

# *Monografia de Graduação*

**Equilíbrio de fases de sistemas com frações pesadas de petróleo e gás**

**Gerson Pinheiro de Lima**

**Natal, fevereiro de 2007**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - ANP, que através da comissão gestora PRH14 contribuiu financeiramente para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR .....	6
2.1.1. COEFICIENTE DE ATIVIDADE .....	7
2.2. ADEQUAÇÃO DO ÍNDICE DE METANO DO GÁS UTILIZADO EM MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO .....	8
2.2.1. COMPOSTOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA PRODUZIDA.....	8
2.3. PREDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO .....	14
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>15</b>
3.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁLCOOL METÍLICO + ACETATO DE ETILA .....	15
3.2. DENSIDADE E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA COM EBULIÔMETRO DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR.....	16
3.2.1. APARATO.....	16
3.2.2. REAGENTES .....	17
3.2.3. PROCEDIMENTOS .....	17
PARA A OBTENÇÃO DAS TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO DA CURVA DE DESTILAÇÃO DA GASOLINA SEM ADITIVOS AGUARDAVA-SE QUE O SISTEMA ATINGISSE O ESTADO DE EQUILÍBRIO NA PRESSÃO CONSTANTE DE 760 MMHG.....	18
3.3. ADEQUAÇÃO DO ÍNDICE DE METANO DO GÁS UTILIZADO EM MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO .....	18
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>19</b>
4.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁLCOOL METÍLICO + ACETATO DE ETILA .....	19
4.2. DENSIDADE E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA COM EBULIÔMETRO DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR.....	24
4.2.1. MEDIDAS DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA A GASOLINA.....	24
4.3. ADEQUAÇÃO DO ÍNDICE DE METANO DO GÁS UTILIZADO EM MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO .....	26
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>27</b>

# 1. INTRODUÇÃO

O Brasil vem produzindo crescentemente petróleos pesados, cujo processamento e caracterização se apresentam como um grande desafio tecnológico para o parque de refino atual e para as instituições de pesquisa que desenvolvem projetos sobre esse tema, devido ao fato do petróleo ser uma mistura complexa desde metano até substâncias de alto peso molecular, com características de frações pesadas, tipicamente representáveis por compostos parafínicos, aromáticos e poli-aromáticos de cadeia longa.

Com o aumento da demanda energética experimentada pela nossa civilização, se faz necessário a separação e caracterização desse petróleo pesado para otimização da queima desse combustível em motores de combustão interna.

Grande parte dos processos de separação baseiam-se no fato de que diferentes fases possuem diferentes composições no equilíbrio. Como exemplo, pode-se citar as fases líquidas e vapor na destilação e as fases líquidas imiscíveis na extração líquido-líquido.

No estudo dos processos de separação, a termodinâmica tem uma grande importância, porque fornece as ferramentas para relacionar e representar as propriedades dos componentes puros e misturas.

Hoje em dia, com o advento dos computadores, tornou-se ainda mais fácil o uso de modelos e também de bancos de dados termodinâmicos para dar assistência ao engenheiro químico. Neste trabalho, é dada ênfase ao uso e geração de programas de computador para representar as propriedades termodinâmicas de equilíbrio de sistemas de interesse industrial.

Os objetivos deste trabalho são a análise e caracterização de óleos pesados, derivados do petróleo e misturas sintéticas, com métodos desenvolvidos e aplicados no laboratório. Particularmente, uma importante contribuição para estes estudos é o desenvolvimento e construção de um ebuliômetro de recirculação da fase vapor para altas temperaturas e pressões e a construção de um sistema para separação das frações pesadas de petróleo e gás natural.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR.

As equações de equilíbrio líquido-vapor para um sistema fechado à temperatura (T) e pressão (P) constantes, contendo C componentes, são dadas pela igualdade das pressões, das temperaturas e dos potenciais químicos para todos os componentes em ambas as fases:

- $P^V = P^L$             equilíbrio mecânico
- $T^V = T^L$             equilíbrio térmico
- $\mu^V = \mu^L$             equilíbrio termodinâmico

Porém, os potenciais químicos não são variáveis mensuráveis e de difícil manipulação matemática. É preferível expressar o equilíbrio termodinâmico em função das fugacidades:

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, \dots, C$$

As fugacidades podem ser expressas através de coeficientes de fugacidade ( $f$ ), preferentemente para a fase vapor, ou de coeficientes de atividade ( $g$ ), mais usados para a fase líquida. Então, numa abordagem gama-phi, a equação de isofugacidade pode ser escrita como:

$$y_i \hat{\phi}_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

Onde  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor,  $\hat{\phi}_i^V$  é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente  $i$ ,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $P_i^{sat}$  é a pressão de vapor do componente  $i$  puro,  $\phi_i^{sat}$  é o coeficiente de fugacidade do vapor do componente  $i$  puro,  $V_i^L$  é o volume do líquido saturado do componente  $i$  puro, e  $R$  é a constante universal dos gases.

O termo exponencial é conhecido como correção de Poynting, e expressa os desvios da fase líquida devidas ao efeito da pressão. Se a pressão de trabalho é baixa ou próxima da pressão de vapor, este termo é usualmente desprezado.

Para o estudo de processos de separação (como a destilação, por exemplo), fica evidente que os dados de pressão de vapor de componente puro são tão importantes quanto os de misturas binárias de equilíbrio líquido vapor. É fundamental contar com dados de boa qualidade para uma adequada representação das condições do equilíbrio, o que pode resultar numa substancial economia de energia e gastos com equipamentos. Para se ter uma idéia, 40-50% dos gastos de uma planta química se referem a equipamentos de separação, e 70% dos custos de energia são empregados nestes processos; desta energia gasta, 95% vão para operações de destilação.

### 2.1.1. Coeficiente de atividade

A prática usualmente empregada para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida, faz uso de modelos derivados de expressões dadas para a energia livre de Gibbs excedente, que relacionam-se com a composição e temperatura através da expressão:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Modelos para a energia livre de Gibbs excedente podem ser encontrados na literatura (Reid et al, 1988). Muitos deles são empíricos, alguns possuindo certo embasamento teórico.

A uma dada temperatura, a energia livre de Gibbs excedente de uma mistura depende da composição e, em menor grau, da pressão do sistema. À baixas e médias pressões é aceitável desprezar a dependência da energia de Gibbs em relação a pressão, já que o efeito é suficientemente pequeno. Dessa forma, os modelos adotados para a representação do coeficiente de atividade da fase líquida, também ficam como função da temperatura e composição. Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre as moléculas, expressa na forma de parâmetros de interação binários. Alguns modelos para coeficiente de atividade são Wilson, UNIQUAC e NRTL. Suas expressões foram retiradas de Gmehling (1977) e são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Modelos de coeficientes de atividade da fase líquida

Modelo	Parâmetros	$\ln \gamma_i =$
Wilson	$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}\right]$ $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$	$- \ln\left(\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^m \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}$ $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ $G_{ii} = G_{jj} = 1$	$\frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{G_{ij} x_j} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{jl} x_l} \right)$
UNIQUAC	$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right)$ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$	$\ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$ $\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ $\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right]$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10$

Sendo,

1)  $V_{iL} \equiv$  volume molar do componente  $i$  líquido

$\lambda_{ij} \equiv$  energia de interação entre os componentes  $i$  e  $j$ ;  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$

2)  $g_{ij} \equiv$  parâmetro de interação entre os componentes  $i$  e  $j$ ;  $g_{ij} = g_{ji}$

$\alpha_{ij} \equiv$  parâmetro não randômico;  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

## 2.2. ADEQUAÇÃO DO ÍNDICE DE METANO DO GÁS UTILIZADO EM MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO

O aumento da demanda de energia experimentada pela nossa civilização e a grande dificuldade logística na distribuição de produtos para compor a matriz energética, em especial o Gás Natural, em função das peculiares características físico-químicas que possui proporcionaram questionamentos a respeito de quão pode ser ou não comercial uma reserva em função de sua localização frente a centros consumidores.

O gás natural é um composto de hidrocarbonetos voláteis que possui ponto de orvalho ligeiramente superior à temperatura ambiente, e pode ser encontrado associado ou não ao petróleo. Suas características conferem uma queima com baixas emissões quando comparada ao óleo combustível e a maioria dos derivados líquidos do petróleo, sendo por isto tão importante na composição da matriz energética de qualquer nação.

### 2.2.1. Compostos dissolvidos na água produzida

#### 2.2.1.1. Compostos do Gás Natural

O gás natural é composto basicamente por hidrocarbonetos numa faixa de 1 a 12 átomos de carbono, sendo ainda composto por compostos inorgânicos e sulfurosos.

#### 2.2.1.2. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no gás natural podem ser de natureza parafínica e aromática, possuindo estes últimos uma concentração muito baixa. O processo de separação de fases limita a cadeia carbônica ao C12, faixa limítrofe para a identificação de HC no gás natural. Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftaleno, são relativamente raros, conferindo características semi-tóxicas ao gás natural.

