cause a condensação do vapor de água do gás;
- Observar a deposição de orvalho na parte fria do equipamento;
- Medir a temperatura da parte fria do equipamento na qual o orvalho é depositado;
- Medir a pressão do gás dentro do equipamento;
- Proteger a parte fria, na qual o orvalho é depositado de outros gases.

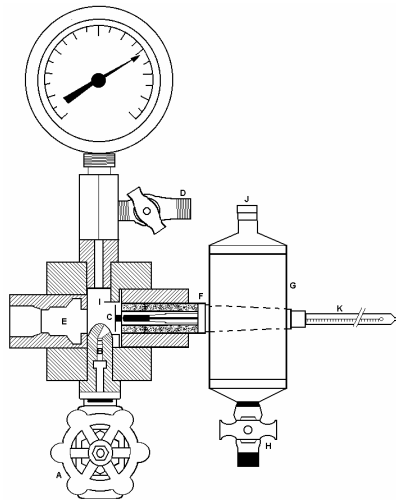


Figura 12. Esquema do princípio do medidor de umidade Alnor.

3.1.2 - Equipamento “Shaw automatic Dew Point Meter”

Esta metodologia, baseada na Norma ASTM D-5454/93 - Quantidade de Vapor de Água em Fluidos Gasosos usando Analisadores de Umidade Automáticos, esta é utilizada para determinar o ponto de orvalho nas regulamentações técnicas para o gás natural e gás metano veicular da Agência Nacional do Petróleo (Portarias ANP 41/98 e 42/98). Este padrão cobre a determinação da quantidade de vapor de água em fluidos gasosos através de um analisador de umidade automático, que comumente usa células sensoras constituídas de pentóxido de fósforo, P_2O_5 , óxido de alumínio, Al_2O_3 , ou silicone.

O medidor automático Shaw, de fabricação inglesa, é um equipamento portátil designado para medição pontual ou de uso contínuo, com resposta direta da temperatura do ponto do orvalho, em partes por milhão, numa escala analógica de 12 cm (Figura 13).

O sensor de capacitância do Shaw tem sido continuamente desenvolvido desde que foi inventado pelo Mr. J.L. Shaw por volta do 1940. É protegido por patente mundial sendo fabricado por um processo exclusivo automatizado do qual resulta em longa vida, rápida resposta, alta acurácia e boa estabilidade. O sensor é fabricado a partir de um fio de alumínio de alta pureza, que é coberto com uma camada higroscópica e finalmente recoberto por um filme poroso de ouro.

As moléculas de vapor de água presentes nos arredores do sensor entram na camada dielétrica. Devido aos seus tamanhos de poros extremamente pequenos, seus movimentos Brownianos são limitados, sua energia conseqüentemente é reduzida e eles condensam como água líquida. Devido à alta constante dielétrica da água (em torno de 80) comparada a outros vapores que devem estar presentes, o valor dielétrico do meio é alterado, o qual é quantificado pelo analisador. Ocorre um equilíbrio dinâmico entre o vapor de água fora do sensor e a água condensada dentro dos poros. Este equilíbrio é mantido e o tempo de resposta do sensor geralmente é considerado rápido.

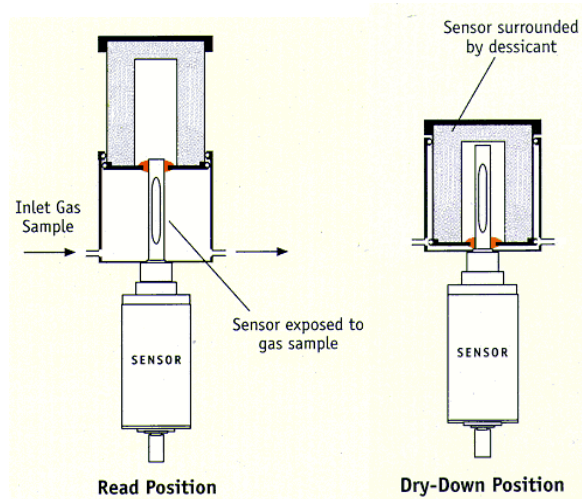


Figura 13. Dispositivo de capacitância do Shaw.

Moléculas maiores que as do vapor de água (uma das menores moléculas gasosas) não podem entrar nos poros, fazendo com que o sensor seja resistente a muitos contaminantes. Mesmo moléculas como hidrogênio podem entrar nos poros, mas por possuírem uma constante dielétrica baixa e não condensarem, não interferem na leitura. A Figura 14 mostra o Shaw operando em linha no Pólo de Guimarães.

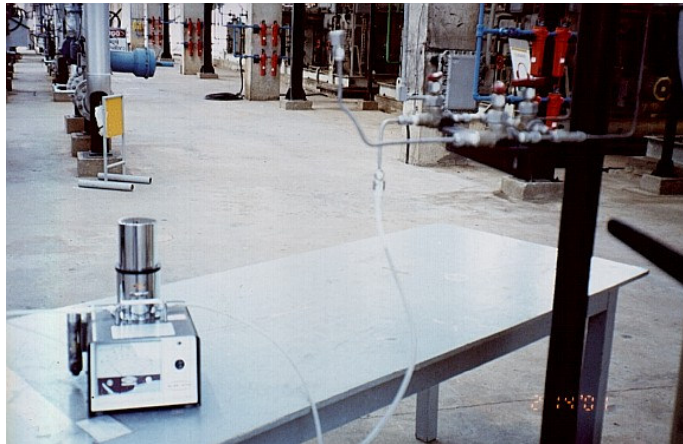


Figura 14. Equipamento Shaw instalado em linha na UTG.

3.1.3 - Equipamento “AMETEK 5000 Moisture Analyser”

O sistema analisador de umidade da AMETEK (Figura 15) mede traços de concentração de umidade em gases tais como hidrogênio, gás natural, ar, oxigênio, dióxido de carbono e

nitrogênio. A concentração de umidade na amostra do gás é quantificada em partes por milhão em volume (ppmv), em libras por milhão de pés cúbicos ou em temperatura do ponto de orvalho.

O analisador mede a frequência de oscilação de dois cristais de oscilação, o oscilador local, Y_1 , com uma frequência constante f_1 e o oscilador de medição Y_2 , com uma frequência variável f_2 . O oscilador de medição contém um cristal que é encoberto por um fino filme de um material higroscópico, anexado na célula de medição. Quando a amostra ou gás de referência flui através da célula, o cristal adsorve ou desorve a umidade e, por meio disso ocorre à mudança da frequência de oscilação natural do cristal de medição. A diferença entre a frequência de oscilação medida e a constante de referência é determinada pela célula de frequência sendo proporcional à umidade do gás.

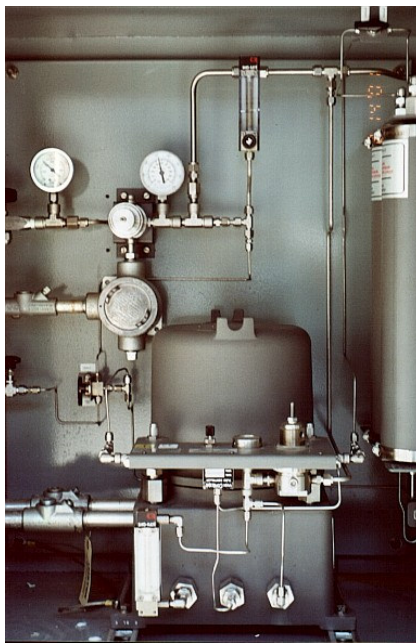


Figura 15. Equipamento AMETEK instalado em linha na UTG.

3.2 - Metodologia do Sistema Experimental

Com base na norma da calibração – ASTM D - 4178/82 (revisada em 1999), foi desenvolvido um sistema que visa a calibração de analisadores de umidade, baseado em padrões de quantidade de água conhecida. Com isto, estão planejados experimentos visando desenvolver uma técnica de calibração baseada na preparação de padrões de quantidade de

água conhecida. Esta técnica é aplicável à produção destes padrões entre 20 e 2000 cm^3/m^3 de água. Esta norma não objetiva estabelecer condições de segurança, mas, apenas esta associada com o uso destas. Neste novo sistema é projetada a resolução de até 0,5 ppm no procedimento de calibração.

3.3 - Procedimento de Calibração

A prática está baseada no princípio de que o gelo tem uma pressão manométrica de vapor de 0,611kPa ($8,86 \cdot 10^{-2}$ psig) a 0° C, então, quando um gás a uma pressão constante de 207 kPa (30 psig) é passado por uma peneira molecular saturada com água, mantida a 0° C, a pressão total é igual a 207 kPa mais 98 kPa (pressão atmosférica) e a concentração de água no gás que deixa a peneira de volume $[0,611/(207+98)] \cdot 10^6$ ppm ou 2000 ppm de volume de água, desconsiderando o fluxo. Um gás a uma pressão constante de 207 kPa é passado por uma coluna recheada com peneira molecular e então é levado à saturação até que fique em equilíbrio a 0° C. Através da mistura de diferentes volumes de gás úmido e gás seco, padrões de gás, de concentração de água conhecida, podem ser preparados. O analisador de umidade a ser calibrado é então conectado à fonte do padrão de gás de concentração de água conhecida.

3.4 - Aparato

- Banho de gelo padrão primário, em nosso dispositivo banho termostaticado com água e etilenoglicol;
- Medidor de umidade;
- Bubble meter, graduado em centímetros cúbicos;
- Medidor de pressão – Um medidor de mola tipo Bourdon 100 a 250 mm em diâmetro, com uma gama de balança de 0 a 400 kPa (0 a 60 psi), valores intermediário de graduações com máximo de 1,5 kPa (0,25 psi).
- Peneira molecular do tipo 5A 60/80 mesh.

3.5 - Preparação do Aparato

Inicialmente deve-se saturar a peneira com água, em um becker, com a adição de água suficiente para cobrir toda a peneira molecular. Deixando em repouso, por aproximadamente 12 horas, a fim de garantir a saturação.

