



MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE PROJETO DE UNIDADES DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO

Felipe Eduardo Braun

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Amaro Gomes Barreto Junior

Rio de Janeiro
Novembro de 2018

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE PROJETO DE UNIDADES DE
DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO

Felipe Eduardo Braun

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Júnior, D.Sc.

Dr. Wilson Mantovani Grava, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO DE 2018

Braun, Felipe Eduardo

Modelagem e otimização de projeto de unidades de desidratação de gás natural por adsorção/Felipe Eduardo Braun. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIX, 111 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Amaro Gomes Barreto Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 83 – 89.

1. Adsorção. 2. Desidratação de gás natural. 3. Modelagem e otimização. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais, por todo amor e
dedicação.*

Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado não poderia chegar ao fim sem o precioso apoio de várias pessoas.

Aos meus pais, por me terem dado educação e valores sem os quais não chegaria a lugar nenhum.

Aos meus orientadores, Professor D.Sc. Argimiro Resende Secchi e Professor D.Sc. Amaro Gomes Barreto Junior, que me indicaram o caminho e com o exemplo serviram de fonte de inspiração.

Aos meus gestores na Petrobras pelo suporte e apoio nesta empreitada.

A minha noiva, Irina, por todo amor, paciência, compreensão e auxílio nos momentos críticos.

Ao Professor D.Sc. Maurício Bezerra de Souza Jr e ao D.Sc. Wilson Mantovani Grava, que aceitaram compor minha banca de defesa, pelas sugestões às quais tentarei atender na versão definitiva do texto.

A todos os meus colegas do Mestrado, cujo apoio, amizade e companheirismo estiveram presentes em todos os momentos.

Aos professores, funcionários e colegas do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE PROJETO DE UNIDADES DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO

Felipe Eduardo Braun

Novembro/2018

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Amaro Gomes Barreto Junior

Programa: Engenharia Química

O método de otimização dos poliedros flexíveis foi utilizado na otimização de projetos de unidades de desidratação de gás natural por adsorção em leito sólido tipo TSA (*Temperature Swing Adsorption*). A otimização proposta compreendeu duas abordagens, a primeira baseada em regras empíricas de projeto estabelecidas pela prática ao longo dos anos e sintetizadas em ‘Gas Conditioning and Processing’ de CAMPBELL (2004). Esta metodologia, focada em projetos conceituais, foi adaptada à otimização, resultando em equações de desigualdades ou restrições relativas a critérios de projeto. Os resultados provenientes dessa primeira abordagem serviram como insumo para uma otimização mais acurada, baseada em simulação fenomenológica. Parte dos critérios utilizados na primeira abordagem foi substituído por equações diferenciais que representam o balanço de massa, energia, taxa de captura de adsorvente, etc. O objetivo deste trabalho foi propor um projeto com o menor custo de uma unidade contida em uma plataforma de petróleo. Nesse intuito, uma função objetivo foi proposta com base no CAPEX e OPEX. O problema de otimização foi implementado no software Matlab, com aplicação do método das diferenças finitas para discretizar o domínio espacial das equações diferenciais parciais. A análise comparativa entre as duas abordagens apontou uma economia significativa e maior acurácia ao realizar o projeto através do uso da modelagem fenomenológica e otimização.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELING AND OPTIMIZATION OF ADSORPTION NATURAL GAS DEHYDRATION UNITS

Felipe Eduardo Braun

November/2018

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Amaro Gomes Barreto Junior

Department: Chemical Engineering

The flexible polyhedron optimization method was used in the design of natural gas dehydration units by TSA (Temperature Swing Adsorption) adsorption in solid bed. The proposed optimization has comprised two approaches, the first based on empirical design rules established by practice over the years and synthesized in 'Gas Conditioning and Processing' by CAMPBELL (2004). This methodology, focused on conceptual designs, was adapted to optimization, resulting in inequality equations or constraints. The results from this first approach were used as input for a second one, more accurate, based on phenomenological simulation. Part of the constraints used in the first approach was replaced by differential equations that represent mass balance, energy, adsorbent capture rate, etc. The objective of this work was to propose the lowest cost design of a unit present in an oil platform. With this purpose, an objective function was proposed based on CAPEX and OPEX. The optimization problem was implemented in Matlab software, applying the finite difference method to discretize the spatial domain of the partial differential equations. The comparative analysis between the two approaches pointed to significant savings and gain in accuracy when carrying out the project through the use of phenomenological modeling and optimization.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos	xii
Lista de Abreviaturas	xix
1 Introdução	1
1.1 Motivação	2
1.2 Objetivos	4
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Introdução	5
2.2 Desenvolvimento de um modelo matemático	6
2.2.1 Balanço de massa na fase gasosa	6
2.2.2 Modelos cinéticos	8
2.2.3 Balanço de energia	15
2.2.4 Balanço de quantidade de movimento	17
2.3 Isotermas de adsorção	18
3 Revisão Bibliográfica	22
3.1 Modelagem de Sistemas de Desidratação por Adsorção	22
3.1.1 Classificação de sistemas	22
3.1.2 Seleção de um modelo representativo	24
3.2 Projeto de Unidades de Desidratação TSA	27
3.2.1 Projeto Conceitual e Estudos Preliminares	28
3.2.2 Considerações gerais para Projetos	29
3.2.3 Custo de investimento e operação	32
3.2.4 Otimização	33

4	Método Proposto	36
4.1	Restrições de projeto do modelo empírico	36
4.2	Modelagem fenomenológica	39
4.2.1	Premissas	39
4.2.2	Balanço de massa	40
4.2.3	Balanço de energia	42
4.2.4	Propriedades	43
4.3	Restrições de projeto do modelo fenomenológico	45
4.4	Função Objetivo	45
4.4.1	CAPEX	48
4.4.2	OPEX	61
4.4.3	Outras considerações sobre o custo	64
4.4.4	Estimativa do custo total	65
4.5	Método dos Poliedros Flexíveis	65
4.6	Formulação matemática do problema	66
4.6.1	Integração dos algoritmos de otimização	67
5	Resultados e Discussões	69
5.1	Respostas obtidas através do modelo	69
5.2	Caso base	70
5.3	Otimização com modelo empírico	71
5.4	Otimização com modelo fenomenológico	75
6	Conclusões	80
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	81
	Referências Bibliográficas	83
A	Formulação Matemática do modelo empírico	90
A.1	Ciclo de adsorção	90
A.2	Ciclo de Regeneração	93
A.2.1	Perda de carga mínima	104
B	Adimensionamento do modelo	106
B.1	Balanço de material	106
B.2	Balanço de energia	108
B.2.1	Fase gasosa	108