#### 2.2.1.3. Oligoelementos – Compostos sulfurosos

Além dos hidrocarbonetos presentes no gás natural, uma grande variedade de compostos orgânicos com oligoelementos é encontrada no processo de formação. Os oligoelementos presentes no gás natural são geralmente enxofre, que formam compostos chamados mercaptanas, tióis, sulfetos e dissulfetos, que em conjunto com o H<sub>2</sub>S inorgânico irão constituir o odor característico deste insumo produzido na indústria do petróleo.

#### 2.2.1.4. Compostos inorgânicos

Além dos hidrocarbonetos e compostos sulfurosos presentes no gás natural, existem ainda uma diversidade de compostos inorgânicos entre os quais os gases O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub> e metais como o mercúrio. Há ainda a água, presente em equilíbrio em saturações que variam de alguns kg/m<sup>3</sup> até a saturação total na pressão e temperatura de reservatório.

### 2.2.2. Gás natural e Ciclo Otto

#### 2.2.2.1. Motores a Combustão Interna

##### 2.2.2.1.1. O Ciclo Otto

O ciclo Otto caracteriza-se por um processo de combustão interna a partir de um centelhamento seguido de queima uniforme a qual provoca uma detonação desejada que move o pistão em sentido oposto.

Através de mecanismos próprios, este esforço gerado pela combustão controlada, é transformado em energia mecânica que será utilizada para acionamento direto ou ainda conversão em energia elétrica.

O ciclo Otto ideal baseia-se nas seguintes fases:

Fase 1 – Processo de compressão isoentrópica - (deslocamento do cilindro até a posição de queima)

Fase 2 – Processo de transferência de calor para o “fluido” a volume constante (Ignição)

Fase 3 – Processo de expansão isoentrópica – (liberação da energia de explosão).

Fase 4 – Processo de rejeição do calor do “fluido”. (escapamento)

##### 2.2.2.1.2. Gás comparado aos demais combustíveis

O gás natural por possuir grande quantidade de metano é um combustível que se caracteriza por uma melhor queima e conseqüentemente um melhor aproveitamento energético, a relação H/C é maior e desta forma possui maior potencial energético também.

Os motores apresentam um melhor desempenho em termos de rendimento e, a princípio, uma menor quantidade de depósitos na câmara de combustão.

Em termos de logística ressaltamos a não necessidade de armazenamento e a possibilidade de alimentação direta devido existir uma pressão adequada ao uso.

### 2.2.3. Os Equipamentos Existentes

Os motores instalados na UN-RNCE pertencem basicamente a dois fabricantes Caterpillar e Waukesha, sendo utilizados ainda o monocilindro Kubota – projeto piloto – e MWM. Estes equipamentos desempenham basicamente duas funções: acionamento direto de bombas e compressores ou ainda geração de energia elétrica. Se no trabalho de acionamento direto a parte crítica é a potência disponível para transmissão ao equipamento na moto-geração o aspecto crítico é a modulação que deve ser constante. Em ambos os casos a qualidade do combustível é algo fundamental e que interfere diretamente no desempenho dos equipamentos.

#### 2.2.3.1. A presença de contaminantes

O gás natural possui em sua composição além dos hidrocarbonetos, vários contaminantes, entre os quais a água, compostos sulfurados – em especial o Gás Sulfídrico, Dióxido de Carbono e partículas dispersas.

Em termos de ineficiência de combustão temos a água como um dos principais fatores negativos, embora seja admissível sua presença em equilíbrio sendo indesejável na forma dispersa ou livre.

O gás sulfídrico contribui com produtos de corrosão nas próprias linhas e ainda com corrosão acentuada de componentes baseados em ligas de cobre, devendo sua presença ser limitada ao mínimo possível.

Para reduzir a presença de água e de sólidos dispersos (produtos de corrosão) é necessária a instalação de filtros e vasos depuradores precedidos ou não por sistemas de resfriamento. No caso do gás sulfídrico, uma alternativa viável é a possibilidade de diluição do gás com outra corrente que possua gás com teor inferior ou, em último caso, tratamento para redução deste contaminante.

#### 2.2.3.2. A influência das variáveis temperatura e pressão

A pressão de alimentação dos cilindros é bastante reduzida estando próxima à atmosférica, entretanto devem ser observados cuidados na fonte de gás, de forma que o mesmo possua uma pressão mínima, adequada ao escoamento.

Por outro lado se esta pressão for muito alta, deve ser previsto um sistema de redução e controle da pressão, tomando-se cuidados relativos à redução drástica de temperatura – Efeito Joule-Thompson – observar limites de temperatura do material da tubulação, e também problemas de condensação – retrógrada ou por redução de temperatura.

A temperatura está normalmente associada ao processo, e muda em função de reduções de pressão ou tende a se estabilizar em função da troca geotérmica – tubos enterrados, ou troca por radiação/convecção no caso de tubulações aéreas.

#### 2.2.3.3. A influência da composição do gás

A composição do gás está associada diretamente à qualidade da detonação e sua principal característica refere-se ao Índice de Metano. Cada fabricante possui uma sistemática própria de cálculo deste índice que está regulamentado pela ISO 6976. De uma forma geral os componentes interferem conforme fatores expressos na tabela 2.2.3.3.1, e o Índice de Metano pode ser calculado numa associação das seguintes equações:

$$MON = FC1 * \%C1 + FC2 * \%C2 + FC3 * \%C3 + FC4s * \%C4s + FCO2 * \%CO2 + FN2 * \%N2 \quad (1)$$

$$MON = -406,14 + (508,04 * F\_H/C) - [173,55 * (F\_H/C)^2] + [20,17 * (F\_H/C)^3] \quad (2)$$

MON é o Índice de Octano, onde FCn são os fatores descritos na tabela 2.2.3.3.1, X é a fração molar de cada componente e F\_H/C é a relação atômica hidrogênio-carbono presentes na mistura.

Para o cálculo do Índice de Metano, MN, é utilizada a correlação abaixo:

$$MN = 1,445 * MON - 103,42 \quad (3)$$

Tabela 2.2.3.3.1-Fatores para cálculo do MON e do MN

<b>Componentes</b>	<b>GRI INDEX factor</b>
Nitrogênio	26,994
Gás Carbônico	181,233
Metano	137,780
Etano	29,948
Propano	-18,193
Butanos e superiores	-167,062

## 2.2.4. Principais Problemas Encontrados

### 2.2.4.1. Problemas relativos ao Ciclo Otto

O principal problema relativo ao Ciclo Otto é a detonação fora de tempo. Ela caracteriza-se por um descompasso entre o ponto físico (curso do pistão) ideal para a combustão e o início da combustão após o centelhamento. Isto se deve principalmente as características do combustível no que tange as características antidetonantes (Índices de Octano e de Metano). No caso de combustíveis líquidos temos o Iso-Octano como referência, já no caso do gás natural, o elemento chave é o Metano. Desta forma vale dizer que quanto maior o teor de Metano tanto melhor, pois o desempenho em termos de potência transmitida será mais efetivo, entretanto existem componentes que contribuem de forma negativa e neste caso é necessário proceder ao cálculo global, para avaliação do combustível. Cada fabricante possui uma sistemática própria para o cálculo de índices que em última análise refletem a “preferência” por maiores teores de Metano e conseqüente minimização de componentes pesados.

### 2.2.4.2. Problemas mecânicos

Os principais problemas mecânicos observados em motores advêm da existência de líquido arrastado pelo gás a ser consumido, podem ocorrer danos no sistema de combustão e na parte motriz por transferência de reação.

Problemas de sólidos em suspensão também podem causar problemas de combustão e danos nos cilindros.

### 2.2.4.3. Corrosão

Trata-se de um ponto que somente ganha significância quando o teor de gás sulfídrico e/ou gás carbônico são muito altos, e desta forma requerem tratamentos específicos.

## 2.2.5. Processos de Adequação do Gás

### 2.2.5.1. Sistemas baseados em resfriamento

São os sistemas mais simples, e baseiam-se na retirada de componentes mais pesados por condensação. Estes sistemas não apresentam uma eficiência muito grande e seu principal problema é o gasto de energia envolvido no processo.

O sistema de Tratamento do Gás para consumo em motores Ciclo Otto baseado em resfriamento, é composto basicamente por quatro equipamentos:

- compressor de gás
- válvula expansora (ou sistema expansor)
- vasos separadores
- trocadores de calor

Podem ser concebidos em um ou mais estágios e a arquitetura básica pressupõe um número ideal de 2 estágios.

O sistema pode ainda ser de circulação total ou circulação parcial. Na circulação total, o gás é admitido uma única vez no primeiro estágio e permeia todo o sistema obtendo-se ao fim um gás tratado suprimido dos condensáveis que ficaram no caminho. O gás via de regra sai a temperaturas muito baixas, o que pode ser um problema para o motor que será acionado.

Quando a vazão a ser consumida é insuficiente para gerar quedas de temperaturas que possibilitem a eliminação dos pesados, passa-se para uma circulação parcial. Neste caso um dos estágios é resfriado mediante gás adicional que possui ciclo próprio e que retorna para o sistema de compressão após a troca térmica ou é utilizado para outros fins onde não haja criticidade na especificação.

Um dos elementos que podem ser eliminados é o compressor, entretanto para isto é necessário que haja uma fonte de gás com pressão suficiente para promover o resfriamento necessário à retirada dos componentes indesejados.