Após o repouso deve-se escoar a água em excesso vertendo a mistura em um funil, escoar toda a água. Deve-se ter cuidado com a vida útil da peneira molecular, que quando úmida, não é conhecida. É recomendado que o procedimento acima descrito seja seguido antes de cada calibração. A Figura 16 mostra o esquema do sistema experimental para calibração de água no gás.

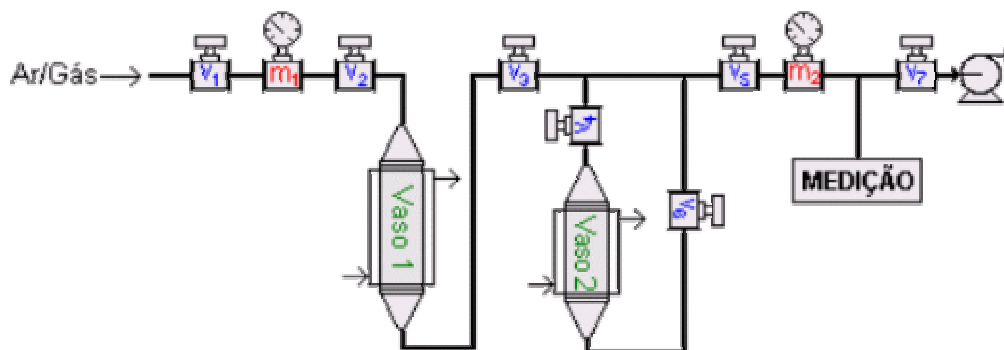


Figura 16. Esquema do sistema experimental para calibração de água no gás natural.

3.6 - Procedimento

O banho que será utilizado deve ser cheio com água com a 1/3 do volume, e em seguida completado o volume com gelo. Contudo, neste trabalho, foi utilizado banho termostatizado com refrigeração preenchido com água e álcool etílico para operação a baixa temperatura. Através das válvulas agulha, V_2 e V_4 , deve-se manter fechado os fluxos úmido e seco. Em seguida abrir o suprimento de gás (nitrogênio ou ar) e ajustar o regulador a 207 kPa (30 psig).

Com a válvula de agulha V_2 aberta, o gás séc deve ser conduzindo até obter uma vazão de 1 L/min. Com isso deve-se deixar o aparato em repouso por 1 hora para que atinja o equilíbrio, permitindo que a peneira molecular atinja o equilíbrio a 0° C. Após 1 hora, o analisador de umidade a ser calibrado deve ser conectado e através dele verifica-se o branco, onde o gás deve possuir uma concentração de até 6 ppm ou menos. Com base no sistema de adsorvente o teor de H_2O é praticamente nulo. A válvula de agulha de fluxo úmido, V_4 , deve ser ajustada, para obter um fluxo de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, medido com bubble meter. De uma maneira semelhante, a válvula de agulha de fluxo quente, V_2 , deve ser ajustada para obter um fluxo total de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, medido com bubble meter.

O analisador de umidade a ser calibrado deve ser conectado à saída do aparato de umidade standard primário, deixando atingir o equilíbrio (10 a 15 min). O analisador deve ler um valor calculado de 400 ppm para uma pressão de gás de 207 KPa. Se isso não ocorrer, ajuste o analisador até obter a leitura correta. Feche o fluxo. Coloque o bubble meter e confira que não existe fluxo pelo sistema. Ajuste a válvula de agulha de fluxo úmido para obter uma vazão de 10 cm³/min e então ajuste a válvula de agulha do fluxo de gás seco para obter um fluxo total de 1 L/min.

Depois do analisador equilibrar-se 10 a 15 minutos, deve-se conferir a fim de verificar a leitura correta calculada, que é 20 cm³/m³ mais o conteúdo de umidade em branco encontrado em 6,6 para 207 KPa mede exatamente previsão de gás de portador. Quando o analisador lê corretamente 400 ppm, existe ± 2ppm de 20 ppm mais tem umidade em branco no valor contente.

3.7- Método de cálculo

Podemos calcular a concentração de água em gás saturado (fluxo molhado) seguinte forma:

$$P_{H_2O} @ 0^{\circ}C = 0.611 \text{ kPa}$$

$$P_{total} = A(\text{kPa}) + 98(\text{kPa})$$

Onde A(kPa) = pressão do gás.

$$C_{H_2O} = \frac{(P_{H_2O})(10^6)}{P_{total}} = \frac{(0.611)(10^6)}{207 + 98} = 2000 \text{ cm}^3 / \text{m}^3$$

Onde:

$P_{H_2O} @ 0^{\circ}C$: Pressão de vapor da água a 0° C;

P_{total} : Pressão total aplicada à água na peneira molecular;

C_{H_2O} : Volume da mistura no fluxo úmido (cm³/m³).

Cálculo da concentração de água no gás:

$$CT_{H_2O} = \frac{(\text{fluxo} \cdot \text{úmido})(C_{H_2O})}{\text{Fluxo} \cdot \text{total}} + (\text{branco}) \text{ ppm}$$

Onde:

C_{H_2O} : fluxo úmido (cm^3/m^3)

CT_{H_2O} : mistura do fluxo total (cm^3/m^3)

3.8 - Cálculo de dimensionamento das colunas

Diâmetro do adsorvente: 2,4 mm (8 mesh)

Considerando o seguinte argumento (Ruthven, 1984):

$D_{coluna} \geq 8 \cdot D_{adsorvente}$, logo o diâmetro da coluna deve ser:

$$D_{coluna} \geq 8 \cdot 2,4mm$$

$$D_{coluna} \geq 19,2mm \geq 1,92 \text{ cm}$$

Cálculo do Número de Reynolds:

Densidade do adsorvente (ρ_{ads}) = $0,66\text{g}/\text{cm}^3$

Velocidade do fluido (v) = $0,1645 \text{ cm}/\text{s}$

Diâmetro da coluna (D) = considerando 2 cm

Viscosidade do gás natural (μ) = $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}$ (metano)

$$Re = \frac{\rho_{ads} \cdot v \cdot D}{\mu}$$

$$Re = \frac{0,66 \text{ g} / \text{cm}^3 \cdot 0,1645 \text{ cm} / \text{s} \cdot 2 \text{ cm}}{0,7 \cdot 10^{-6} \text{ g} / \text{cm} \cdot \text{s}} = 310200$$

$Re = 310200$ (turbulento)

De acordo com a Figura 17, a relação $D_{ads}/D_{tubo} = 2,4 \text{ mm} / 20 \text{ mm} = 0,12$ e o regime turbulento, podemos dizer que o efeito de parede é relativamente baixo, na ordem de 0,7 (Ruthven, 1984).

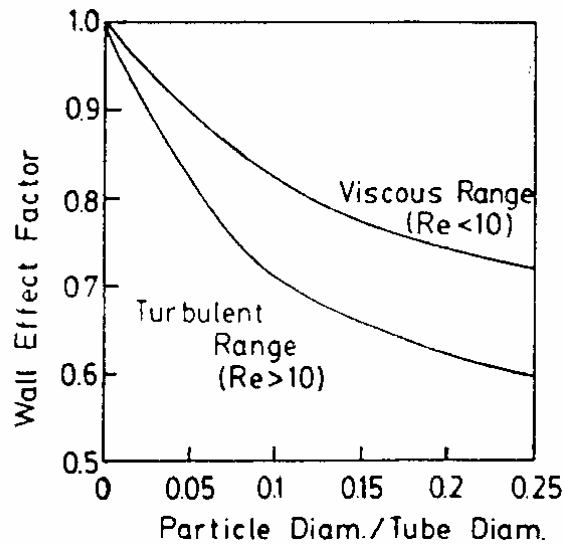


Figura 17. Dependência do efeito da parede na partícula - relação ao diâmetro de tubo.

Com isso podemos dizer que para qualquer valor de $D_{\text{tubo}} > 2$ cm, pode-se obter baixo efeito de parede e regime turbulento. Assim pode-se dimensionar as colunas de 300 ml e 100 ml da seguinte forma:

Para coluna de 300 mL e $D_{\text{tubo}} = 5$ cm

$$V_{300} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L_{\text{col}(300)}$$

$$300 \text{ cm}^3 = \frac{3,14 \cdot 5^2 \text{ cm}^2}{4} \cdot L_{\text{col}(300)}$$

$$L_{\text{col}(300)} = 15 \text{ cm}$$

Para coluna de 100 mL e $D_{\text{tubo}} = 4$ cm

$$V_{100} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L_{\text{col}(100)}$$

$$100 \text{ cm}^3 = \frac{3,14 \cdot 4^2 \text{ cm}^2}{4} \cdot L_{\text{col}(100)}$$

$$L_{\text{col}(100)} = 8 \text{ cm}$$

Esta ilustrado na Figura 19, o projeto dos vasos de adsorção.