Lista de Figuras

1.1	Esquema típico de uma unidade de desidratação TSA	2
1.2	Influência das variáveis de decisão nos custos	3
1.3	Projetos distintos para a mesma finalidade	4
2.1	Modelo idealizado de uma partícula esférica	9
2.2	Classificação das isotermas por Brunauer	19
4.1	Os principais aspectos envolvidos no problema de otimização	37
4.2	Custo de aquisição por referência e equipamento (milhões US\$)	47
4.3	Custo relativo por referência e equipamento	47
4.4	Custo dos equipamentos da Adsorção vs Regeneração	48
4.5	Layout aproximado em uma plataforma de Petróleo	53
4.6	Operações dos algoritmo Poliedros Flexíveis	65
4.7	Diagrama das operações realizadas em uma iteração	66
4.8	Integração entre os algoritmos	67
5.1	Resposta do modelo fenomenológico vs analítica	69
5.2	Curva de regeneração do sólido	70
5.3	Estado estacionário cíclico	71

Lista de Tabelas

3.1	Abordagem de modelos e ferramentas na literatura	28
4.1	Variáveis de projeto ou livres do modelo empírico	37
4.2	Restrições de projeto do modelo empírico	38
4.3	Propriedades do adsorvente	43
4.4	Parâmetros de equilíbrio de Langmuir para água na zeólita 3A	44
4.5	Variáveis de projeto para a otimização com modelo	45
4.6	Restrições de projeto do modelo fenomenológico	46
4.7	Detalhamento dos custos envolvidos na construção de um FPSO	52
4.8	Fator para custo base de Guthrie	54
4.9	Perda de carga no circuito do compressor	57
4.10	Consumo energético de duas Unidades possíveis	62
4.11	Consumo energético de duas Unidades possíveis	62
5.1	Condições operacionais do caso base	71
5.2	Resultado para modelo empírico	72
5.3	Modelo empírico com adsorvente de maior capacidade	72
5.4	Modelo empírico com faixa de L/D maior	73
5.5	Modelo empírico com vaso isolado e maior capacidade do adsorvente	74
5.6	Modelo empírico com vaso isolado	74
5.7	Resultado para o modelo fenomenológico	75
5.8	Resultado para 0,10 kPa/m - 1 leito	76
5.9	Verificação do tamanho ótimo do leito - 3 leitos	77
5.10	Verificação do tamanho ótimo do leito - 4 leitos	78
5.11	Otimização para partícula de 1/8 in esférica	78

Lista de Símbolos

A_p	Área de troca térmica do permutador, p. 57
CA_i	Custo de aquisição de um equipamento, p. 54
CA_{comp}	Custo de aquisição do compressor, p. 56
CA_{vaso}	Custo de aquisição da coluna, p. 55
CO_{var}	Custo operacional variável, p. 61
C_g	Capacidade calorífica do gás, p. 15
C_s	Capacidade calorífica do adsorvente, p. 16
C_w	Capacidade calorífica do material da torre, p. 17
CA_{aq}	Custo de aquisição do aquecedor, p. 59
CA_{pre}	Custo de aquisição do pré-aquecedor, p. 58
CA_{resf}	Custo de aquisição do resfriador, p. 59
C_{BM}	Custo dos módulos base, p. 50
C_{Bpre}	Custo base de aquisição de um trocador de calor, p. 57
C_{TBM}	Custo total das unidades bases somadas, p. 50
C_{TI}	Custo de investimento total, p. 50
C_{WC}	Capital de giro, p. 54
$C_{offshore}$	Custo indireto de adaptação do navio devido à unidade, p. 50
$C_{offsite}$	Custos provenientes de Utilidades, p. 50
C_{site}	Custo de preparação do local de construção da unidade, p. 50
C_{trocas}	Custo operacional de trocas do leito, p. 64

C_{uti}	Custo operacional de utilidades, p. 63
D_0	Difusividade corrigida, p. 14
$D_{\mu i}$	Difusividade do componente i no microporo, p. 11
D_{mi}	Difusividade molecular do componente i na mistura, p. 7
D_{pi}	Difusividade efetiva no macroporo, p. 9
D_{sep}	Diâmetro do depurador de regeneração, p. 60
D_{zi}	Coefficiente de dispersão axial efetivo do componente i , p. 6
E	Eficiência das juntas soldadas, p. 55
F_L	Fator de correção para comprimento do tubo, p. 58
F_d	Fator de projeto, p. 54
F_m	Fator devido ao material, p. 54
F_p	Fator devido à pressão, p. 54
F_{BM}	Fator base, p. 54
K_D	Termo de perda de pressão viscosa na equação de Ergun, p. 18
K_V	Termo de perda de pressão cinética na equação de Ergun, p. 18
M	Massa molar, p. 7
Nu	Número de Nusselt, p. 16
P	Pressão total, p. 7
$P(\vec{x}, \vec{r})$	Função penalidade, p. 67
P_c	Potência requerida para o compressor, p. 56
P_w	Pressão parcial de água no gás, p. 19
P_{des}	Pressão de descarga do compressor, p. 56
P_{suc}	Pressão de sucção do compressor, p. 56
P_d	Pressão de operação, p. 55