No caso mais específico podemos ter sistemas produtores de alta pressão que suprirão o sistema com uma circulação total ou parcial, ou gás a partir de sistemas de suprimento comercial, embora nestes casos o gás normalmente seja tratado e não necessite da remoção daqueles componentes.

Devido às baixas temperaturas verificadas neste sistema, não raro é atingido o ponto de hidrato, sendo necessário um sistema de injeção de metanol capaz de inibir este problema. Isto ocorre sempre que o gás não passa por uma prévia remoção de água. Em pólos produtores onde existe um tratamento prévio, o uso do metanol poderá ser dispensável em função da baixa concentração de água no gás.

#### 2.2.5.2. Sistemas baseados em transferência da massa

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

Os principais equipamentos deste sistema são:

- compressor (no caso de pressões de coleta muito baixas)
- torre de absorção
- bomba para recirculação de óleo
- vasos separadores
- trocadores de calor

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

#### 2.2.6. Projetando um Sistema

##### 2.2.6.1. Quais os principais pontos a serem verificados

Para a construção de um sistema de tratamento de gás os principais pontos a serem verificados são os seguintes:

- pressão disponível para expansão
- possibilidade de recuperação de energia mediante dispositivo expensor
- vazão de gás consumida pelo motor
- composição do gás
- distância entre o ponto de tratamento e o ponto de consumo
- utilização do combustível tratado para terceiros

#### 2.2.6.2.A seleção do sistema de tratamento

O tipo de Sistema de Tratamento de Gás deverá ser projetado basicamente em função da composição original do gás natural e da composição desejada ao fim do tratamento. Os demais aspectos irão definir as dimensões do sistema, bem como a utilização de todos os componentes do sistema ou ainda na especificação de materiais especiais, em função da pressão de operação e temperaturas mínimas. Via de regra estes sistemas operam em classe 1500 # e atingem temperaturas mínimas de até -30 °C.

#### 2.2.6.3.Outros aspectos

Devido presença de contaminantes, em especial Gás Sulfídrico, a perfeita quantificação deste compostos irá determinar a necessidade ou não de tratamento do gás ou ainda uma maior rigidez nos critérios de especificação de sobre espessuras bem como material. Um caso especial é a presença de mercúrio que impede a utilização de trocadores de calor e outros componentes construídos em alumínio.

#### 2.2.7. Modificações em Instalações já Existentes

##### 2.2.7.1.Quais os principais pontos a serem verificados

O sistema de tratamento é perfeitamente adaptável a qualquer instalação quando falamos do processo em si, e a principal dificuldade reside no “layout” existente que pode inviabilizar um equipamento chamado “de prateleira”.

Possíveis adaptações nos projetos originais dos fabricantes encarecem a aquisição destes sistemas.

Devido à simplicidade dos processos envolvidos, que são baseados em operações unitárias, o projeto pode ser concebido internamente até a fase de construção e montagem, o que torna o projeto perfeitamente adaptável às necessidades de curtos espaços, caso mais específico de plataformas marítimas.

Uma alternativa que passa ao largo de implantar o sistema de tratamento de gás é a mudança da potência do motor, ampliando-se a folga de potência, entretanto isto é uma alternativa que envolve custos adicionais além de problemas de adaptação ao “layout” existente. Outro aspecto negativo é a redução da eficiência do conjunto em termos energéticos.

#### 2.2.8. Aspectos Operacionais Verificados

Ao longo destes vários anos de operação com motores a combustão interna que utilizam gás combustível, verificamos que o ponto mais importante é a qualidade intrínseca do gás. Observamos isto em duas de nossas unidades, onde o desempenho dos equipamentos é bastante afetado, ainda que sejam utilizados sistemas de correção automática para o acerto do ponto de ignição. Existe um nível mínimo onde ainda é possível operar de forma que os problemas de detonação não interferem na potência disponível e, por conseguinte no aumento da frequência de falhas por este motivo.

Verificamos que fatores inferiores a 75 de acordo com o fabricante A interferem de forma contundente no “REQUIRED TIMING” e desta forma o tratamento deve propiciar uma composição final com teor de metano superior a 80 % em base molar.

### 2.3. PREDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

Baseado na composição de misturas de hidrocarboneto definidas, um método preciso, generalizado é proposto para prever a composição de parafinas, naftenos, e aromáticos nas frações leves e pesadas do petróleo.

Viscosidade, gravidade específica, e índice de refração da fração desejada são usados como parâmetros de entrada.

Na predição de propriedades físicas e termodinâmicas de frações de petróleo é importante determinar a proporção de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, e aromáticos presente na fração (Huang e Daubert, 1974; Riazi, 1979). Como a composição das frações de petróleo não são experimentalmente determinada, o desenvolvimento de um método seguro para estimar a análise do tipo molecular é bastante necessária.

Foram desenvolvidos muitos métodos para prever a porcentagem de parafinas, naftenos, e aromáticos em uma fração de petróleo livre de olefinas. Os procedimentos mais comuns é o método de n-d-M e o método de refração – densidade. O método de n-d-M de Van Nes e Van Westen (1951) para calcular a porcentagem de carbono como estrutura aromática, naftênica, ou parafínica com valores medidos de densidade, índice de refração, conteúdo de enxofre, e peso molecular é um conjunto de equações empíricas a 20 ou a 70 °C.

O método de refração – densidade de Kurtz et al. (1958) é uma relação gráfica triangular entre porcentagem de carbono como aromático, naftênico, ou parafínico; refração ( $R_i$ ); e densidade. Este método requer que a porcentagem aromática deve ser conhecida.

Se a fração molar de parafinas, naftenos, e aromáticos para uma fração de petróleo livre de olefinas está definido como  $x_p$ ,  $x_n$ , e  $x_a$ , respectivamente, três expressões para predição destes três desconhecidos pode ser desenvolvido. Isto requer um jogo de três equações independentes relacionando  $x_p$ ,  $x_n$ , e  $x_a$ , e alguns outros parâmetros conhecidos. A primeira equação é a de balanço molar.

$$x_p + x_n + x_a = 1$$

Assim, é preciso de mais duas equações. No desenvolvimento destas equações é necessário que propriedades de frações de petróleo sejam relacionadas às propriedades de cada grupo homólogo de hidrocarboneto por uma regra de mistura, a mais simples é a regra de Kay. Então, pelo menos dois parâmetros é preciso para desenvolver as duas equações.

$$R_i = n - \frac{d}{2}$$

$$VGC = \frac{S - 0.24 - 0.022 \log (V_2 - 35.5)}{0.755}$$

$$VGC = \frac{10S - 1.0752 \log (V_1 - 38)}{10 - \log (V_1 - 38)}$$

Onde  $R_i$  é refração, VGC é a constante de viscosidade gravitacional e  $V_1$  e  $V_2$  são as viscosidades Saybolt Universal a 100 e a 200 °F, respectivamente.

Depois de usar a regra de Kay juntamente com as relações acima descritas o resultado final são as três equações a seguir:

$$x_p = - 9.00 + 12.53R_i - 4.228VGC$$

$$x_n = 18.66 - 19.90R_i + 2.973VGC$$

$$x_a = - 8.66 + 7.37R_i + 1.255VGC$$

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁLCOOL METÍLICO + ACETATO DE ETILA

A importância de se medir dados de equilíbrio líquido-vapor e densidades confiáveis é essencial para a elaboração de diagramas de fases dos sistemas envolvidos, fornecendo não só as informações primárias ao engenheiro para o projeto e operação de unidades de separação, mas também para desenvolver novos métodos de correlação e predição, testar as teorias de misturas e aplicações em simuladores de processo. Foram feitos experimentos no ebuliômetro Fischer, para determinar os dados de equilíbrio para o sistema Metanol (1) Acetato de Etila (2), realizados a pressão de 70 kPa.

O dispositivo usado na obtenção destes dados de ELV é um ebuliômetro de Fischer apresentado na Figura 1. Trata-se de uma célula dinâmica, onde as fases líquida e vapor condensado são circuladas. Os dados de equilíbrio obtidos são completos, i.e., P, T e composições molares das fases líquida e vapor (PT<sub>xy</sub>).

##### 3.1.1. Equipamento e procedimentos

As medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas em um sistema Fischer, composto de (um ebuliômetro Fischer modelo 602, controlador digital Fischer System 101, bomba de vácuo Edwards E2M1, controlador de pressão modelo Edwards 600 Barocel e Banho termostático TE-184), que possibilita a circulação e coleta das fases líquidas e vapor para análise. As temperaturas de equilíbrio foram medidas através termômetro PT-100 com resolução de 0,1 °C (Fischer, 1997). A calibração do sensor de pressão foi feita com barômetro de mercúrio no local (Hála et al., 1967). O ebuliômetro “Fischer” apresentado na Figura 2.1.1.1., tem como princípio básico a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio. A mistura líquida é colocada no frasco de mistura (1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor desprendido, juntamente com gotículas que são carregadas da fase líquida, sobem através do tubo (3), denominado de “bomba Cottrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (4) que registra a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura (1).