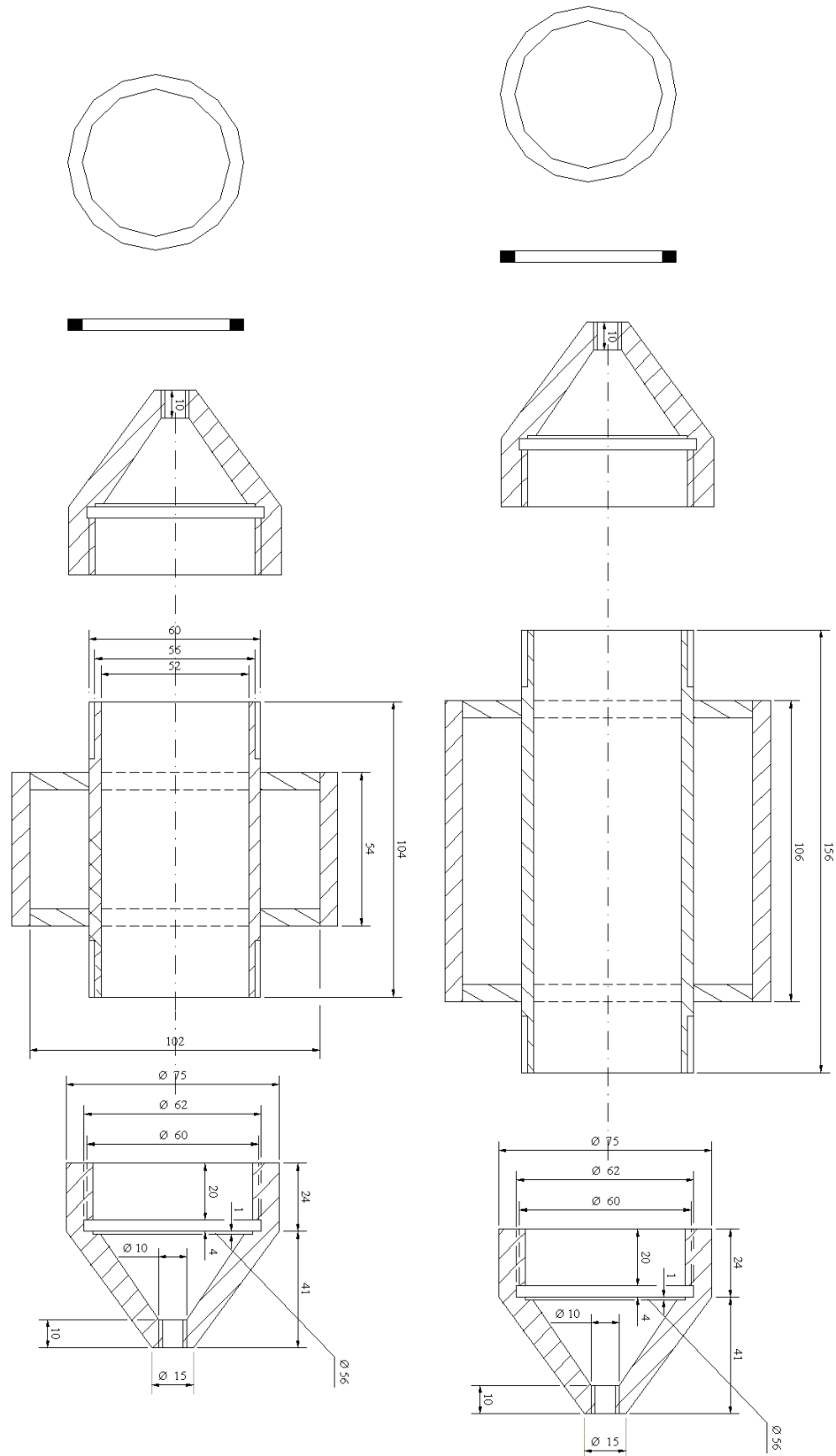


Figura 19. Especificações do dimensionamento dos vasos de adsorção.

Capítulo IV

CONCLUSÕES

4 - Conclusões

O trabalho desenvolvido nesta monografia contribuiu para o aprofundamento dos conhecimentos de engenharia de processos, especialmente aos ligados ao setor de tratamento e processamento de gás natural. Ele também mostrar a realidade e os problemas de uma planta petroquímica, que são vastos e na maioria complexos.

Isso foi verificado com as visitas ao Pólo de Guamaré, onde constatamos o problema de calibração dos analisadores de umidade e vimos o quanto é importante, tanto para segurança da planta como para qualidade do produto, que os equipamentos estejam de acordo com as especificações para o pleno funcionamento.

Portanto, o resultado principal deste trabalho foi o projeto e a construção do sistema de medição e calibração do teor de água no gás natural que pode ser visto na Figura 21. Neste trabalho foi especificado e adquirido todo o material requerido como banhos, válvulas, tubulações, tarugo de aço inox 316, manômetros, adsorventes, bem como o dimensionamento e a confecção das duas colunas de adsorção e da própria bancada para o dispositivo, que é móvel e estará sendo instalada na própria UPGN/GMR para análise *in locu* do teor de água presente gás natural.



Figura 21. Vista do sistema experimental.

A continuidade deste trabalho no Pólo de Guamaré faz parte de uma dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ de um aluno que é também Químico de Petróleo da PETROBRAS.

O dispositivo desenvolvido permitirá, além dos ensaios de calibração, experimentos de adsorção em função da temperatura, vazão, adsorvente, bem como o conhecimento mais preciso do teor de H₂O no processo. Este reconciliamento dos dados da planta servirá para o trabalho de simulação e otimização, que inclusive foi iniciado nesta pesquisa. O trabalho terá continuidade e acompanhamento e, inclusive, já gerou duas publicações, sendo que a última terá os novos resultados.

Com isso podemos concluir que o desenvolvimento do sistema experimental visa não só o aperfeiçoamento das partes envolvidas como também a contribuição à empresa, que tem a preocupação com seu produto e com a segurança da UTG.

BIBLIOGRAFIA

5 - Bibliografia

Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em abril de 2001.

ASTM D-1142/95, Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point temperature.

ASTM D-4178/82 (Reapproved 1999), Standard Practice for Calibrating Moisture Analyzers.

ASTM D-5454/93, Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels Using Electronic Moisture Analysers.

BUARQUE, H.L.B., *Adsorção Multicomponentes de Xilenos em Zeólita Y no Equilíbrio*.1999. *Dissertação* (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

CARVALHO, L. P., *Apostila de Operações Unitárias*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 1998.

CAVALCANTE JR., C.L.. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*.1998. Tese submetida a concurso público para professor titular - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

CAVALCANTI NETO, A. Q., *Análise do Processo de Adsorção de Água na Unidade de Tratamento de Gás Natural (UPGN/GUAMARÉ/PETROBRAS)*. 2000. Seminário de dissertação de Mestrado. – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.. 1987. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

GEANKOPLIS, C.J., *Transport Processes and Unit Operations*, 3^o Edição, Editora Prentice-Hall International, 1993.

GOMIDE, R.. *Operações Unitárias*. 1^a Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), 1988. v.4, cap. IV, p. 311-331.

JLC Internacional. Disponível em: <<http://www.jlcinternational.com/p-shaw4.htm>>. Acesso em: abril de 2001.

LATOURRETTE, A.J.; POMBEIRO, O.. *Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial*. 2^a Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

LEDERHOS, J. P.; LONG, J. P.; SUM, A.; CHRISTIANSEN, R. L.; SLOAN Jr, D.. Effective Kinetic Inhibitors For Natural Gas Hydrates, Colorado School of Mines. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n 8, p. 1221-1229, 1996.

LEVENSPIEL, O., *Engenharia das Reações Químicas – Cálculo de Reatores*. São Paulo, SP, 1980.

Linha de Produtos e Serviços AMETEK, Janeiro 2001. Disponível em:<http://www.ametekpi.com/products/sku.cfm?SKU_Id=9530>. Acesso em: Maio de 2001.

MEDEIROS, G. G., *Fundamentos do Gás Natural*. CTGás – Especialização em tecnologia do Gás. 1^a edição. 1999.

MOURA, M.C.P.A.. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*.1997. *Dissertação (Mestrado)* – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

PAIVA, J.W., *Condicionamento e Processamento de Gás Natural*, Apostila do Curso de Especialização *latu sensu* em Tecnologia do Gás Natural, CTGÁS-UNP, 2000.

Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: junho de 2001.

RUPP, M.T.C.; RUSSO, C.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; MARTINS, A.L.R.. Determinação da seletividade das zeólitas na remoção de metais pesados, in: *Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, p. 188-195. Universidade Federal do Ceara. Fortaleza, CE.1997.

RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: Wiley, p. 433. 1984.

SCHVARTZMAN, M.M.; VASCONCELOS, V.. Caracterização de zeólitas de leitos adsorvedores, in: *Anais do 1º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção*, p. 62-69, 1997. Uiversidade Federal do Ceara, Fortaleza, CE.

The Sulfatreat Company. Disponível em: <<http://www.sulfatreat.com>>. Acesso em abril de 2001.

ZHONG, Y. R.; ROGERS, R. E.. Surfactant effects on gas hydrate formation. *Chemical Engineering Science*. v 55, p. 4175-4187, 2000.

ANEXO

Relatório de Estágio

*Remoção da água do gás natural por
absorção utilizando sistemas
microemulsionados*

Geraldine Angélica Silva da Nóbrega

Natal, julho de 2001

Índice

Resumo	35
Capítulo I.....	Erro! Indicador não definido.
1 – Introdução e Objetivo	36
1.1 - Histórico da Empresa	36
1.2 - Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar.....	36
1.3 - Descrição do Pólo de Guamaré.....	37
1.3.1 - Atividades da UTPF	38
Capítulo II	Erro! Indicador não definido.
2. Fundamentação Teórica.....	40
2.1 – Gás Natural.....	40
2.2 - Características e Propriedades do Gás Natural	41
2.2 – Reator Tubular – PFR e Modo de Reação	42
2.2.1 – PFR	42
2.2.2 – Modo de Reação	42
2.2.2.1 - Modelo de Conversão Progressiva	43
2.2.2.2 - Sólido Consistente Poroso.....	44
2.2.2.2 - Sólido Desintegrável.....	44
2.3 – Adsorção	45
Capítulo III	Erro! Indicador não definido.
3. Atividades Desenvolvidas	46
3.1 - Estudo da Unidade de Tratamento de Gás Natural	46
3.1.1 – Dessulfurização.....	46
3.1.1.1 - Considerações.....	46
3.1.1.2 - Arranjo de Equipamento	47
3.1.2 – Desidratação	48
3.1.2.1 - Arranjo de Equipamento	48
3.2 - Estudo da Formação de Hidratos	49
3.2.1 - Água no Gás.....	49
3.2.2 - Hidratos.....	50
3.3 - Metodologias aplicadas para medição de umidade de gás	54
3.3.1 - Equipamento “Shandler” baseado na Norma ASTM D-1142/95.....	54
3.3.2 - Equipamento “Shaw automatic Dew Point Meter”	55
3.3.3 - Equipamento “AMETEK 5000 Moisture Analyser”	57
3.3 – Levantamento de dados para implantação de simulador HYSYS.....	58
Capítulo IV	Erro! Indicador não definido.
4.1 - Conclusão	63
Capítulo V	Erro! Indicador não definido.
5. Bibliografia	64