Pd	Pressão de projeto, p. 55
Pe	Número de Peclet, p. 41
Pr	Número de Prandtl, p. 16
Q_{aq}	Demanda térmica de aquecimento do leite, p. 45
Q_{aq}	Demanda térmica do aquecedor, p. 59
Q_{mreg}	Vazão mássica de regeneração, p. 57
Q_{opsep}	Vazão de operação do depurador de regeneração, p. 60
Q_{pre}	Demanda térmica do pré-aquecedor, p. 57
Q_p	Vazão volumétrica em m^3/d do gás a $20^\circ C$ e 1 atm, p. 58
Q_{regaq}	Potência disponibilizada para aquecimento do leite, p. 45
$Q_{regresf}$	Potência disponibilizada para resfriamento do leite, p. 45
Q_{resf}	Demanda térmica de resfriamento, p. 59
Q_{resf}	Demanda térmica de resfriamento do leite, p. 45
R	Distância radial ao longo da partícula, p. 9
R_c	raio do microporo, p. 11
R_p	Raio da partícula, p. 9
Ra	Número de Rayleigh, p. 17
Re	Número de Reynolds, p. 10
S	Máxima tensão admissível, p. 55
$S(\vec{x})$	Função objetivo, p. 65
Sc	Número de Schmidt, p. 10
T_0	temperatura do gás de entrada do leite, p. 14
T_g	Temperatura do gás, p. 15
T_s	Temperatura do sólido, p. 15
T_w	Temperatura da parede, p. 15

T_{∞}	Temperatura ambiente, p. 17
T_{sop}	Temperatura de alimentação do compressor, p. 56
U	Coefficiente global de troca térmica entre a torre e o ambiente externo, p. 17
W	Massa do vaso, p. 55
Y_i	Fração molar do componente i no gás, p. 7
ΔH_i	Calor de adsorção isostérico do componente i , p. 16
\bar{q}_i	Concentração média do componente i no adsorvente, p. 6, 7
\bar{q}_i	Concentração média do componente i no microporo da fase sólida, p. 9
χ	Concentração adimensional de água no gás, p. 41
$\frac{L}{D} <$	Razão do comprimento pelo diâmetro do leito, p. 45
$\frac{\Delta P}{L} <$	Perda de carga por comprimento de leito, p. 45
γ	Concentração adimensional de água no sólido, p. 41
λ_L	Dispersão axial térmica efetiva, p. 15
μ	Viscosidade do gás, p. 18
ρ_g	Massa específica do gás, p. 15
ρ_w	Massa específica do material da torre, p. 17
$\rho_{gas_{sep}}$	Massa específica de operação do gás do depurador da regeneração, p. 60
ρ_{gs}	Massa específica do gás a $20^{\circ}C$ e 1 atm, p. 58
ρ_p	Massa específica bulk da fase sólida, p. 6
$\sum V_i$	Soma do volume difusivo para o componente i , p. 7
τ	Fator de tortuosidade, p. 10
θ	Temperatura adimensional do gás, p. 42
θ_s	Temperatura adimensional do sólido, p. 42

ε	Fração de vazios do leito, p. 6
ε_p	Porosidade do adsorvente, p. 9
a_a	Razão entre a área superficial externa da torre pelo volume da parede, p. 17
a_s	Razão entre a área superficial externa da partícula por volume, p. 15
a_w	Razão entre a área superficial interna da torre pelo volume da parede, p. 17
$b(T)$	Constante de equilíbrio de Langmuir, p. 19
b_∞	Constante de equilíbrio de referência para Langmuir, p. 44
c	Concentração total dos componentes no gás, p. 7
c_0	Concentração concentração do componente i na entrada do leito, p. 14
c_i	Concentração do componente i na fase gasosa, p. 6
c_{pi}	Concentração do componente i no macroporo , p. 9
cp_{aq}	Calor específico do gás nas condições do aquecedor, p. 59
cp_{pre}	Calor específico do gás nas condições do pré-aquecedor, p. 58
cp_{resf}	Calor específico do gás nas condições do resfriador, p. 59
d_p	Diâmetro do adsorvente, p. 18
d_{ext}	Diâmetro externo da torre, p. 17
d_{int}	Diâmetro interno da torre, p. 15
$g(\vec{x})$	Restrições de desigualdade do problema de otimização, p. 66
h_f	Coefficiente de troca térmica entre o gás e o adsorvente, p. 15
h_w	Coefficiente de troca térmica entre entre o gás e a parede da torre, p. 15
h_{ext}	Coefficiente de convecção externo, p. 17
hb	Altura do leito, p. 55

k_g	Condutividade térmica do gás, p. 16
k_i	Coefficiente de resistência à transferência de massa global, p. 14
k_w	Condutividade térmica do material da torre, p. 17
$k_{\mu i}$	Contante LDF para transferência de massa no microporo, p. 15
k_{bi}	Coefficiente de resistência ao transporte de massa através da cavidade de entrada do microporo, p. 11
k_{fi}	Coefficiente de transferência de massa devido ao filme fluido externo, p. 9
p_{sat}	Pressão de saturação do adsorvente líquido saturado, p. 20
q_i^*	Concentração do componente i na fase sólida em equilíbrio com a fase gasosa, p. 8
q_0	Concentração distribuída do sólido em equilíbrio com c_0 na temperatura de alimentação do gás, p. 14
q_i	Concentração distribuída do componente i no microporo, p. 12
$q_{sat,ref}$	Capacidade de saturação de referência da água no adsorvente, p. 44
$q_{sat}(T)$	Capacidade de saturação da água no adsorvente, p. 19
r	Distância radial ao longo do microporo, p. 11
r_p	Raio médio do poro, p. 10
$t_{ads_{maximo}}$	Tempo máximo de adsorção, p. 45
t_{ads}	Tempo de adsorção, p. 41
t_{ciclo}	Tempo de ciclo, p. 63
$t_{reg_{aq}}$	Tempo de regeneração destinado ao aquecimento, p. 41
$t_{reg_{minimo}}$	Tempo mínimo para aquecimento do leito, p. 45
$t_{reg_{resf}}$	Tempo de regeneração destinado ao resfriamento, p. 41
t_{reg}	Tempo de regeneração, p. 41

ts	Espessura do vaso, p. 55
v	Velocidade do gás, p. 6
v_{max}	Velocidade superficial máxima do depurador da regeneração, p. 60