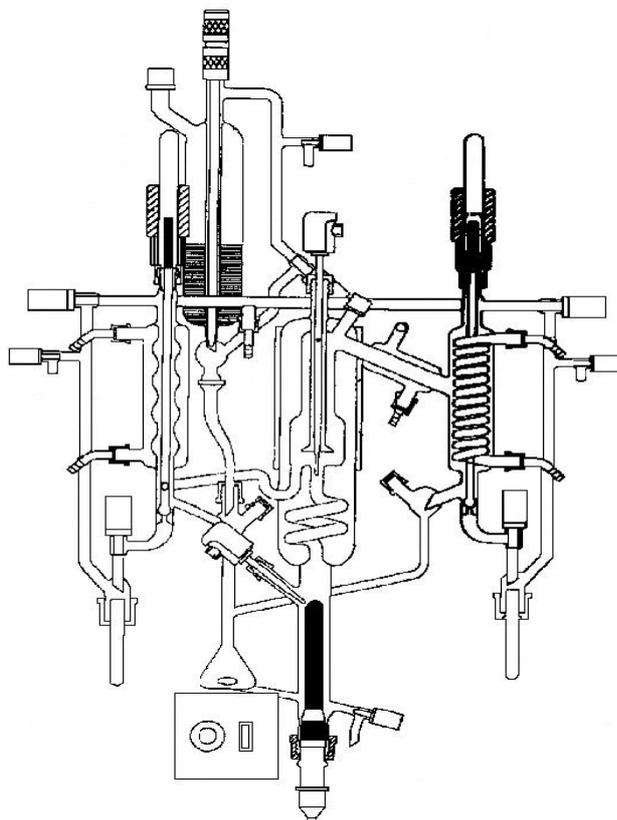


Figura 3.1.1.1. Ebulliômetro “Fischer”, modelo 602

### 3.2. DENSIDADE E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA COM EBULIÔMETRO DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR

#### 3.2.1. Aparato

A Figura 1 apresenta um esquema geral do equipamento para a obtenção dos dados de ELV, usando o método proposto da recirculação da fase vapor. É basicamente constituído de uma célula de circulação com dispositivos de medição da temperatura e pressão, e dispositivos auxiliares tais como manifold, traps, bomba de vácuo, agitador magnético, regulador de voltagem e fita de aquecimento. Além disso, o método dinâmico também é analítico e requer a utilização de instrumentos de análise tais como densímetro, refratômetro e cromatógrafo.

Este dispositivo é adequado para a caracterização de misturas via curvas de destilação, pela facilidade de amostragem do destilado e utilizado para o fracionamento de uma amostra de gasolina bruta. Os resultados são similares aos dados obtidos em destiladores padrão.

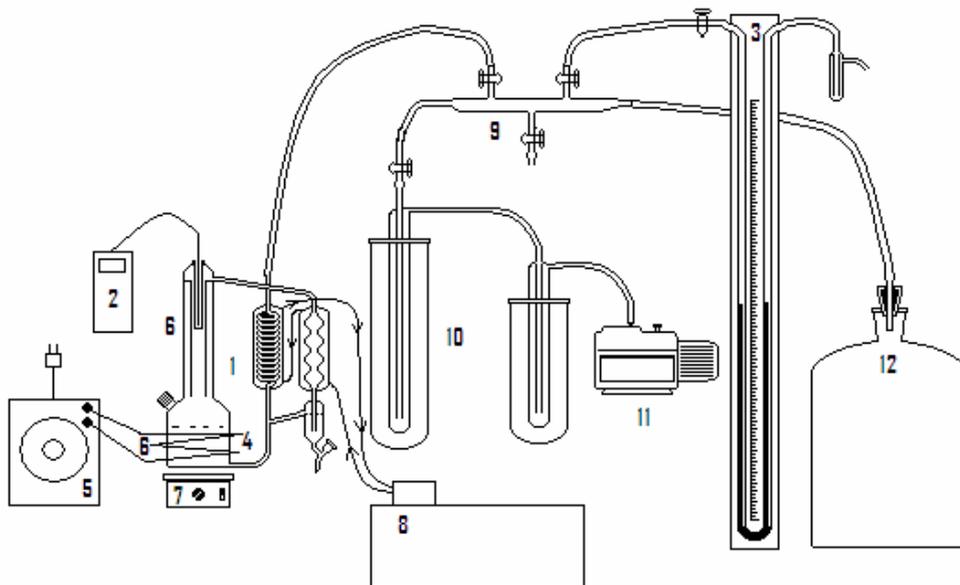


Figura 1. Dispositivos do equilíbrio líquido-vapor: (1) célula de Othmer modificada; (2) Termômetro digital PT-100 ( $\pm 0,1$  K); (3) manômetro de mercúrio tipo tubo em U ( $\pm 0,07$  kPa); (4) fita de aquecimento externo (200 W); (5) regulador de tensão ou variac (0-220 V); (6) gargalo do ebulliômetro com poço para termômetro; (7) agitador magnético; (8) Banho termostático ( $\pm 0,1$  K) para refrigeração dos condensadores ( $\sim 276$  K); (9) manifold; (10) traps; (11) bomba para vácuo (12) tanque pulmão (20 L).

### 3.2.2. Reagentes

Os dados apresentados na tabela 1 indicam os reagentes utilizados nas análises com sua respectiva densidade e origem.

Tabela 3.2.2.1. Substância, fornecedores, densidades e purezas para das substâncias em estudo.

Substância	Fornecedor	Densidade a 25,0°C (g/mL)
Gasolina s/ aditivos	Refinaria	0,79910

### 3.2.3. Procedimentos

O dispositivo composto de manifold, traps, tanque pulmão (20 L) e uma bomba de vácuo é usado para estabelecer a pressão constante no sistema. No ebulliômetro Othmer modificado coloca-se água bidestilada para a calibração do termômetro que foi utilizado nas medidas das temperaturas de ELV dos sistemas estudados. Um agitador magnético Fisatom (100x100 mm, Mod. 752 A, Pot. 650 W<sub>máx</sub>, 230) foi usado no refeedor do ebulliômetro para misturar a fase líquida e a fase vapor condensada retornada do amostrador, que foi mantida aproximadamente uma gota por segundo. O monitoramento visual da ebulição, realizado para controlar a condensação parcial ou eventual superaquecimento do sistema, requer um controle na tensão do variac (tipo ATV-215 M). A tensão adequada é determinada através da visualização da mistura fervente e refluxo de condensado, tanto do coletor de vapor quanto da camisa externa da própria célula.

O ebulliômetro de circulação da fase vapor também pode operar em uma faixa de pressão relativamente ampla. Porém, foi observado um limite inferior de pressão para sistemas aquosos de aproximadamente 26,7 kPa de acordo com Hála et al. (1967). A homogeneização completa da fase líquida não é garantida somente com a ebulição da mistura, e considerando que o vapor condensado está retornando ao líquido do refeedor de mistura, isto pode afetar a obtenção do estado de equilíbrio do sistema. Para reduzir estas deficiências, Othmer desenvolveu algumas modificações na célula original (Othmer, 1943 e 1948). O ebulliômetro apresentado neste trabalho provê a mistura da fase líquida por uma barra magnética.

O banho termostático (TE-184 TECNAL) após estar devidamente ligado e com a temperatura estabilizada em 3°C para a água de circulação, adiciona-se gelo nos traps, que têm como finalidade condensar os vapores arrastados pelo sistema de vácuo quando em operação, evitar perda de reagente e proteger a bomba. Após os condensadores do ebulliômetro de Othmer estarem sob refrigeração, introduz-se a mistura em torno de 150 – 200 ml em sua câmara de mistura para se adquirir um nível adequado.

Para a obtenção dos dados de ELV, após o sistema estar sob as condições de pressão e refrigeração adequadas, liga-se a fita de aquecimento externo FISATOM (Mod.5, Diâm.(cm) 1,3x120, Pot. 200 W e 230 V), para aquecimento da mistura no ebulliômetro. Quando a mistura atingir a ebulição deve-se regular a tensão na fita de aquecimento através do regulador de voltagem variac (tipo ATV-215 M) para que a temperatura da mistura fique acima do seu ponto de ebulição, aproximadamente 5°C e com isto evitar sobre aquecimento da solução. Posteriormente, aguarda-se que o sistema atinja o equilíbrio (regime permanente), o que é observado pela constância da temperatura, evaporação e refluxo de condensado para a câmara de mistura do ebulliômetro, sendo aproximadamente 60 gotas por minuto, faixa esta recomendada por Malanowski (1982) para a caracterização do estado equilíbrio. Após a mistura permanecer no estado de equilíbrio durante 30 minutos registrou-se os valores de temperatura através de um termômetro digital (PT 100 mod. n° WT 389 faixa de -50 a 260 °C) com sensor de platina na pressão ambiente. Posteriormente foram coletadas amostras das fases líquida e vapor e analisadas suas densidades por picnometria.

Para a obtenção das temperaturas de ebulição da curva de destilação da gasolina sem aditivos aguardava-se que o sistema atingisse o estado de equilíbrio na pressão constante de 760 mmHg.

### 3.3. ADEQUAÇÃO DO ÍNDICE DE METANO DO GÁS UTILIZADO EM MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO

Para o processo de separação das frações pesadas do gás natural, foram realizadas simulações, com dois processos diferentes, um utilizando um absorvente para melhorar a eficiência do processo e o outro sem absorvente. Foram feitas simulações variando-se as condições de entrada e ao longo do sistema, medindo-se o índice de metano do gás obtido, através das equações (2) e (3).