Lista de Figuras

Figura 01: Localização geográfica do Pólo de Guamaré.	16
Figura 02: Vista área do Pólo de Guamaré.	39
Figura 03: Ilustração de reservatório de Gás Associado e Não-Associado.	40
Figura 04: Nomenclaturas do Gás Natural.	41
Figura 05: Modos de reação.	43
Figura 06: Modo de reação para modelo de conversão progressiva.	18
Figura 07: Modo de reação para modelo de sólido consistente poroso.	44
Figura 08: Representação o modo de reação com soldo desintegrável.	45
Figura 09: Nomenclaturas da adsorção.	45
Figura 10: Amostra de Sulfatreat.	46
Figura 11: Esquema do Vaso de Sulfatreat.	47
Figura 12: Vasos de Baixa Pressão da Sulfatreat – UTG.	48
Figura 13: Bloco de hidrato retirado da extinta plataforma 36 – PETROBRAS.	50
Figura 14: Estrutura de hidrato 5^{12}	22
Figura 15: Estrutura de hidrato $5^{12}6^2$	51
Figura 16: Estrutura de hidrato $5^{12}6^4$	51
Figura 17: Mecanismo de reação autocatalítica para formação de hidrato.	52
Figura 18: Esquema do mecanismo de formação de hidratos	53
Figura 19: Aparato do equipamento Shandler	55
Figura 20: Sensor de capacitância do Shaw.	56
Figura 21: Equipamento Shaw instalado em linha na UTG.	57
Figura 22: Equipamento AMETEK instalado em linha na UTG.	58

Lista de tabelas

TABELA 1. Produção de Óleo e Gás Natural Liquefeito(LGN) da UN-RNCE em bbl/dia.37	
TABELA 2. Corrente de alimentação de Gás Natural Processo Sulfatreat de Baixa Pressão.59	
TABELA 3. Corrente de alimentação de Gás Natural Processo Sulfatreat de Alta Pressão.60	
TABELA 4. Dados Operacionais dos Vasos de Sulfatreat.	60

Resumo

O referente trabalho compreende a descrição de estágio supervisionado, onde o objetivo corresponde à realização das seguintes atividades:

- Conhecer as atividades de processamento no Pólo Guamaré;
- Estudar a Unidade de Tratamento de Gás Natural na Unidade de Processamento;
- Estudar sobre a formação de hidratos;
- Estudar as metodologias aplicadas para medição de umidade de gás;
- Levantar dados para implantação de simulador comercial (HYSYS) na UTG;
- Coletar amostra de gás natural para análise e calibração de umidade em laboratório.

1 – Introdução e Objetivo

O referido trabalho tem por objetivo relatar as atividades desenvolvidas durante o estágio realizado na Empresa: Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, na área pertencente à Unidade de Negócios Rio Grande do Norte e Ceara – UN-RNCE, no setor de Suporte Técnico da Engenharia de Instalações, Processamento e Automação - ST-EIPA e no Pólo Industrial de Guamaré.

O estágio foi executado no período compreendido entre 02 de maio a 25 de julho de 2001, com carga horária prevista de 360 horas. Este estágio além de expor a realidade de uma empresa petrolífera também faz parte de um projeto de pesquisa da UFRN, possibilitando assim, um maior intercâmbio empresa/universidade.

1.1 - Histórico da Empresa

A PETROBRAS é uma Sociedade de Economia Mista, unificada que tem atuação não só na exploração como também produção, refino, comercialização e transporte de petróleo e seus derivados no Brasil e no exterior, segundo a Lei 2004, que lhe permite o desenvolvimento de pesquisa, lavra, refinação, comércio e o transporte de Petróleo e de seus derivados.

A PETROBRAS, como uma grande empresa de petróleo, mantém uma consistente atividade internacional, tal como: compra e venda de petróleo, tecnologias, equipamentos, materiais e serviços; acompanhamento do desenvolvimento da economia americana e européia; operação financeira com bancos e bolsa de valores; recrutamento de pessoal especializado; fretamento de navios; apoio em eventos internacionais, entre outros.

1.2 - Atividades da PETROBRAS na Bacia Potiguar

As atividades da PETROBRAS no Rio Grande do Norte e Ceará abrangem as áreas de produção da Bacia Potiguar, e estão vinculadas ao sistema PETROBRAS mediante a existência da UN-RNCE.

A **UN-RNCE** tem como objetivos:

- Procurar reservatórios de petróleo e gás natural,
- Conduzir trabalhos de perfuração de poços visando, principalmente, a descoberta e exploração de reservatórios de óleo e gás;
- Promover o desenvolvimento, a produção e o armazenamento de petróleo e gás natural.

TABELA 1. Produção de Óleo e Gás Natural Liquefeito(LGN) da UN-RNCE em bbl/dia.

LOCAL	PRODUÇÃO
RN-Mar	10.228
RN-Terra	69.674
LGN-RN	5.346
Total - RN	85.248
CE-Mar	13.165
CE-Terra	2.277
LGN - CE	415
Total - CE	15.857
Total - UN-RNCE	101.105

*Fonte: GEPROC (26/06/2001)

Associados à **UN-RNCE**, estão os ativos de produção:

- Ativo de Produção de Mossoró – ATP-MO;
- Ativo de Produção do Alto do Rodrigues – ATP-ARG;
- Ativo de Produção do Mar – ATP-MAR;
- Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos – UTPF.

1.3 - Descrição do Pólo de Guamaré

O Pólo Industrial de Guamaré está situado no Estado do Rio Grande do Norte, a cerca de 180 Km de Natal e a 8 Km da cidade de Guamaré, pertence à Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos - UTPF, da UN-RNCE. O pólo compreende uma área de aproximadamente 2 250 Mm², integrado a toda movimentação de óleo e gás da região.

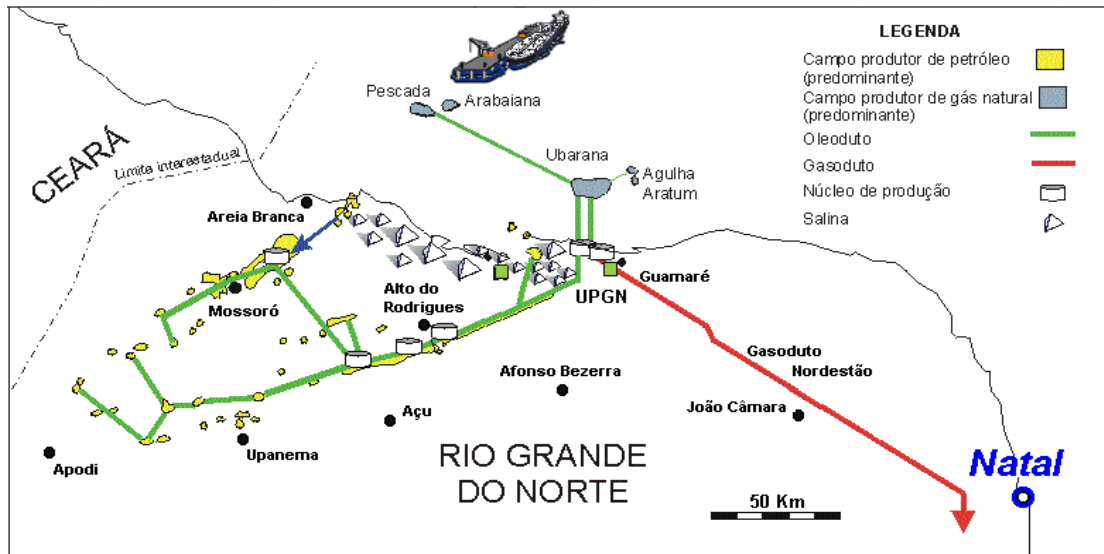


Figura 01: Localização geográfica do Pólo de Guamaré.

1.3.1 - Atividades da UTPF

O PCOPF – Setor de Programação, Controle e Operação do Processamento de Fluidos é responsável pela operação e conservação das seguintes instalações:

No Pólo:

- Estação de Compressores de Ubarana – ECUB;
- Estação de Estabilização de Óleo Marítimo – ETOM;
- Unidade de Processamento de Gás Natural - UPGN;
- Estação de Descarregamento de Óleo de Carretas – EDOC;

O PCOTF – Setor de Programação, Controle e Operação do Tratamento de Fluidos é responsável pela operação e conservação das seguintes instalações:

- Estação de Tratamento de Efluentes – ETE;
- Estação de Tratamento de Óleo – ETO;
- Estação de Tratamento de Água e Ar – ETA;
- Inclui, ainda, um laboratório para análises de qualidade dos produtos.



Figura 02: Vista área do Pólo de Guamaré.

2. Fundamentação Teórica

2.1 – Gás Natural

O gás natural é definido como sendo uma mistura de compostos inorgânicos e hidrocarbonetos e algumas impurezas. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinam seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem. Em reservatórios subterrâneos nos diversos poços de produção tanto em terra quanto no mar, o gás natural é classificado em associado, sendo este dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás (neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo) e não-associado, que está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo (nesse caso só se justifica comercialmente produzir o gás).

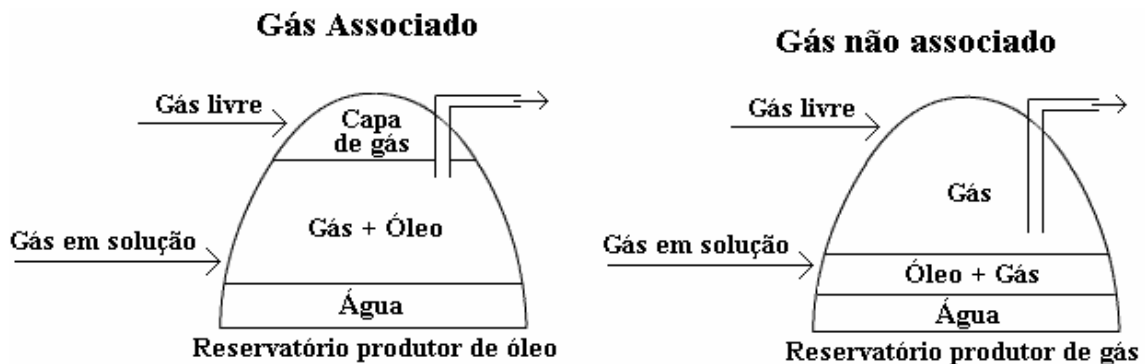


Figura 03: Ilustração de reservatório de Gás Associado e Não-Associado.