Lista de Abreviaturas

CAPEX	<i>Capital expenditure</i> , p. 4
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i> , p. 46
CSS	<i>Cyclic steady state</i> , p. 33
DAE	<i>Differential-Algebraic Equations</i> , p. 35
EDP	Equações diferenciais parciais, p. 34
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i> , p. 49
GPSA	<i>Gas Processors Suppliers Association</i> , p. 60
LDF	<i>Linear Driving Force</i> , p. 15
MINLP	<i>Mixed Integer Nonlinear Programming</i> , p. 33
NLP	<i>Nonlinear Programming</i> , p. 34
OPEX	<i>Operational expenditure</i> , p. 4
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> , p. 33
SQP	<i>Sequential quadratic programming</i> , p. 34
TSA	<i>Temperature swing adsorption</i> , p. 1

Capítulo 1

Introdução

A desidratação do gás natural é um processo essencial no tratamento de gás produzido em unidades estacionárias de produção, uma vez que a presença de água no gás pode levar a problemas como formação de hidratos e/ou corrosão de linhas, em especial na presença de contaminantes como CO_2 e H_2S . Em determinadas situações como campos com elevada vazão de gás, essa unidade apresenta custo elevado, grande demanda térmica, elevado gasto operacional, entre outras dificuldades.

Dentre as técnicas disponíveis de desidratação, a adsorção em leito sólido tem sido amplamente empregada devido a sua alta capacidade de retenção de contaminantes, removendo praticamente toda água presente no gás. Neste processo, o componente que se deseja separar migra de um meio fluido para a superfície de um sólido (adsorvente) devido às interações entre as moléculas do fluido e o filme fluido que encobre o sólido e, na sequência, do filme fluido para a própria superfície do sólido poroso. Ao término do processo, o meio fluido tem sua quantidade de água reduzida ou até eliminada, enquanto o sólido adsorvente fica rico em água na sua superfície em grande parte do leito, devendo ser regenerado para ser novamente utilizado na etapa de adsorção. Portanto, o processo de desidratação possui uma operação cíclica contínua, de modo que pelo menos dois vasos em paralelo devem ser utilizados, alternando entre si as etapas de adsorção e regeneração.

Neste trabalho, foi considerado apenas a técnica de regeneração do tipo TSA (*Temperature Swing Adsorption*), a qual utiliza a elevação da temperatura do leito para regenerá-lo. Uma unidade de desidratação TSA típica é apresentada na Figura 1.1.

Na etapa de adsorção, o gás natural úmido entra em fluxo descendente no(s) vaso(s) que contém o adsorvente e sai pela abertura inferior do vaso, desidratado. O leito em adsorção permanece operacional durante o tempo especificado em projeto, denominado tempo de adsorção.

Parte do gás desidratado é desviado para regenerar o leito. O gás de regeneração é aquecido em um ou mais permutadores até a temperatura de regeneração reque-

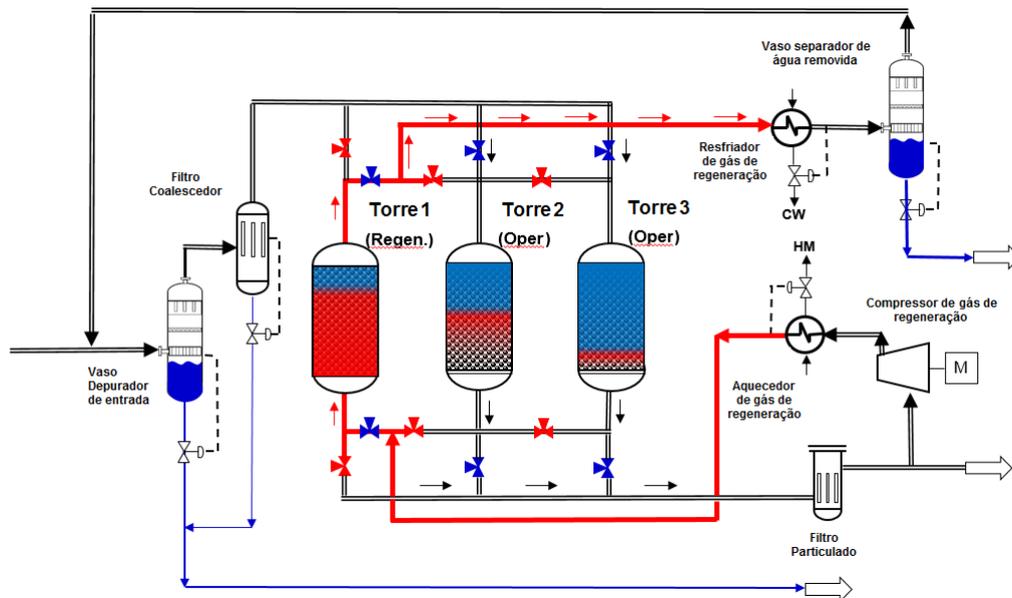


Figura 1.1: Esquema típico de uma unidade de desidratação TSA

rida para que ocorra a dessorção da água no adsorvente, cujo valor depende das características do adsorvente utilizado. Após o aquecimento, o gás entra em fluxo ascendente no vaso que está alinhado para a regeneração. Posteriormente, o gás de regeneração é encaminhado a um resfriador com o objetivo de condensar parte da água removida do leito e então é direcionado a um vaso separador para retirada da fase líquida. Somente então o gás retorna ao início do processo. Um compressor é utilizado para permitir que o gás circule pelo sistema, superando as perdas de cargas do circuito.