Deseja-se encontrar processos de separação adequados a cada faixa de pressão, temperatura e composição de entrada do gás natural de forma que o Índice de Metano fique adequado ao uso em motores à combustão interna – ciclo Otto.

Para se chegar a tal objetivo, fez-se uso do simulador HYSYS que é o mais adequado quando se trabalha com petróleo, gás e derivados.

O esquema foi montado no HYSYS e a figura abaixo mostra a aparência do processo simulado:

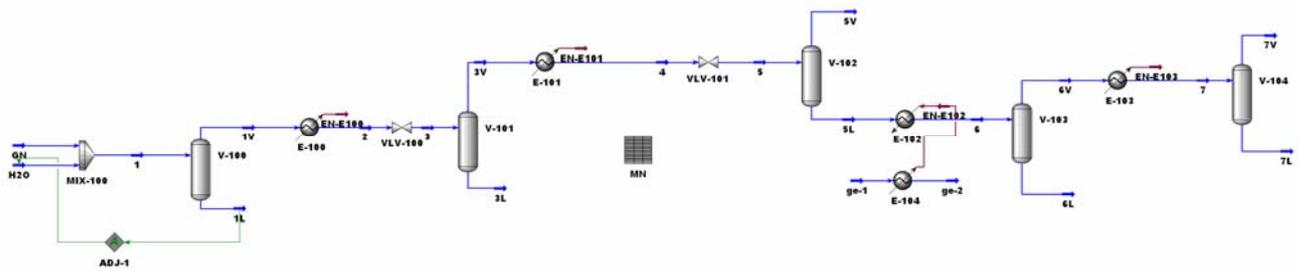


Figura 4.2.1.1. Processo de Separação sem absorvente.

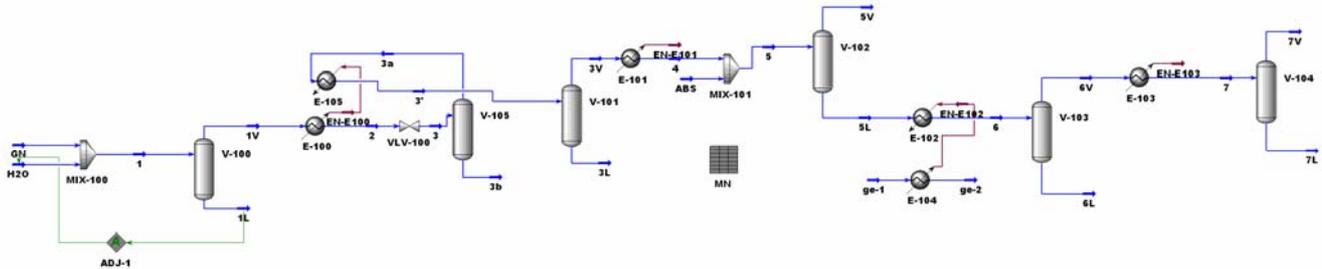


Figura 4.2.1.2 Processo de Separação com absorvente.

As condições operacionais do processo como também os fluxos molares de cada componente estão representados na tabela abaixo:

Tabela 4.2.1.1 gás a ser tratado

GN		
Temperature	30.00	C
Pressure	150.0	kg/cm2_g
Molar Flow	1.000e+005	m3/d_(gas)
Comp Mole Frac (Methane)	0.7707	
Comp Mole Frac (Ethane)	0.1028	
Comp Mole Frac (Propane)	0.0617	
Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0154	
Comp Mole Frac (n-Butane)	0.0154	
Comp Mole Frac (i-Pentane)	0.0008	
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0008	
Comp Mole Frac (n-Hexane)	0.0006	
Comp Mole Frac (n-Heptane)	0.0004	
Comp Mole Frac (n-Octane)	0.0003	
Comp Mole Frac (n-Nonane)	0.0002	
Comp Mole Frac (n-Decane)	0.0001	
Comp Mole Frac (n-C11)	0.0001	
Comp Mole Frac (n-C12)	0.0000	
Comp Mole Frac (CO2)	0.0154	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0.0154	

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ÁLCOOL METÁLICO + ACETATO DE ETILA

#### 4.1.1. Pressão de Vapor das Substâncias Puras

Os reagentes com grau de pureza P.A para os componentes apresentados na Tabela 1, foram utilizados na preparação das misturas binárias, cujas concentrações foram determinadas por cromatografia gasosa (CG).

Tabela 4.1.1.1. Fornecedor, pureza, densidade  $\rho_i$  para os componentes.

Substância	Fornecedor	Pureza (%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )* (298,15K)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )** (298,15K)
Acetato de Etila	Quimex	≥ 99%	0,8937	0,8934
Metanol	Nuclear	≥ 99%	0,7870	0,7867

\*Literatura; \*\*Experimental

As pressões de vapor  $P^s$  em função da temperatura  $T$  para as substâncias puras acetato de etila e metanol, foram determinadas experimentalmente com a célula de equilíbrio Fischer, as quais estão apresentadas na Tabela 4.1.1.2., e graficamente nas Figuras 4.1.1.1. e 4.1.1.2., respectivamente.

Tabela 4.1.1.2. Pressão de vapor  $P^s$  do acetato de acetato de etila (1) e metanol (2) em função da temperatura  $T$ .

Acetato de etila		Metanol	
T (K)	$P^s$ (kPa)	T (K)	$P^s$ (kPa)
308,54	20,00	302,29	20,00
317,51	30,00	310,10	30,00
324,32	40,00	316,11	40,00
329,92	50,00	321,01	50,00
334,73	60,00	325,12	60,00
338,94	70,00	328,67	70,00
342,64	80,00	331,83	80,00
346,05	90,00	334,68	90,00
349,15	100,00	337,68	100,00
349,50	101,74	337,79	102,02

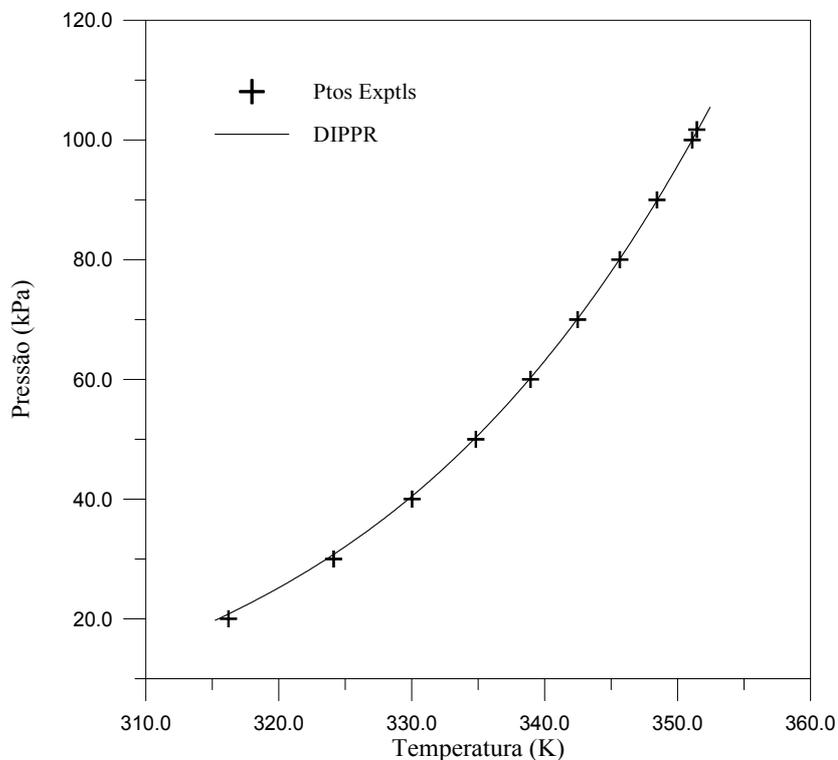


Figura 4.1.1.1. Pressão de vapor do acetato de etila.

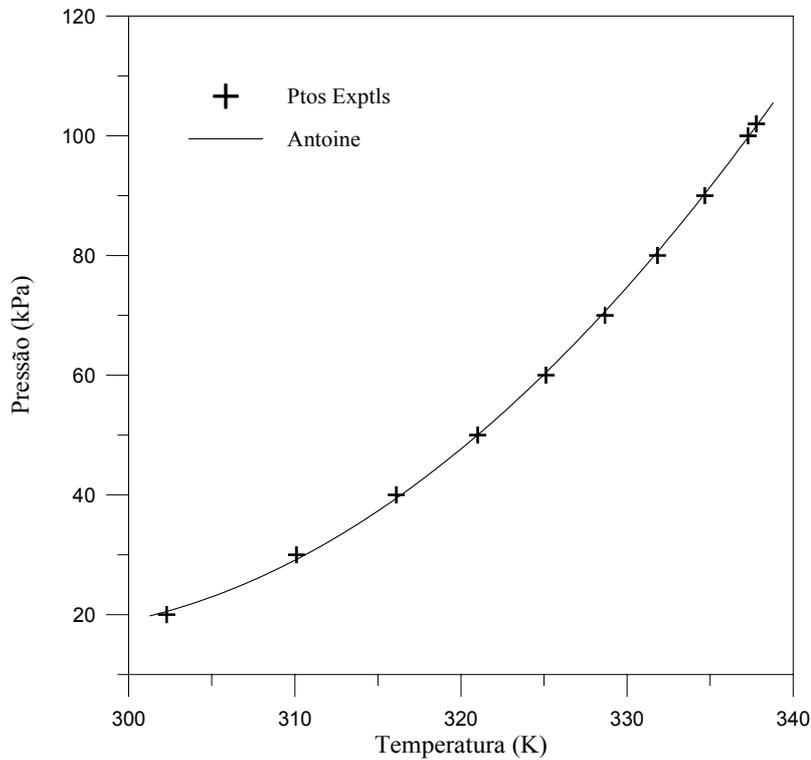


Figura 4.1.1.2. Pressão de vapor do metanol.