A composição do gás natural pode variar bastante, de campo para campo, o que depende de ele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. Nas condições de temperatura e pressão ambiente o metano, etano propano e butano estão na fase vapor sendo então chamando de gás seco, já as frações mais pesadas estão na fase líquida sendo então chamado de gás úmido.

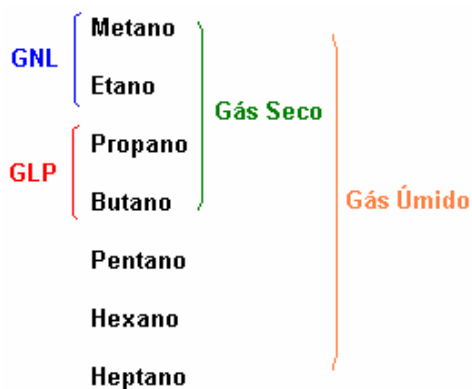


Figura 04: Nomenclaturas do Gás Natural.

O gás natural é um recurso energético que representa uma das principais fontes alternativas para a ampliação da matriz energética. Bastante usado na maior parte do século 19, o gás natural era quase exclusivamente utilizado como fonte de luz, porém foi substituído em 1890 com a aplicação da eletricidade. Contudo o gás natural apresenta várias aplicações como no setor industrial (cerâmica, siderúrgica, petroquímica, fertilizantes), Gás veicular (combustível para automóveis), Gás domiciliar (aquecimento ambiental) e Termoelétrica (co-geração de energia).

2.2 - Características e Propriedades do Gás Natural

O manuseio do gás natural requer alguns cuidados, pois ele é inodoro, incolor, inflamável e asfíxiante quando aspirado em altas concentrações. Geralmente, para facilitar a identificação de vazamentos, compostos à base de enxofre são adicionados ao gás em concentrações suficientes para lhe dar um cheiro marcante, mas sem lhe atribuir características corrosivas, e este processo de adição é chamado de odorização.

Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população.

As especificações do gás para consumo são ditadas pela Portaria N^o 41, de 15 de abril de 1998, emitida pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), a qual agrupou o gás natural em 3 famílias, segundo a faixa de poder calorífico. O gás comercializado no Brasil enquadra-se predominantemente no grupo M (médio), cujas especificações são:

Poder calorífico superior (PCS) a 20 °C e 1 atm: 8.800 a 10.200 kcal/m³;

Densidade relativa ao ar a 20 °C: 0,55 a 0,69;

Enxofre total: 80 mg/m³ máximo;

H₂S: 20 mg/m³ máximo;

CO₂: 2 % em volume máximo;

Inertes: 4 % em volume máximo;

O₂: 0,5 % em volume máximo;

Ponto de orvalho da água a 1 atm: -45 °C máximo;

Isento de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos.

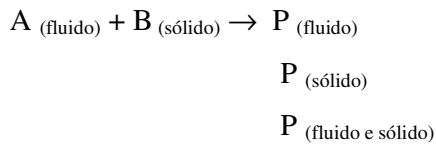
2.2 – Reator Tubular – PFR e Modo de Reação

2.2.1 – PFR

O reator tubular é geralmente formado por um banco de tubos cilíndricos ou ainda apenas um tubo. O campo de fluxo no interior do reator é pistonado devido à presença do leito, com isso podemos dizer que a mistura axial é desprezível. Os reagentes fluem ao longo do reator e são continuamente consumidos, conseqüentemente, haverá uma variação axial em concentração. Sendo a taxa de reação função da concentração, temos, portanto uma variação da mesma ao longo do reator (com exceção de reações de ordem zero).

2.2.2 – Modo de Reação

As reações heterogêneas nas quais um gás entra em contato com um sólido, reagindo formando produto pode ser representado da seguinte forma:



Reações entre fluidos e sólidos são numerosas e de grande importância industrial. Em si tratando de produtos sólidos, os modelos de reação podem ser definidos como:

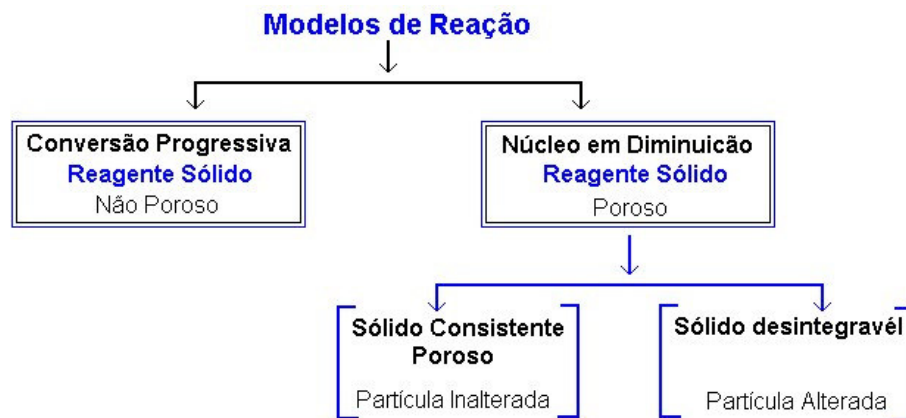


Figura 05: Modos de reação.

2.2.2.1 - Modelo de Conversão Progressiva

No caso em que o gás reagente entra e reage dentro da partícula todo tempo, mais provavelmente a diferentes velocidades em diferentes lugares dentro da partícula. Com isso o reagente sólido é convertido continuamente e progressivamente dentro da partícula, como mostra a Figura 06.

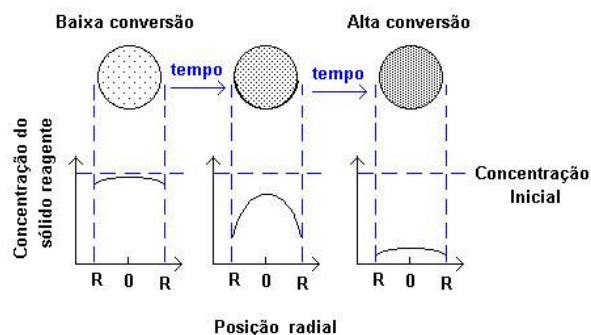


Figura 06: Modo de reação para modelo de conversão progressiva.

2.2.2.2 - Sólido Consistente Poroso

Para o modelo de partícula sólida a reação ocorre em cinco estágios, sendo eles:

- Estágio 1: difusão do reagente gasoso através da camada circundante da partícula para a superfície do sólido.
- Estágio 2: penetração e difusão de através das camadas de cinza para a superfície do sólido que não reagiu.
- Estágio 3: reação de gasoso com o sólido nessa superfície de reação.
- Estágio 4: difusão do produto gasoso através das cinzas de volta para a superfície externa do sólido.
- Estágio 5: difusão do produto gasoso através da camada gasosa de volta para o interior da corrente de fluido.

De acordo com a Figura 07, as partículas sólidas permanecem com o mesmo tamanho durante a reação, obedecendo ao modelo descrito por Shrinking Core.

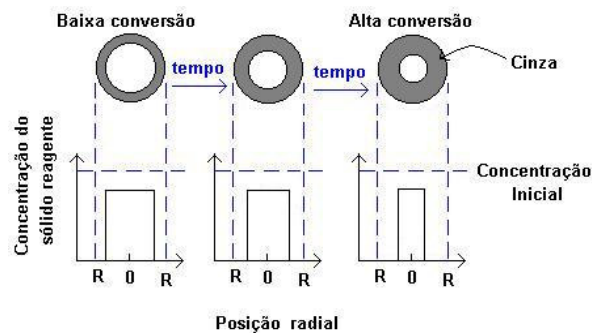


Figura 07: Modo de reação para modelo de sólido consistente poroso.

2.2.2.2 - Sólido Desintegrável

Quando não há formação de cinza, a partícula reagente diminui de tamanho durante a reação, desaparecendo finalmente. Esse processo é ilustrado na Figura 08. Para reações desse tipo temos três estágios, sendo eles:

- Estágio 1: difusão do reagente no seio do fluxo de gás através da camada gasosa até a superfície do sólido.
- Estágio 2: reação na superfície entre o reagente e o sólido.
- Estágio 3: difusão dos produtos da reação da superfície do sólido através

da camada gasosa, de volta para o seio do fluxo de gás.

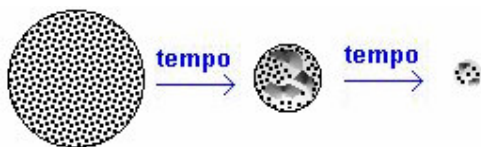


Figura 08: Representação o modo de reação com soldo desintegrável.

2.3 – Adsorção

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil ou impossível por processos de tratamentos biológicos convencionais, como também a desumificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina. É também comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção.

Podemos dizer que *adsorvente* trata-se do sólido em cuja superfície se produz o fenômeno; o termo *adsortivo* é a substância ou fluido em contato com o adsorvente; e *adsorvato*, substância retida pelo adsorvente na fase adsorvida.