Na Figura 1.1, a coloração azul indica água ou a parte do leito que está saturada com água. A coloração vermelha indica gás aquecido ou a zona de transferência de massa nos leitos que estão na etapa de adsorção, uma vez que a adsorção é um fenômeno exotérmico. Sendo assim, o primeiro leito da esquerda para a direita encontra-se em regeneração, enquanto os demais estão em adsorção. A figura retrata didaticamente o ponto no qual ocorreria a troca dos leitos, com o terceiro leito entrando em regeneração e o primeiro leito em adsorção. É importante ser destacado que existe uma parte do leito que não é utilizada na adsorção de água e essa camada deve ser considerada no dimensionamento.

1.1 Motivação

O dimensionamento realizado por muitas empresas baseia-se em heurísticas de projeto e métodos empíricos consolidados pela experiência ao longo de vários anos ou consulta a fabricantes, principalmente nas etapas iniciais do projeto, como o con-

ceitual e o básico. As variáveis de decisão ou de projeto são escolhidas muitas vezes com base em semelhança com projetos anteriores. Tal abordagem encobre grandes oportunidades de economia.

A Figura 1.2 ilustra a influência das variáveis de decisão no custo de um projeto durante as diversas etapas, indicando a importância das decisões nas etapas iniciais e sugerindo que as otimizações sejam feitas o mais cedo possível. As decisões tomadas nas etapas iniciais de projeto são distintas das decisões tomadas nas etapas finais, cabendo ao projeto conceitual a escolha da rota tecnológica, configuração, etc., variando de empresa para empresa o grau de avanço requerido para o projeto conceitual. As etapas posteriores detalham o projeto conceitual e básico até que o nível requerido para a construção e montagem. Cabe ressaltar que a modificação de uma decisão pertinente aos projetos conceituais e básicos já nas etapas finais provoca um enorme aumento do custo e grande transtorno.

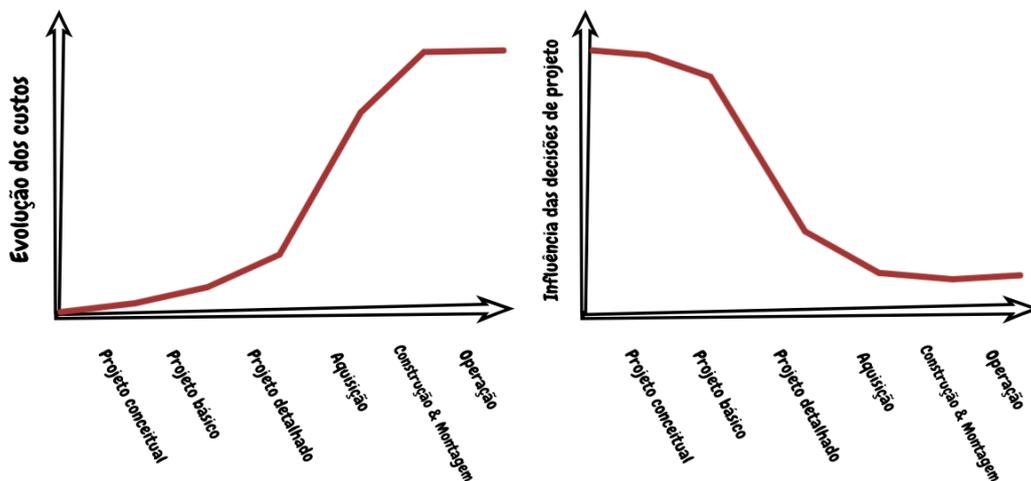


Figura 1.2: Influência das variáveis de decisão nos custos
 Fonte: adaptado de (TOWLER e SINNOTT, 2013)

As etapas de adsorção e de regeneração concorrem entre si no processo de otimização, de certa forma, onde a redução do custo de uma pode levar ao aumento de custo da outra. Os principais equipamentos envolvidos na adsorção são os vasos e na regeneração são, tipicamente, o soprador/compressor, pré-aquecedor, aquecedor elétrico (para unidades *offshore*, em terra pode ser usado forno à gás), resfriador e vaso separador. Por exemplo, ao reduzir a vazão de regeneração, o porte dos equipamentos envolvidos na regeneração são reduzidos também, porém pode levar à necessidade de aumento do diâmetro e altura dos leitos. A Figura 1.3 representa didaticamente essa contraposição em termos de otimização. Pode ser percebido que os portes de alguns equipamentos, representados pelos seus tamanhos relativos entre as duas figuras, mudaram de uma configuração para outra. A proposta dessa dissertação é explorar os diferentes dimensionamentos em relação ao custo.

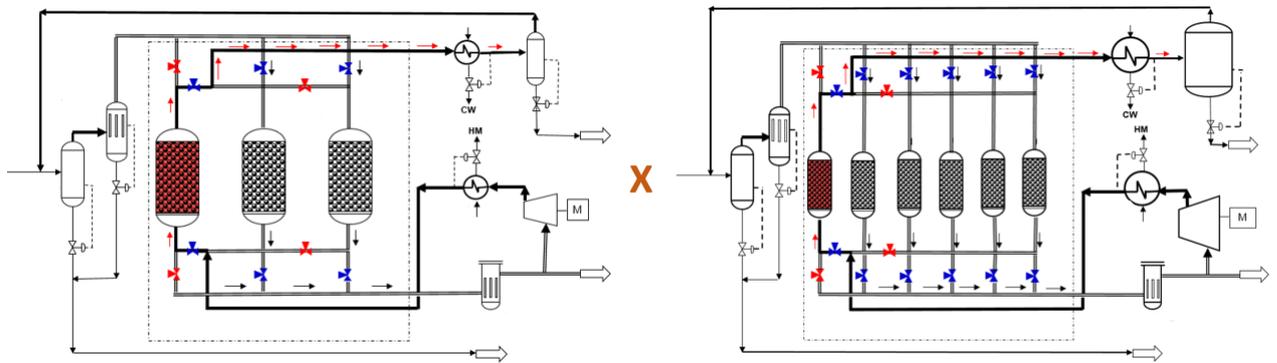


Figura 1.3: Projetos distintos para a mesma finalidade

1.2 Objetivos

1. Desenvolver uma metodologia capaz de fornecer automaticamente as principais variáveis de um projeto conceitual/básico de uma Unidade de Desidratação de Gás Natural tipo TSA com o menor custo (CAPEX/OPEX).
2. Desenvolver um simulador baseado em modelagem fenomenológica de uma Unidade de Desidratação de Gás Natural tipo TSA;