#### 4.1.2. Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

As medidas do equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila (1) + metanol (1) foram realizadas a pressão constante 70 kPa, cujos dados estão presentes nas Tabelas 3. Para cada ponto experimental, uma vez atingido a temperatura de equilíbrio, esperou-se cerca de 30 minutos antes de proceder à leitura da pressão, temperatura e coleta das fases líquidas e vapor condensado em equilíbrio.

Tabela 4.1.2.1. Equilíbrio líquido-vapor pra o sistema acetato de etila (1) + metanol (2); fração molar de líquido  $x_1$ , temperatura  $T$ , fração molar de vapor  $y_1$ , e pressão  $P$ .

$x_1$	T(K)	$y_1$	P(kPa)	$x_1$	T(K)	$y_1$	P(kPa)
1,0000	328,67	1,0000	525,04	0,1924	329,35	0,3986	525,04
0,9434	327,45	0,9150	525,04	0,1783	329,35	0,4011	525,04
0,9158	326,95	0,8647	525,04	0,1685	329,85	0,3876	525,04
0,9044	326,75	0,8539	525,04	0,1548	329,85	0,3787	525,04
0,8879	326,55	0,8295	525,04	0,1503	329,95	0,3815	525,04
0,8785	326,35	0,8203	525,04	0,1571	329,95	0,3738	525,04
0,8784	326,35	0,8202	525,04	0,1472	330,15	0,3640	525,04
0,7954	325,85	0,7483	525,04	0,1286	330,45	0,3530	525,04
0,7934	325,85	0,7465	525,04	0,1258	330,45	0,3536	525,04
0,7936	325,85	0,7467	525,04	0,1235	330,65	0,3498	525,04
0,7708	325,85	0,7281	525,04	0,1194	330,65	0,3521	525,04
0,7280	325,65	0,7021	525,04	0,1138	330,85	0,3472	525,04
0,7285	325,65	0,7016	525,04	0,1167	330,85	0,3475	525,04
0,7292	325,65	0,6987	525,04	0,1139	331,25	0,3201	525,04
0,6631	325,65	0,6515	525,04	0,1141	331,25	0,3231	525,04
0,6223	325,65	0,6251	525,04	0,1038	331,55	0,3188	525,04
0,6231	325,65	0,6257	525,04	0,1054	331,55	0,3175	525,04
0,4924	326,05	0,5924	525,04	0,0980	331,85	0,3089	525,04
0,4274	326,75	0,5511	525,04	0,0998	331,85	0,3089	525,04

0,3843	326,95	0,5336	525,04	0,0970	332,05	0,3053	525,04
0,3562	327,35	0,5136	525,04	0,0747	332,85	0,2679	525,04
0,3271	327,55	0,4838	525,04	0,0714	333,45	0,2418	525,04
0,2982	327,95	0,4597	525,04	0,0315	335,85	0,1585	525,04
0,2720	328,15	0,4559	525,04	0,0000	338,94	0,0000	525,04
0,2590	328,45	0,4466	525,04				

No ebulliômetro de Fischer, estas amostras foram coletadas através de acionamentos simultâneos de válvulas solenóide, correspondentes aos coletores das fases líquida e vapor. Essas amostras eram acondicionadas em frascos adequados e submetidos à refrigeração. Com isto evitavam-se perdas de seus constituintes, que posteriormente eram analisados por cromatografia gasosa.

A obtenção de dados de ELV pelo ebulliômetro Fischer, para o sistema acetato de etila (1) + metanol (2) estão apresentados na figura Tabela 4.1.2.1. e graficamente na Figura 4.1.2.1. e 4.1.2.2., respectivamente.

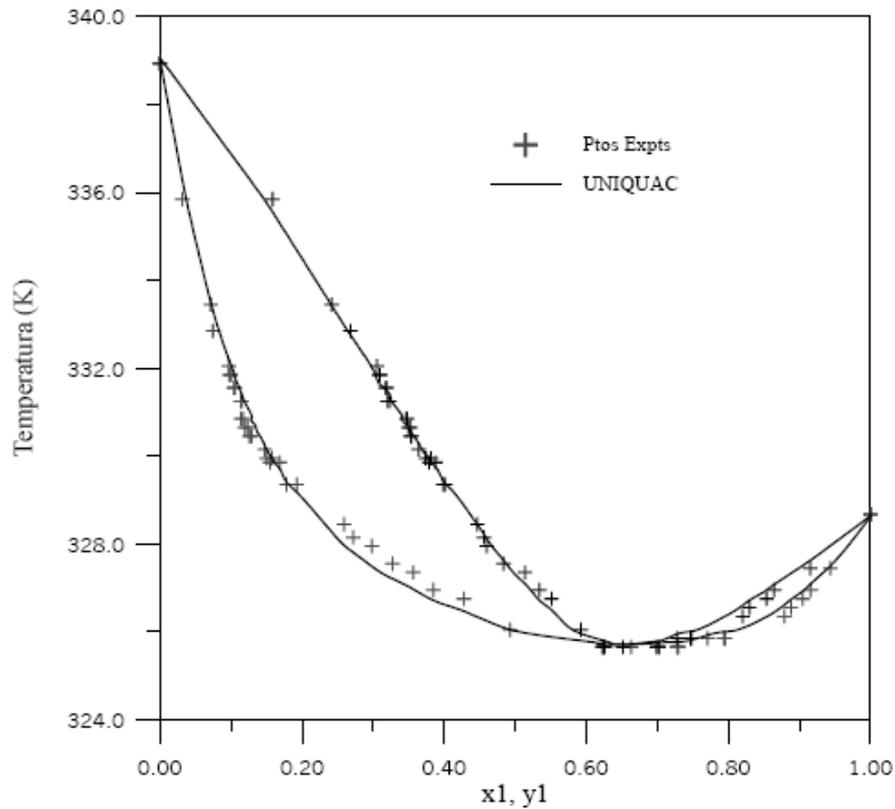


Figura 4.1.2.1. Diagrama T-x,y para o sistema acetato de etila (1) + metanol (2) a 70 kPa.

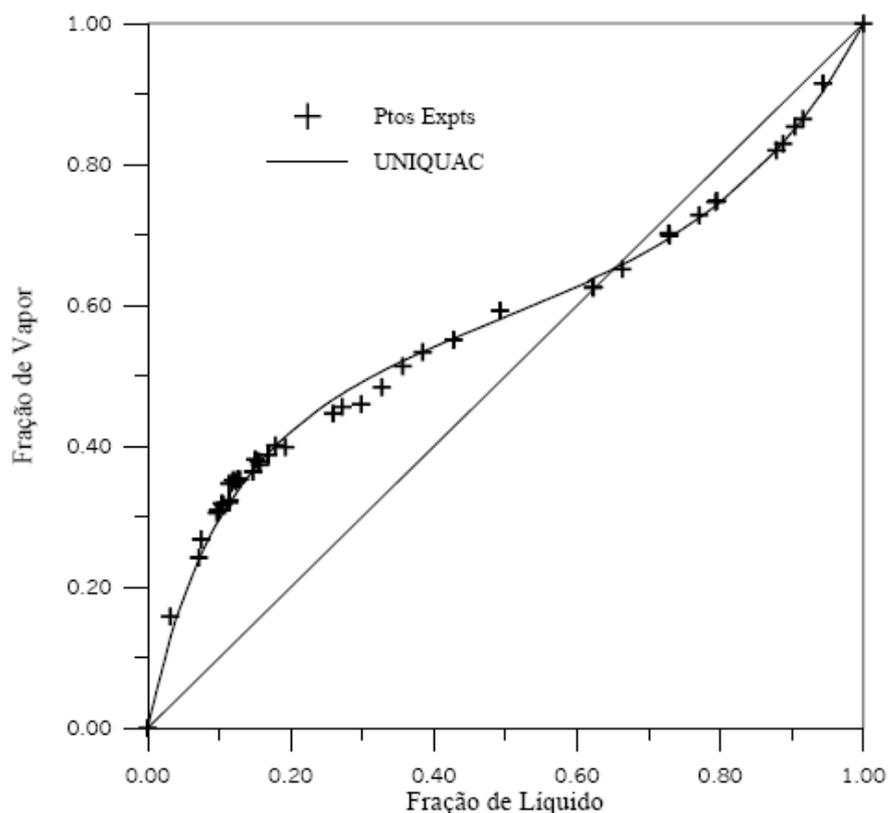


Figura 4.1.2.2. Diagrama x,y para o sistema acetato de etila (1) + metanol (2) a 70 kPa.