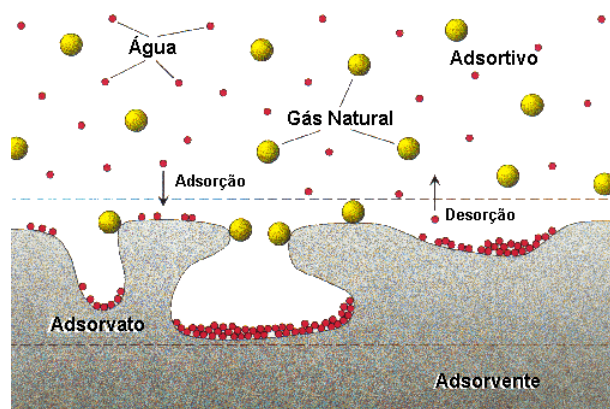


Figura 09: Nomenclaturas da adsorção

3. Atividades Desenvolvidas

3.1 - Estudo da Unidade de Tratamento de Gás Natural

Na **Unidade de Tratamento de Gás**, as operações de extração são basicamente duas, sendo elas:

- Dessulfurização;
- Desidratação.

3.1.1 – Dessulfurização

3.1.1.1 - Considerações

O processo consiste da remoção de compostos de enxofre em correntes de Gás Natural através de contato sólido-gás com catalisador a base de elemento químico Ferro. Esta reação obedece ao modelo de Shrinking Core.

A corrente de Gás Natural flui através do leito granular, chamando de SulfaTreat, onde o H_2S (gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio) reage com o catalisador, sendo absorvido por este e formando um composto estável (dissulfeto de ferro), liberando Gás Natural para o processo de Desidratação.



Figura 10: Amostra de Sulfatreat

O processo de absorção de H_2S é dependente da temperatura e umidade do gás processado. É necessária a injeção de água apenas para garantir a saturação da corrente de Gás Natural oriunda do “Slug catcher”. A presença de água líquida deve ser evitada, pois o excesso de água poderá “lavar” os centros ativos do catalisador, removendo os sítios ativos, responsáveis pela absorção de H_2S .

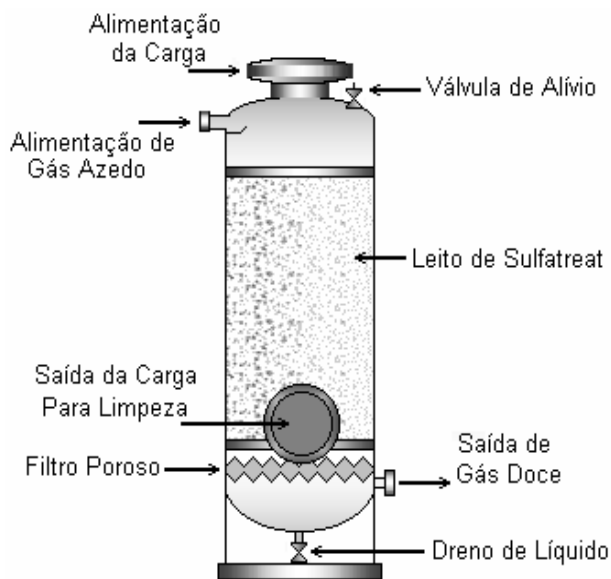


Figura 11: Esquema do Vaso de Sulfatreat.

3.1.1.2 - Arranjo de Equipamento

A configuração do processo de dessulfurização é dado em duas etapas distintas:

- UTG de baixa pressão;
- UTG de alta pressão.

Na UTG de baixa pressão (5 atm) há uma redução ampla onde o teor de H_2S é reduzido de 35 para aproximadamente 4 ppm. Nesta etapa estão dispostos 10 vasos em paralelo. Já na UTG de alta pressão (70 atm), corresponde ao “acabamento”, onde o teor de H_2S é reduzido de cerca de 4 para um máximo de 0,3 ppm através de 6 vasos em paralelo.



Figura 12: Vasos de Baixa Pressão da Sulfatreat – UTG.

3.1.2 – Desidratação

O processo consiste da remoção de água em correntes de Gás Natural proveniente do processo de Dessulfurização, onde toda a umidade é retirada pelo processo de adsorção. O leito é composto de silicato de alumínio, onde este composto com grande área superficial possui características higroscópicas.

3.1.2.1 - Arranjo de Equipamento

O sistema de secagem é composto de três vasos no qual dois operam adsorvendo a água do Gás Natural a uma pressão de alimentação de $69,5 \text{ Kgf/cm}^2$ e a temperatura de 50°C , e o terceiro vaso atua na regeneração ou em stand by. Na entrada do gás natural a concentração de água é cerca de 1775 ppm.

Toda a água livre, existente no gás, é separada do processo e enviada para depurador de gás. Em cada um dos vasos há saída lateral, que estão presentes analisadores de umidade. Nesta análise é verificado o ponto de orvalho do gás natural após passar por todo o leito principal. O aumento do ponto de orvalho significa que a peneira molecular está saturando e deve iniciar a regeneração. Na operação de regeneração é usado o próprio gás natural seco, que ao sair das colunas de secagem passar em um soprador de gás, onde a

pressão é elevada de 69,5 Kgf/cm² para 72,0 Kgf/cm² e a temperatura de 50°C passa a 53,5°C. Logo depois o gás é aquecido por uso de óleo térmico até atingir 240°C, e então é enviado para colunas para regeneração do leito.

O gás usado na regeneração flui para o cooler. Este trocador visa condensar os vapores de água removidos pela corrente gasosa do leito da peneira molecular. Esta corrente de gás úmida, agora já condensada é separada e enviada para o vaso e a parte gasosa segue novamente para secagem junto com o gás de carga da peneira molecular.

3.2 - Estudo da Formação de Hidratos

3.2.1 - Água no Gás

Em princípio, todo gás produzido, associado ou não associado, está saturado com vapor de água, isto é, contém a máxima quantidade possível de água no estado vapor. Quantidades adicionais que tendem se vaporizar voltarão a condensar, exceto se houver alteração nas condições de pressão e/ou temperatura do gás.

O teor de água de saturação do gás é função de três parâmetros: pressão, temperatura e presença de contaminantes, ou gases ácidos, que tem a propriedade de elevar este teor. Quanto menor a pressão e maior a temperatura, maior a capacidade do gás de reter água no estado vapor.

Para fins práticos é comum utilizar-se diagramas para determinar o teor de água de saturação de um gás natural em função das condições de pressão e temperatura.

A água contida em uma corrente gasosa deve ser parcial ou totalmente removida com os seguintes objetivos:

- Manter a eficiência dos dutos de transporte, uma vez que a água condensa nas tubulações, causando redução na área de passagem com aumento da perda de carga e redução da vazão de gás;
- Evitar formação de meio ácido corrosivo, decorrente da presença de água livre em contato com gases ácidos, que podem estar presentes no gás;

- Impedir a formação de hidratos.

3.2.2 - Hidratos

Os hidratos são compostos cristalinos formados pela combinação física entre moléculas de água e certas moléculas de hidrocarbonetos presentes no gás natural.

Estes sólidos cristalinos promovem o bloqueio de linhas, válvulas e equipamentos. A composição do gás tem efeito fundamental na formação de hidratos. Metano, etano e gás sulfídrico são, por excelência, os componentes formadores de hidratos. Propano e butano formam hidratos instáveis e ao contrário das frações leves, tendem a inibir a formação de hidrato.

A temperatura de formação de hidrato a uma certa pressão é função da composição do gás e existem métodos relativamente precisos de determinação desta temperatura.



Figura 13: Bloco de hidrato retirado da extinta plataforma 36 – PETROBRAS.

A estrutura dos cristais de hidrato de gás natural apresentam-se basicamente de três formas, as quais são caracterizadas por raio-x e difração de nêutrons. As unidades cristalinas são compostas por três cavidades chamadas de “building blocks”. Estas cavidades contendo cada uma molécula de hidrato cedida da molécula de água (ponte de hidrogênio).

Sendo elas:

Estrutura dos cristais de hidrato podem ser chamadas de gaiolas, pois as moléculas pequenas de hidrocarboneto, geralmente o metano, aprisionam as moléculas de água.



Figura 14: Estrutura de hidrato 5^{12}

Uma estrutura mais complexa pode conter moléculas de hidrocarboneto maiores.



Figura 15: Estrutura de hidrato $5^{12}6^2$

Estrutura H, com cavidades cristalinas que podem conter iso-pentano, que é uma molécula relativamente grande.



Figura 16: Estrutura de hidrato $5^{12}6^4$

Quando o gás natural dissolve na água há evidencia conclusiva que moléculas de água se organizam entre si para maximizar as ligações de hidrogênio ao redor da molécula apolar. Os agrupamentos líquidos instáveis resultantes se assemelham às cavidades sólidas, em termos de número de coordenação. Forças entrópicas, ou de desorganização, causam instabilidade de agrupamentos líquidos para se associar num fenômeno chamando de “hydrofobic bond” (caminho inverso), que pode ser um começo do processo de cristalização de hidrato.

A figura 17 mostra o mecanismo de reação autocatalítica para formação de hidrato. A figura retrata o progresso das espécies moleculares desde a água (a), passando por espécies metaestáveis (b) e (c), a um núcleo estável (d) que pode crescer para espécies maiores. No início do processo (a), a água no estado líquido e o gás natural estão presentes no sistema e estas fases se interagem uma com a outra e formam grandes e pequenos agrupamentos (b), similar as estruturas representadas nas figuras 14, 15 e 16.

Em (b), as cadeias ou células chamadas de instáveis, possuem vida relativamente longa e instável. As cadeias ou podem dissipar ou crescer para células ou aglomerações de células (c), formando assim núcleos metaestáveis. Uma vez que estes núcleos metaestáveis atingem um tamanho subcrítico eles podem crescer ou diminuir em um processo aleatório. Os núcleos metaestáveis estão em quase-equilíbrio com as cadeias na fase líquida até que atinjam um raio crítico. Depois de atingirem o raio crítico (d) os cristais crescem rapidamente em um período às vezes chamados de crescimento rápido.