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

Para prever o desempenho de uma separação por adsorção são necessários modelos matemáticos adequados. Com um modelo apropriado é possível atuar na otimização do dimensionamento e da operação. Um modelo matemático baseado em princípios de conservação consiste de equações diferenciais parciais acopladas distribuídas no tempo e espaço, que representam o balanço material, de energia e de quantidade de movimento juntamente com taxas de transporte e equações de equilíbrio. Devido à complexidade associada à solução de equações diferenciais parciais acopladas, é desejável o uso de modelos simples e eficientes de modo a reduzir o custo computacional (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

No estudo da dinâmica de uma coluna de adsorção em leito fixo é conveniente considerar a resposta tanto para um degrau quanto para um pulso de concentração de sorbato. A resposta ao degrau é comumente chamada de curva de ruptura, enquanto a resposta ao pulso é frequentemente referida como banda cromatográfica (RUTHVEN, 1984).

Do ponto de vista de quem projeta unidades de operação cíclicas, como um TSA, a predição da curva de ruptura a partir de informações de equilíbrio e cinética é importante, pois proporciona um método de previsão da capacidade dinâmica da coluna, sem experimentação extensiva (RUTHVEN, 1984). A forma da curva de ruptura é crucialmente importante no projeto de adsorvedoras e nos processos de separação cíclicos (YANG, 1987).

A falta de um simulador eficaz e suficientemente acurado de sistemas cíclicos de adsorção causa necessidade de uso de dados de unidades experimentais para desenvolver novos processos. Esse dimensionamento empírico de colunas de adsorção por experimentação, no desenvolvimento de unidades de processo é oneroso e prolongado (SIAHPOOSH *et al.*, 2009).

Um modelo de uma coluna de leito fixo que compreenda todos fenômenos de transporte relevantes é necessário para um melhor entendimento do comportamento de novos adsorventes nos ciclos de adsorção/dessorção e para propostas de otimização. A partir de tais modelos é possível prever o perfil de temperatura e a curva de ruptura para um certo componente do gás ao longo da coluna (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

2.2 Desenvolvimento de um modelo matemático

Um modelo matemático completo, capaz de descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo é baseado em um conjunto de equações algébrico-diferenciais parciais, que representam conservação de massa, energia e quantidade de movimento, além de equações de taxa de transporte de massa, energia e isotermas de equilíbrio (HWANG *et al.*, 1995).

2.2.1 Balanço de massa na fase gasosa

O balanço de massa transiente de um componente da fase gasosa, incluindo o termo de dispersão axial, termo advectivo, termo de acumulação na fase fluida e um termo fonte causado pelo processo de adsorção nas partículas adsorventes pode ser representado pela seguinte equação para um volume de controle da coluna de adsorção (YANG, 1987):

$$-D_{zi} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial v c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2.1)$$

em que D_{zi} é o coeficiente de dispersão axial efetivo do componente i , c_i é concentração do componente i na fase gasosa, z representa a componente espacial na direção axial, v é a velocidade do gás, t representa o tempo, ε é a fração de vazios do leito, ρ_p é a massa específica bulk da fase sólida e \bar{q}_i é a concentração média do componente i no adsorvente.

As condições de contorno de Danckwerts são descritas a seguir:

$$\begin{aligned} [\text{c.i.:}] \quad t=0: \quad & c_i = 0, \bar{q}_i = 0 \quad (0 \leq z \leq L) \\ [1^{\text{a}} \text{ c.c.:}] \quad z=0: \quad & -D_{zi} \frac{\partial c_i}{\partial z} + v c_{0i} = v c_i \quad (t > 0) \\ [2^{\text{a}} \text{ c.c.:}] \quad z=L: \quad & \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad (t > 0) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Quando um fluido flui através de um leito fixo há uma tendência para que mistura axial ocorra. Tal mistura é indesejável, uma vez que a eficiência de separação é reduzida. A minimização da dispersão axial é, portanto, um dos objetivos em

um projeto, particularmente quando a separação é desfavorável. Existem dois mecanismos principais que contribuem para a dispersão axial: difusão molecular e turbulência proveniente do contato fluido-partícula com a separação do fluido e posterior recombinação em torno da partícula adsorvente (RUTHVEN, 1984). Os efeitos de todos mecanismos que contribuem para mistura podem ser agrupados em um único e efetivo coeficiente de dispersão axial, D_{zi} , calculado conforme correlação (WAKAO e FUNAZKRI, 1978):

$$\frac{\varepsilon D_{zi}}{D_{mi}} = 20 + 0,5ScRe \quad (2.3)$$

A difusividade molecular D_{mi} de um componente em um sistema gasoso binário pode ser estimada pela equação de Chapman-Enskog ou pela equação de Fuller-Schettler-Giddings (FULLER *et al.*, 1966).

$$D_{12} = \frac{10^{-3}T^{1,75} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{0,5}}{P \left[(\sum V_1)^{1/3} + (\sum V_2)^{1/3} \right]^2} \quad (2.4)$$

em que M_1 e M_2 são as massas molares dos componentes 1 e 2, P é a pressão total em atm, T é a temperatura em Kelvin e $\sum V_i$ é a soma do volume difusivo para o componente i , tabelado conforme (FULLER *et al.*, 1966). Na equação anterior, a difusividade é dada em cm^2/s . Para a difusividade de um componente em uma mistura, uma boa estimativa pode ser obtida da equação a seguir.

$$\frac{D_{m1}}{1 - Y_1} = \left(\sum_{j=2}^n \frac{Y_j}{D_{1j}} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

em que Y_i é a fração molar do componente i no gás.