#### 4.1.3. Consistência Termodinâmica dos Dados

Para o tratamento termodinâmico dos dados de ELV, necessitou-se das pressões de vapor dos componentes puros, Tabela 2, que atendessem à faixa de temperatura usada para cada uma das misturas, onde se observa a ótima qualidade do ajuste e conseqüentemente coerência entre os dados experimentais das diversas fontes.

O programa ANTOINE foi usado para determinação dos parâmetros A,B,C, apresentados na Equação 1. Para isto, usou-se os dados de pressões de vapor obtidos experimentalmente apresentados nas Tabelas 3, juntamente com dados de pressão de vapor da literatura DIPPR (Daubert e Danner (1995); Wilhoit e Zwolinski (1973); Ambrose e Sprake (1970); Kretschmer e Wiebe (1949); Smith e Srivastav (1986); Timmermans (1965); Boublik et al. (1973); Ambrose et. al.(1981) e Polak e Mertl (1965)) cobrindo toda a faixa de temperatura.

$$\log_{10}(P_i^s / \text{kPa}) = A_i - B_i / [(T / \text{K}) + C_i] \quad (4)$$

A regressão dos dados foi feita com o modelo dado pela Equação 1, que usa o logaritmo decimal e a função objetivo que minimiza as diferenças absolutas entre os valores experimentais e calculados. Uma observação importante a ser feita refere-se às unidades de  $P^s$  e T, onde os valores das constantes dependem das unidades utilizadas. É importante, portanto, que se utilize os dados de  $P^s$  e T nas unidades em que se deseja estimar as constantes A, B e C. Onde P está expresso em kPa e T em Kelvin, que se encontra na Tabela 4.1.3.1.

Tabela 4.1.3.1. Parâmetros estimados de Antoine; T em Kelvin.

Substância	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	T (K) <sup>a</sup>	
				Literature	Experimental
Acetato de etila	6,150076	1195,257	-61,632	302,27 - 359,51	308,54 - 349,50
Metanol	7,531538	1252,233	-45,481	293,10 - 343,10	302,29 - 337,79

<sup>a</sup> Dados experimentais observados (tabela 4.1.2.1.) e da literatura para atender a faixa de temperatura dos dados de ELV de misturas.

Tabela 4.1.3.2. Teste dos desvios e parâmetros de interação UNIQUAC estimados<sup>a</sup> para o acetato de etila (1) + etanol (2).

T(faixa) / K	P(kPa)	AAD (x) <sup>b</sup>	$\Delta(T)$ (%)	AAD (y) <sup>b</sup>	$\Delta(P)$ (%)
Acetato de etila(1) (r = 3,4786, q = 3,1160) + Metanol(2) (r = 1,4320, q = 1,4311)					
325,65 - 338,94	70,0	0,0073	0,04	0,0060	0,25

Incertezas atribuídas na estimação:  $\sigma_{x1,2} = 0,0005$ ;  $\sigma_{y1,2} = 0,0005$ ;  $\sigma_T = 0,01$  K e  $\sigma_P = 0,15$  kPa.

Parâmetros de interação UNIQUAC:  $a_{ij} \equiv (u_{ij} - u_{jj})/R$

$a_{12}/K = 82,62$ ;  $a_{21}/K = 432,8$ ;

$$AAD = (1/N) \sum_i^N |(exp - calc)_i| \quad \Delta = (100/N) \sum_i^N |(exp - calc)/exp|_i$$

Para conferir a consistência dos dados, a ferramenta computacional PARMOD (Larsen, 1986) que usa o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), foi usado para descrever a não idealidade da fase líquida.

## 4.2. DENSIDADE E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA COM EBULIÔMETRO DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR

### 4.2.1. Medidas do Equilíbrio Líquido-Vapor para a gasolina.

A Tabela 4.2.1.1 apresenta os dados de equilíbrio, à pressão 760 mmHg, da curva de destilação da gasolina sem aditivo, obtida através do ebuliômetro de Othmer modificado. Os dados de temperatura e porcentagem de volume líquido de destilado foram submetidos ao simulador HYSYS com a finalidade de estimar propriedades desconhecidas tais como temperatura do ponto de ebulição da mistura de gasolina, peso molecular, densidade, viscosidade, pressão crítica, temperatura crítica, fator acêntrico, etc., e com isso caracterizar a amostra de gasolina.

M. Acumulada	T.Vapor	Densidade	Volume
g	°C	g/cm <sup>3</sup>	%
9,8919	130,1	0,7604	0,0816
19,8071	138,2	0,7669	0,1628
29,7159	141,8	0,7698	0,2436
39,5060	150,6	0,7712	0,3232
49,4688	155,4	0,7886	0,4025
59,4347	163,4	0,7971	0,4810
69,0485	168,6	0,7981	0,5566
78,8263	174,6	0,8061	0,6327
88,6766	185,7	0,8195	0,7081
98,7165	199,8	0,8275	0,7843
109,0506	208,9	0,8374	0,8617
118,9068	215,3	0,8461	0,9348
128,3755	223,5	0,9118	1,0000

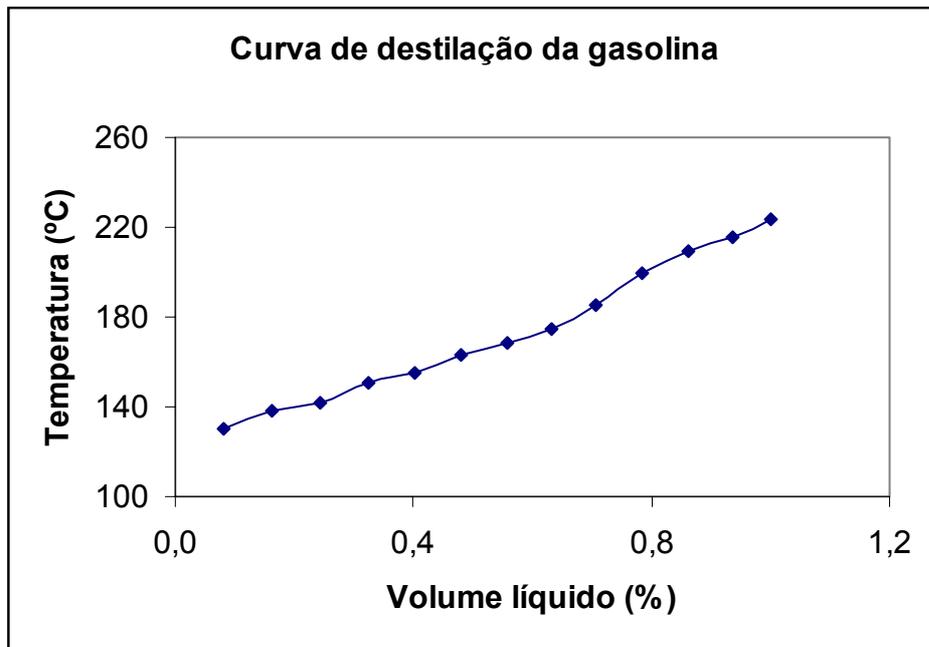


Figura 4.2.2.1. Diagrama Temperatura versus percentagem de volume líquido obtido na destilação da gasolina sem aditivos.

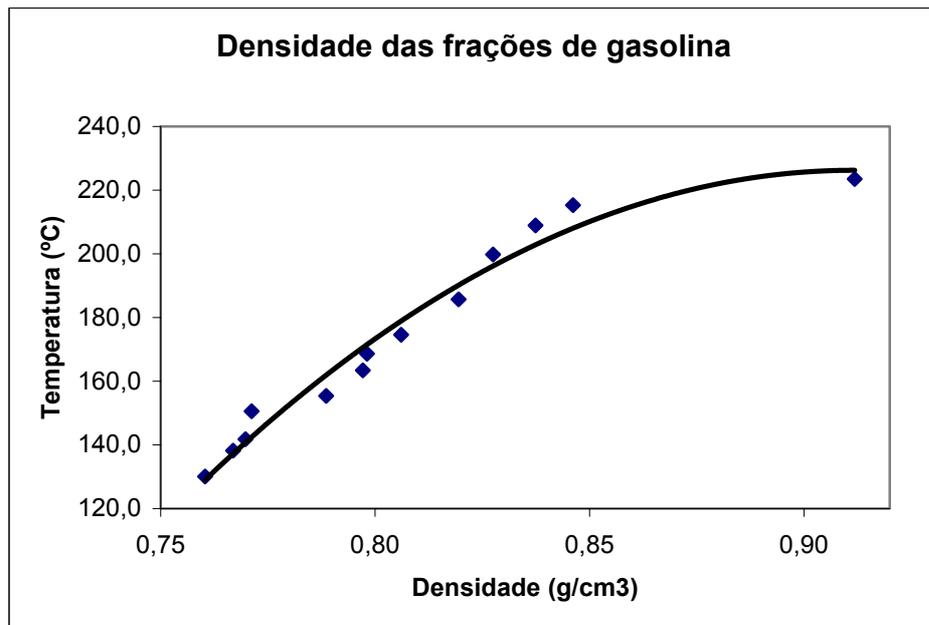


Figura 4.2.2.2. Diagrama T versus densidade para a gasolina sem aditivo.