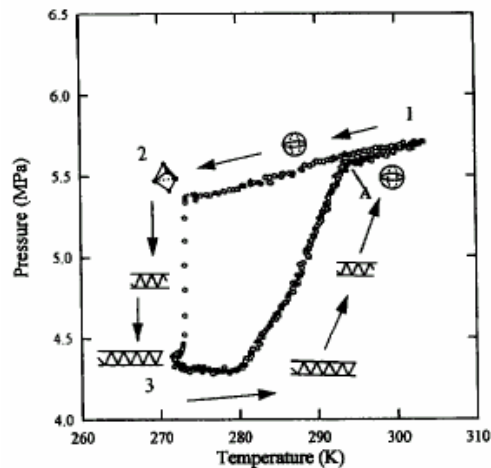


Figura 17: Mecanismo de reação autocatalítica para formação de hidrato.

Nesta hipótese de mecanismo de formação de hidrato, quando o sistema é aquecido, os cristais hidratados estáveis são dissociados. Uma vez que o ponto de dissociação é alcançado e ultrapassado ainda existe espécie microscópica do tipo instável na água com faixas de tamanho de celas múltiplas (c) a núcleos metaestáveis (b). Essas estruturas residuais estão apenas presentes em um certo nível de energia térmica acima do ponto de dissociação desde que a temperatura seja mantida abaixo do limite superior. A presença dessas espécies causam um decrescimento na nucleação primária (indução ou metaestabilidade) de um tempo sucessivo, e por conta dos “building blocks” de cristais a permanecem no estado líquido.

Entretanto, uma vez ultrapassado o limite superior de temperatura (cerca de 30°C) nenhuma estrutura residual permanece para promover a formação de hidratos.

Ela mostra dados (tomados em intervalos de 3 minutos) de um experimento tipicamente isocórico contendo gás e água. Partindo do ponto 1, o sistema é resfriado a uma taxa constante até alcançar o início de formação de hidrato, onde se observa uma queda dramática da pressão (2). A queda de pressão é causada pela concentração do gás na fase hidrato. Depois do ponto de início de formação do hidrato a temperatura do sistema permanece constante (2 e 3) até cessar a formação rápida do hidrato. O sistema é lentamente aquecido a uma taxa constante (3 e 1) para a dissociação dos hidratos. Em (A) a temperatura e a pressão termodinâmica de formação de hidrato quando nenhuma metaestabilidade está presente. Algumas estruturas residuais permanecem do lado direito do ponto A.

Entre os pontos (1 e 2) na figura 17, existe uma quantidade substancial de hidrato metaestável, enquanto as fases líquida e gasosa se organizam ordenadamente dentro de estruturas sólidas de hidrato. Assim existe uma metaestabilidade, ou inibição “natural”, que previne a formação de hidrato no ponto A. A essência da inibição cinética é a extensão do período metaestável antes da nucleação catastrófica, já que em série um cristal instabilizador entre as espécies (B e C) na figura 18. A intenção da inibição cinética é prolongada no período de crescimento catastrófico, além do tempo de residência nas linhas de gás.

O mecanismo hipotético pode ser relacionado com a pressão-temperatura ao fenômeno físico de formação e destruição de traços do hidrato, como mostra a figura 18.

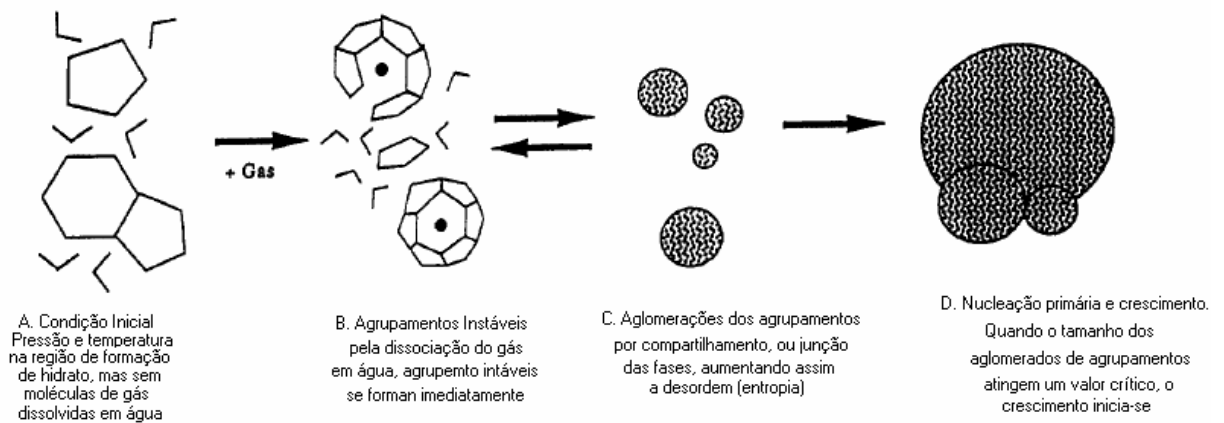


Figura 18: Esquema do mecanismo de formação de hidratos

3.3 - Metodologias aplicadas para medição de umidade de gás

Os instrumentos estudados para medir teores de umidade são:

- Equipamento “Shandler” baseado na Norma ASTM D-1142/95;
- Equipamento “Shaw automatic Dew Point Meter” baseado na Norma ASTM D-5454/93;
- Equipamento AMETK 5000 Moisture Analyser.

3.3.1 - Equipamento “Shandler” baseado na Norma ASTM D-1142/95

Este método cobre:

- A determinação do vapor de água contida em fluidos gasosos pela medida da temperatura do ponto de orvalho;
- Calculo para obter esta quantidade de água.

O princípio de determinação do teor de água de um gás pelo ponto de orvalho é que quanto maior a quantidade de água mais alta será a temperatura de condensação (saturação) do gás resfriado.

Como o Gás Natural, que contem hidrocarbonetos condensam facilmente junto com o líquido interferindo no ponto de orvalho da água. Quando isto ocorre, podemos melhorar nosso resultado de medição utilizando o equipamento da figura 19, que possui um acessório óptico que ilumina uniformemente um espelho do ponto de orvalho. Com este acessório é possível, em alguns casos, distinguir o ponto de condensação do vapor de água, hidrocarbonetos e glicoaminas tão bem quanto os pontos de congelamento. Entretanto, se o ponto de orvalho do hidrocarboneto condensável for mais alto do que o ponto de orvalho do vapor de água, quando estes hidrocarbonetos estiverem presentes em grandes quantidades, eles inundam o espelho e obscurecem o ponto de orvalho desejado. O equipamento básico para atender a norma ASTM D-1142/95 para medição do ponto de orvalho deve:

- Controlar o fluxo de gás na entrada e saída do equipamento para quando estiver ao menos a 3⁰F acima do ponto de orvalho do gás;

- Resfriar e controlar a razão de resfriamento de uma parte do equipamento com a qual o fluxo de gás esteja em contato, para uma temperatura suficiente que cause a condensação do vapor de água do gás;
- Observar a deposição de orvalho na parte fria do equipamento;
- Medir a temperatura da parte fria do equipamento na qual o orvalho é depositado;
- Medir a pressão do gás dentro do equipamento;
- Proteger a parte fria no qual o orvalho é depositado de outros gases;

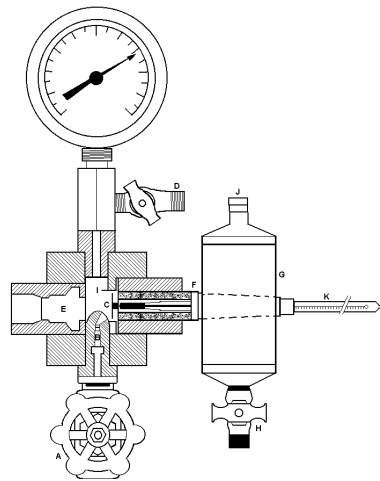


Figura 19: Aparato do equipamento Shandler .

3.3.2 - Equipamento “Shaw automatic Dew Point Meter”

Baseado na Norma ASTM D-5454/93 - Quantidade de Vapor de Água em Fluidos Gasosos usando Analisadores de Umidade Automáticos, é a metodologia utilizada para determinar o ponto de orvalho nas regulamentações técnicas para o Gás Natural e Gás Metano Veicular da Agencia Nacional do Petróleo (Portarias ANP 41/98 e 42/98). Este padrão cobre a determinação da quantidade de vapor de água em fluidos gasosos através de um analisador de umidade automático. Este analisador comumente usa células sensoras constituídas de pentóxido de fósforo, P_2O_5 , óxido de alumínio, Al_2O_3 , ou silicone.

O medidor automático Shaw, de fabricação inglesa, é um equipamento portátil designado para medição pontual ou de uso contínuo, com resposta direta da temperatura do ponto do orvalho em partes por milhão numa escala analógica do 12 cm.



Figura 20: Sensor de capacitância do Shaw.

O sensor de Capacitância do Shaw tem sido continuamente desenvolvido desde que foi inventado pelo Mr. J.L. Shaw por volta do 1940. É protegido por patente mundial sendo fabricado por um processo exclusivo automatizado do qual resulta em longa vida, rápida resposta alta acurácia e boa estabilidade. O sensor é fabricado a partir de um fio de alumínio de alta pureza, que é coberto com uma camada higroscópica e finalmente recoberto por um filme poroso do ouro.

As moléculas de vapor de água presentes nos arredores do sensor entram na camada dielétrica, devido aos seus extremamente pequenos tamanhos de poros, seus movimentos Brownianos são limitados, sua energia conseqüentemente é reduzida e eles condensam como água líquida. Devido à alta constante dielétrica da água (em torno de 80) comparada a outros vapores que devem estar presentes, o valor dielétrico do meio é alterado o qual é quantificado pelo analisador. Ocorre um equilíbrio dinâmico entre o vapor de água fora do sensor e a água condensada dentro dos poros. Este equilíbrio é mantido e o tempo de resposta do sensor geralmente é considerado rápido.

Moléculas maiores que as do vapor de água (uma das menores moléculas gasosas) não podem entrar nos poros, fazendo com que o sensor seja resistente a muitos contaminantes e pressões de vapor de água desprezíveis no gás. Mesmo moléculas como Hidrogênio que podem entrar nos poros, por possuírem uma constante dielétrica baixa e não condensarem não interforem na leitura. A umidade registrada após a peneira molecular pelo analisador de umidade Shaw do laboratório do GMR sempre indica um valor em torno do 3 ppm, muito acima dos 0,5 ppm que é a especificação para Unidade de Processamento II, logo está requerendo um estudo do comportamento e calibração cuidadosa.