Ao longo da coluna, a velocidade do gás varia com a temperatura e pressão. O perfil de velocidade do gás no leito pode ser encontrado acrescentando ao sistema de equações a equação de balanço de massa global, para todos componentes (KO *et al.*, 2005):

$$\frac{\partial vc}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2.6)$$

O termo c representa a concentração total dos componentes no gás. A equação anterior pode ser expressa em termos de pressão e temperatura ao ser combinada com a lei dos gases ideais, ou outra equação de estado.

Em sistemas traço, onde a concentração do componente adsorvível é muito pequena, e sistemas gasosos, onde a perda de carga é pequena, a variação de massa específica do gás pode ser negligenciada. Nesses casos, a variação na velocidade ao

longo da zona de transferência de massa pode ser considerada desprezível e a velocidade superficial pode ser considerada constante. O balanço de massa do componente se reduz a (SHAFEEYAN *et al.*, 2014):

$$-D_{zi}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + v\frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_p\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

Se o termo advectivo for muito superior à dispersão axial, o termo relativo à dispersão axial pode ser desprezado, reduzindo a equação para:

$$v\frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\rho_p\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2.8)$$

2.2.2 Modelos cinéticos

A cinética de transferência de massa pode ser classificada em duas categorias principais baseadas na premissa de equilíbrio local ou na existência de resistências à transferência de massa entre a partícula adsorvente e a fase gasosa (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

Modelo de equilíbrio local

Este modelo é baseado na existência de equilíbrio local instantâneo entre as concentrações do sólido e do fluido. Se a transferência de massa é relativamente rápida, a resistência à transferência de massa pode ter efeito desprezível. Como resultado, é considerado que a quantidade adsorvida é igual à de equilíbrio (SHAFEEYAN *et al.*, 2014):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i^*}{\partial t} \quad (2.9)$$

em que q_i^* é a concentração do componente i na fase sólida em equilíbrio com a fase gasosa.

Embora o sistema acima não seja comum na prática, sua solução analítica pode fornecer informações úteis sobre a dinâmica do sistema.

Modelos de resistência à transferência de massa

A resistência à transferência de massa compreende a resistência devido ao filme fluido que encobre o sólido adsorvente, a resistência à difusão do adsorbato do filme fluido para o interior dos macroporos e a resistência à difusão nos microporos. Dependendo das condições do sistema e do adsorvente, quaisquer uma das três pode controlar o processo e mais que uma resistência pode ser relevante (RUTHVEN, 1984). O caso mais comum na modelagem de processos de adsorção é o caso de difusão no

macroporo/microporo com resistência devido ao filme fluido externo (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

A Figura 2.1 ilustra conceitualmente um modelo idealizado, bastante empregado pela literatura. As equações do modelo cinético que são apresentados na sequência se baseiam nesse modelo.

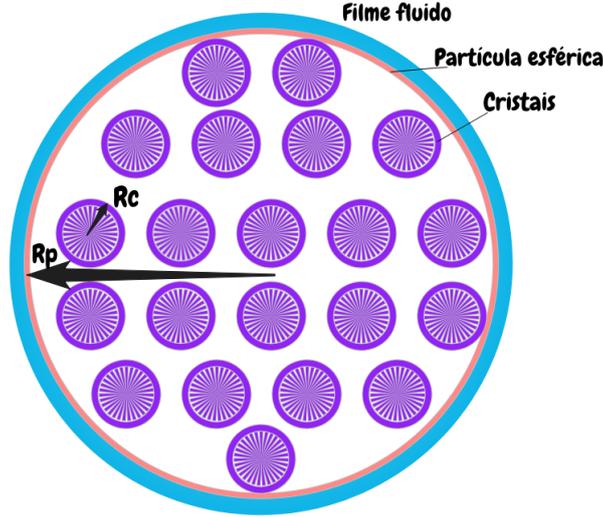


Figura 2.1: Modelo idealizado de uma partícula esférica

A concentração média do componente adsorvido no microporo é \bar{q}_i e na partícula é \bar{q}_i .

Resistência devido ao filme fluido externo

Assumindo estado estacionário na interface fluido-sólido, a taxa de transferência de massa para o filme externo é igual à difusão na superfície da partícula (FAROOQ *et al.*, 2001). Devido ao fato de que não é possível haver acumulação de adsorbato, a transferência para o filme e para o macroporo podem ser tratados como passos sequenciais, onde a conservação de massa é aplicada, sendo expressa pela seguinte equação para uma partícula esférica (JIN *et al.*, 2006):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{3k_{fi}}{R_p}(c_i - c_{pi}|_{t,R_p}) = \frac{3\varepsilon_p D_{pi}}{R_p} \left. \frac{\partial c_{pi}}{\partial R} \right|_{t,R_p} \quad (2.10)$$

em que k_{fi} é o coeficiente de transferência de massa devido ao filme fluido externo, R_p é o raio da partícula, ε_p é a porosidade do adsorvente, D_{pi} é a difusividade efetiva no macroporo, c_{pi} é a concentração do componente i no macroporo e R é a distância radial ao longo da partícula.

A espessura da camada de líquido em torno do sólido e conseqüentemente o coeficiente de transferência de massa é determinada pelas condições hidrodinâmicas

(RUTHVEN, 1984). O coeficiente de transferência de massa do filme externo pode ser estimado a partir da correlação abaixo, válida para uma grande faixa de condições (WAKAO e FUNAZKRI, 1978):

$$Sh = \frac{2k_{fi}R_p}{D_{mi}} = 2 + 1,1Sc^{1/3}Re^{0,6} \quad (2.11)$$

Resistência à difusão no macroporo

Dependendo da magnitude relativa do diâmetro do poro e do caminho livre médio, o transporte das moléculas de adsorbato no macroporo pode ocorrer por diferentes mecanismos (KARGER e RUTHVEN, 1992). O caminho livre médio é definido como a distância média percorrida entre duas colisões moleculares. Um gás em uma pressão elevada tem menor caminho livre médio e em baixa pressão tem maior caminho livre. Contudo, dependendo do diâmetro do poro, as colisões entre as moléculas e a parede do poro podem ser a principal resistência à difusão, denominada difusão de Knudsen. A molécula que colide com a parede do poro é instantaneamente adsorvida e posteriormente liberada em uma direção aleatória (RUTHVEN, 1984). Quando o caminho molecular médio é grande relativo ao diâmetro do poro, a difusão de Knudsen é dominante.