Tabela 4.2.2.2 – Caracterização de gasolina com Hysys 3.0.1

	Composição	NBP[C]		Composição	NBP[C]
n-Heptano	4,95	98,43	Cycloheptano	13,32	118,80
n-Nonano	17,53	150,82	Cyclooctano	0,12	151,16
n-Decano	20,90	174,15	Cyclononano	1,35	178,39
n-C11	10,45	195,89	Cyclodecano	1,41	202,22
n-C12	14,00	216,28	Cycloheptano	13,32	118,80

### 4.3. ADEQUAÇÃO DO ÍNDICE DE METANO DO GÁS UTILIZADO EM MOTORES A COMBUSTÃO INTERNA CICLO OTTO

Para as condições definidas em nossa metodologia foi observado o comportamento do índice de metano em função da pressão da corrente 3, para temperatura na corrente 2 igual a 50°C, foi obtida uma curva de índice de metano para o gás proveniente da corrente 5V, mostrada abaixo para cada absorvente:

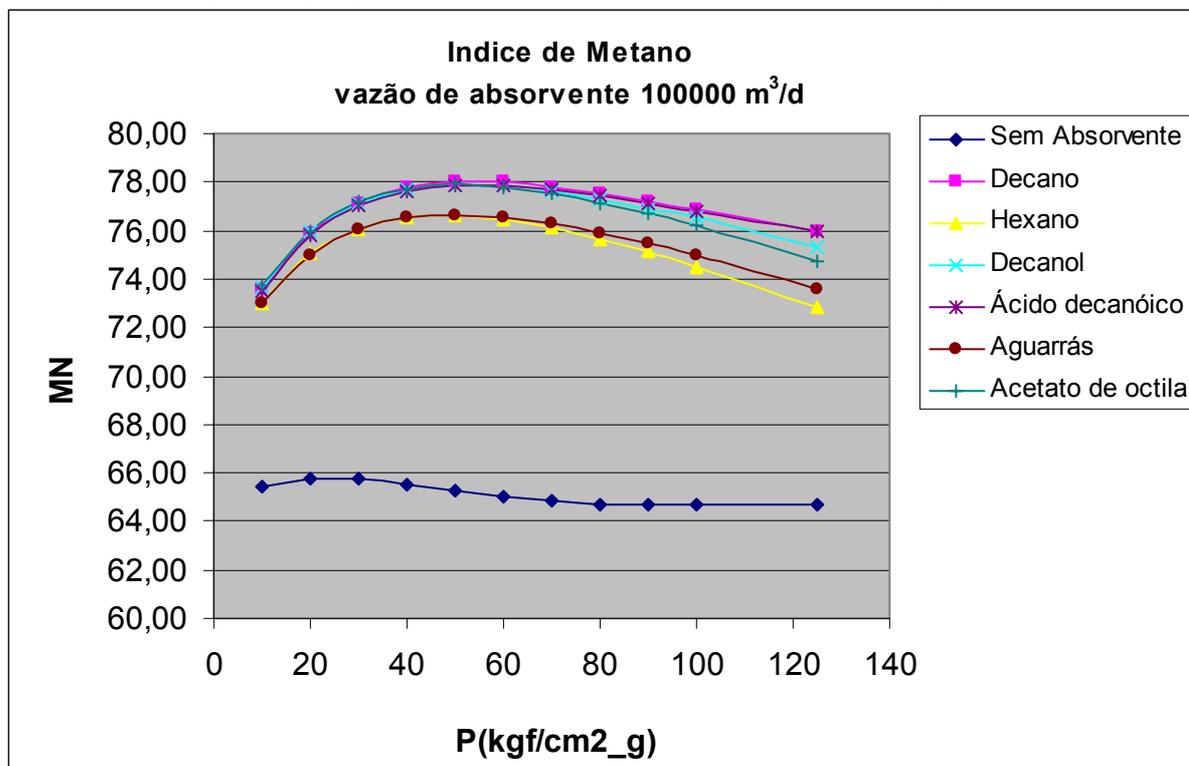


Figura 4.3.2. gráfico do índice de metano em função da pressão

## 5. CONCLUSÕES

A utilização de gás inerte foi necessária para evitar a introdução de ar úmido no sistema durante o processo de coleta de amostras o qual interfere nos resultados das análises das fases líquidas.

A precisão dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila (1) + metanol (2), obtidos através do ebuliômetro Fischer, apresentaram um ótimo teste de consistência termodinâmica dos desvios.

A correlação dos dados obtidos experimentalmente foi efetuada através da equação do UNIQUAC. Os parâmetros específicos para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foram estimados mediante a minimização de uma função objetivo e constatou-se a consistência termodinâmica dos dados.

A gasolina sem aditivos, obtida de refinaria, onde as frações mais leves foram evaporadas devido a problemas na sua estocagem e conseqüentemente houve o aumento no seu ponto de ebulição inicial, foi possível a obtenção da sua curva de destilação através da célula de circulação e dados de densidade por picnometria, permitindo a caracterização da mesma, de forma similar aos destiladores padrão, e outras propriedades associadas podem também ser facilmente obtidos. Essas informações podem ser inseridas em simuladores de processos como o Hysys (Hyprotech, 2001) para a devida caracterização e utilização nos cálculos desejados.

Apesar de ser possível operar motores a combustão interna com gás não tratado, e conseqüentemente não especificado, a prática tem mostrado que o excedente de potência não tem sido suficiente para atenuar problemas decorrentes de atrasos na detonação, acarretando ineficiência do processo com queda na vazão comprimida (caso de compressores e bombas), queda na pressão de descarga final e um considerável aumento da indisponibilidade destes equipamentos, acarretando lucro cessante e no caso de geração alternativa de energia custos excedentes devido a consumo adicional de energia a partir da concessionária.

Assim sendo não poderíamos deixar de recomendar um estudo prévio com base na composição do gás que será consumido em motores acionados a gás, que poderá indicar a implantação de um Sistema de Tratamento a fim de maximizar os resultados de determinada instalação.

Futuramente serão feitas mais simulações variando-se as demais condições: Temperatura, pressão e vazão do gás, vazão e tipo de absorvente.

## **6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. AICHeJ. V. 21, p. 116, 1975.
- AMBROSE, D., ELLENDER, J.H., GUNDRY, H.A., LEE, D.A., TOWNSEND, R., Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. LI. The Vapour Pressures of Some Esters and Fatty Acids, J. Chem. Thermo., 13, 795, 1981.
- AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S., Vapor Pressure of Alcohols, J. Chem. Thermo., 2, 631, 1970.
- BOUBLÍK, T; FRIED, V.; HÁLA, E. The Vapor Pressures of Pure Substances; Elsevier: Amsterdam, 1973.
- COULSON & RICHARDSON'S. Chemical Engineering. Volume 6, Second Edition.
- DAUBERT, T.E.; DANNER, R.P. DIPPR (Design Institute for Physical Property Data) Data Compilation. AICHe: New York (DIPPR Data Bank electronic version 12.4 from 1995), 1995.

FISCHER LABOR-UND. Manual de Operação do apparatus Fischer 602. p. 10, 1997.

HÁLA, E; PICK J.; VILÍM, O. Vapour-Liquid Equilibrium, Pergamon Press: Oxford, 2nd ed.1967.

ISO 15403:2000, Natural Gas – designation of the quality of natural gas for use as a compressed fuel for vehicles.

HÁLA, E, PICK J., VILÍM, O. Vapor-Liquid Equilibrium, Pergamon Press, Oxford, 1967.

HYPROTECH CENTRE LTD., HYSYS, Version 3.0.1, Canadá: 2004.

KRETSCHMER, C.B., WIEBE, R., Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol - Toluene Solutions, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1793, 1949.

LARSEN, B.L., A Parameter Estimation Program for the Modified UNIFAC And UNIFAC Models, IVC-SEP Program Package Manual 8605, Universidade Técnica da Dinamarca, DTU/IKT, Lyngby, 1986.

MALANOWSKI, S. Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods. Fluid Phase Equilibria, v. 8, p. 197. 1982.

OTHMER, D.F. Ind. Eng. Chem. Res., Anal. Ed., v. 20, p. 763, 1948.

OTHMER, D.F. Ind. Eng. Chem. Res., v. 35, p. 614, 1943.

POLAK, J., MERTL, I., Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate, Coll. Czech. Chem. Comm., v. 30, p. 3526, 1965.

SMITH, B.D., SRIVASTAVA, R., Data for Pure Compounds. Part B. Halogenated Hydrocarbons and Alcohols, Elsevier, Amsterdam, 1986.

TIMMERMANS, J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Substances, Elsevier, 2nd ed, New York; 2 vols, 1965.

WAUKESHA KNOCK INDEX – Power and Timing Curve – MODEL L7042GSI.

WILHOIT, R.C., ZWOLINSKI, B.J., Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols J. Phys. Chem. Ref. Data, 2, Suppl. No. 1, 1973.

YANG, RALPH T. Gas Separation by Adsorption Processes.