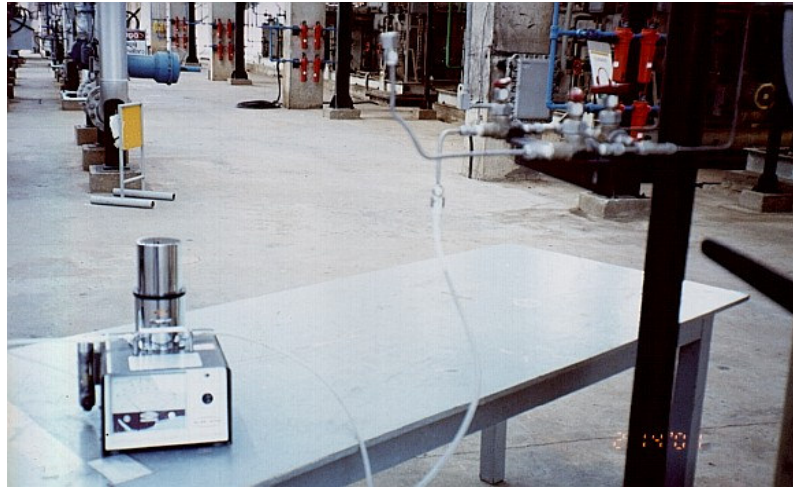


Figura 21: Equipamento Shaw instalado em linha na UTG.

3.3.3 - Equipamento “AMETEK 5000 Moisture Analyser”

O sistema analisador de umidade da AMETEK mede traços de concentração de umidade em gases tais como hidrogênio, gás natural, ar, oxigênio, dióxido de carbono e nitrogênio. A concentração de umidade na amostra do gás é quantificada em partes por milhão por volume (ppmv), em libras por milhão de pés cúbicos ou em temperatura do ponto de orvalho.

O analisador mede a frequência de oscilação de dois cristais de oscilação, o oscilador local, Y_1 ou LOC, com uma frequência constante f_1 e o oscilador de medição Y_2 , com uma frequência variável f_2 . O oscilador de medição contém um cristal que é encoberto por um fino filme de um material higroscópico e anexado na célula de medição. Quando a amostra ou gás de referencia flui através da célula, o cristal adsorve ou desorve a umidade, e por meio disso ocorre à mudança da frequência de oscilação natural do cristal de medição. A diferença entre a frequência de oscilação medida e a constante de referencia é determinada pela célula de frequência e proporcional a umidade do gás.

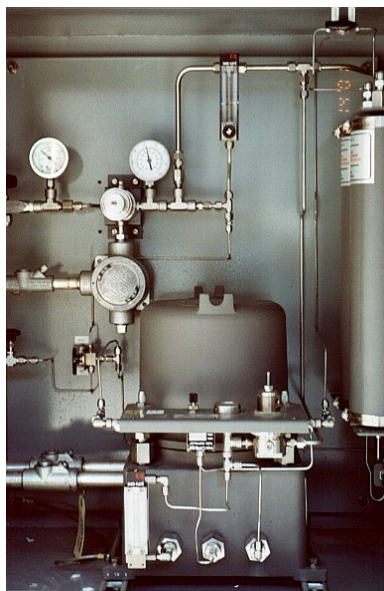


Figura 22: Equipamento AMETEK instalado em linha na UTG.

3.3 – Levantamento de dados para implantação de simulador HYSYS

Para acompanhar a demanda sempre crescente das indústrias de processo houve a necessidade de produção de softwares rigorosos, com isso surgiu o HYSYS, desenvolvido pela Hyprotech. O Simulador HYSYS permite realizar rigorosos estudos de caso e modelos dinâmicos para várias configurações de planta e com alto grau de complexidade. A filosofia do HYSYS esta baseada em ambiente de simulação verdadeiramente integrado.

Para a realização de uma simulação é necessário:

- Identificar os tipos de equipamentos utilizados no processo;
- Identificar os componentes das correntes de alimentação, saída e na presença recheio, identificar o tipo de recheio;
- Verificar a existência destes componentes no banco de dados;

No caso em particular da dessulfurização é necessário definir os seguintes itens:

- Composição das correntes de alimentação, saída e recheio;

- Parâmetros operacionais (pressão, temperatura, vazão);
- Dados cinéticos (ordem de reação, estequiometria da reação, constante de velocidade);
- Gerar componentes hipotéticos (no caso de não existir na biblioteca do simulador) necessitando das propriedades químicas e físicas do componente sólido.

Diante de todos os dados necessários podemos iniciar a simulação de acordo com a seguinte ordem:

- Criar um novo caso;
- Definir o modelo: Peng Robison;
- Definir as correntes e os componentes hipotéticos;
- Entrar com o campo da simulação;
- Colocar as correntes e equipamentos;
- Definir os dados dos equipamentos;
- Variar os parâmetros para obter os resultados da simulação.

Dados Obtidos:

TABELA 2. Corrente de alimentação de Gás Natural Processo Sulfatreat de Baixa Pressão.

Componente	Vazão (Kgmol/h)
Metano	2146,35
Etano	312,68
Propano	156,34
i-butano	33,82
Butano	52,95
i-pentano	15,52
Pentano	14,69
Hexano	8,59
Heptano	4,44
Octano	1,11
Nonano	0,28
N ₂	18,02
CO ₂	7,21

H ₂ O	13,76
H ₂ S	68,47
Total	2840,47

TABELA 3. Corrente de alimentação de Gás Natural Processo Sulfatreat de Alta Pressão.

Componente	Vazão (Kgmol/h)
Metano	5967,83
Etano	860,01
Propano	394,53
i-butano	84,21
Butano	124,75
i-pentano	32,75
Pentano	47,56
Hexano	37,43
Heptano	14,81
Octano	2,34
Nonano	0,78
N ₂	145,02
CO ₂	84,99
H ₂ O	13,06
H ₂ S	7,82
Total	7817,89

TABELA 4. Dados Operacionais dos Vasos de Sulfatreat.

<i>Baixa Pressão</i>	Corrente de alimentação	Corrente de saída
Temperatura	23°C	23°C
Pressão	5 Kgf/cm ²	4,5 Kgf/cm ²
Estado Físico	Vapor	Vapor

<i>Alta Pressão</i>	Corrente de alimentação	Corrente de saída
Temperatura	50°C	50°C
Pressão	70 Kgf/cm ²	69,5 Kgf/cm ²
Estado Físico	Vapor	Vapor

TABELA 5. Dimensão dos Vasos de Sulfatreat.

Volume	91,32 m ³
Área	9,29 m ²
Comprimento	9,20 m
Diâmetro	3,55 m

Dados necessários:

Operacionais:

- Variação de temperatura;
- Quantidade de calor liberada;
- Dimensões dos vasos (área, comprimento e volume);
- Perda de Carga;

Termodinâmicos:

- $\Delta H_f(25^\circ\text{C})$, $\Delta H_c(25^\circ\text{C})$ do catalisador;
- $\Delta H_f(25^\circ\text{C})$, $\Delta H_c(25^\circ\text{C})$ do produto sólido formado;

Reacionais:

- Reação química;
- Estequiometria;
- Ordem de reação;
- Constate de velocidade;

- Fator pré-exponencial de Arrhenius e fator de aumento;

Propriedades do Catalisador

- Peso Molecular;
- Densidade do catalisador;
- Diâmetro;
- Esfericidade;
- Área/volume.

Para a simulação da desidratação do Gás Natural, o simulador HYSYS não dispõe em sua biblioteca a operação de adsorção e por isso não foi possível realizar o estudo. Contudo o HYSYS tem uma ferramenta em que pode ser adicionada a modelagem para uma nova operação.

4.1 - Conclusão

O estágio desenvolvido contribuiu para o aprofundamento dos conhecimentos de engenharia de processos, especialmente aos ligados ao setor de tratamento e processamento de Gás Natural. A exposição da realidade de uma planta petroquímica em toda sua complexidade vem a consolidar conhecimento adquiridos durante a vida acadêmica de forma a integralizar sua visão e seu papel como engenheiro químico.

Outro ponto importante observado é o fato de que, apesar da PETROBRAS ser uma empresa que conquistou grandes avanços tecnológicos na consolidação da imagem do CENPES – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello, grande parte de sua tecnologia, ainda é estrangeira. Daí a grande dificuldade de se resolver problemas atrelados a estas.

Com isso podemos propor o estudo cinético da Sulfatreat, a fim de determinar os parâmetros desconhecidos e a modelagem do sistema de adsorção de água, para em seguida realizar simulação em ambiente HYSYS.

5. Bibliografia

CAVALCANTI NETO, A. Q., *Análise do Processo de Adsorção de Água na Unidade de Tratamento de Gás Natural (UPGN/GUAMARÉ/PETROBRAS)*. Seminário de dissertação de Mestrado. 2000.

LEDERHOS, J. P. et. all. *Effective Kinetic Inhibitors For Natural Gas Hydrates*, Colorado School of Mines Chemical Engineering Science, Vol 51, No 8, pp. 1221-1229, 1996.

LEVENSPIEL, O., *Engenharia das Reações Químicas – Cálculo de Reatores*. São Paulo, SP, 1980.

MEDEIROS, G. G., *Fundamentos do Gás Natural*. CTGás – Especialização em tecnologia do Gás. 1ª edição. 1999.

PAIVA, J.W., *Condicionamento e Processamento de Gás Natural*, Apostila do Curso de Especialização *latu sensu* em Tecnologia do Gás Natural, CTGÁS-UNP, 2000.

ASTM D-5454/93, Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels Using Electronic Moisture Analysers.

ASTM D-4178/82 (Reapproved 1999), Standard Practice for Calibrating Moisture Analyzers.

ASTM D-1142/95, Standard Test Method for Water Vapor Content of Gaseous Fuels by Measurement of Dew-Point temperature.