A difusão de Knudsen D_{ki} pode ser calculada conforme correlação abaixo (YANG, 1987):

$$D_{ki} = 9700r_p\sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.12)$$

em que r_p é raio médio do poro em cm, T em Kelvin e M é a massa molar da espécie difusiva.

Quando o caminho molecular médio é pequeno relativo ao diâmetro do poro, a difusão molecular *bulk* (D_{mi}) é o mecanismo de transporte dominante. Uma estimativa para (D_{mi}) foi apresentada no item anterior.

Para um mecanismo intermediário, um efeito combinado de Knudsen e difusão molecular constituem o mecanismo de transporte de massa, podendo ser determinada uma difusividade efetiva (D_{pi}), calculada através da equação de Bosanquet (YANG, 1987):

$$\frac{1}{D_{pi}} = \tau \left(\frac{1}{D_{ki}} + \frac{1}{D_{mi}} \right) \quad (2.13)$$

em que τ é o fator de tortuosidade.

Em relação à difusão no macroporo, o transporte ocorre no interior da partícula (RUTHVEN, 1984). Para esse caso, um balanço de massa para o componente i em uma partícula adsorvente esférica pode ser escrito como (DO, 1998):

$$\frac{\partial c_{pi}}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 D_{pi} \frac{\partial c_{pi}}{\partial R} \right) \quad (2.14)$$

A correspondente condição de contorno é apresentada a seguir:

$$R = 0 : \frac{\partial c_{pi}}{\partial R} = 0 \quad (t > 0) \quad (2.15)$$

Quando presente, a resistência devido ao fluido filme externo pode ser convertida em condição de contorno conforme equação a seguir (SHAFEEYAN *et al.*, 2014):

$$\varepsilon_p D_{pi} \frac{\partial c_{pi}}{\partial R} \Big|_{t, R_p} = k_{fi} (c_i - c_{pi}|_{t, R_p}) \quad (2.16)$$

Ou $c_i = c_{pi}|_{(t, R_p)}$ para o caso de não haver resistência devido ao filme externo, caso onde somente adsorbato é alimentado na coluna.

Resistência à difusão no microporo

Em microporos, no qual o diâmetro do poro não é muito maior que o diâmetro molecular, as moléculas adsorvidas não podem escapar do campo de força da parede do poro, mesmo no centro do poro (LEVAN *et al.*, 1999). O transporte em microporos pode ocorrer por três diferentes mecanismos: resistência em forma de barreira, no qual o adsorbente fica confinado na boca do microporo, resistência interior distribuída e um efeito combinado de ambas resistências (FAROOQ *et al.*, 2001).

A taxa de transferência de massa através da 'boca' de microporo pode ser expressa pelas seguintes equações (LEVAN *et al.*, 1999):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{bi} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.17)$$

em que k_{bi} é o coeficiente de resistência ao transporte de massa através da 'boca' do microporo.

Quando a difusão do gás é controlada pela resistência à barreira ou 'boca' de microporo.

Já quando a resistência interior distribuída é dominante a equação é:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{3D_{\mu i}}{R_c} \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_{r, R_c} \quad (2.18)$$

em que $D_{\mu i}$ é a difusividade do componente i no microporo, R_c é o raio do microporo e r é a distância radial ao longo do microporo.

Neste caso, um balanço de massa pode ser feito conforme equação a seguir, no qual a micropartícula é idealizada como sendo esférica (JIN *et al.*, 2006):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\mu i} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (2.19)$$

As condições de contorno correspondentes são:

$$r = 0 : \frac{\partial q_i}{\partial r} = 0 \quad (t > 0) \quad (2.20)$$

Quando uma combinação de ambas resistências é dominante, a equação para resistência em forma de barreira pode ser convertida em condição de contorno conforme equação a seguir (SHAFEEYAN *et al.*, 2014):

$$\left. \frac{3}{R_c} D_{\mu i} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r, R_c} = k_{bi} (q_i^* - q_i|_{t, R_c}) \quad (2.21)$$

Ou $q_i|_{t, R_c} = q_i^*$ quando não há resistência devido à barreira.

Cálculo da quantidade adsorvida

A quantidade adsorvida de um certo componente i pode ser calculada por integração do perfil de concentração no volume de controle no macroporo e microporo (JIN *et al.*, 2006):

$$\bar{q}_i = \varepsilon_p \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} c_{pi} R^2 dR + (1 - \varepsilon_p) \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} \bar{q}_i R^2 dR \quad (2.22)$$

Em que,

$$\bar{q}_i = \frac{3}{R_c^3} \int_0^{R_c} q_i r^2 dr \quad (2.23)$$

Na maioria dos processos que possuem seletividade cinética, a resistência dominante é tipicamente difusão em microporos (FAROOQ *et al.*, 2001).

Construção de um modelo completo

Um modelo cinético completo compreende todas as resistências citadas anteriormente. O termo $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$ da Equação 2.1 (balanço de massa na fase gasosa) é o termo fonte/sumidouro, que representa a variação da concentração do componente adsorvível no pellet. Dessa forma, um modelo completo para o balanço de massa compreende a Equação 2.1, suas condições de contorno e $\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$ calculado da forma a seguir:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon_p \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} c_{pi} R^2 dR + (1 - \varepsilon_p) \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} \bar{q}_i R^2 dR \right] \quad (2.24)$$

em que \bar{q}_i é a concentração média no microporo e calculada como:

$$\bar{q}_i = \frac{3}{R_c^3} \int_0^{R_c} q_i r^2 dr \quad (2.25)$$

As equações de balanço de massa no macroporo e microporo devem estar presentes no sistema de equações diferenciais. O balanço de massa em um volume de controle dentro do pellet segue a equação:

$$\frac{\partial c_{pi}}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 D_{pi} \frac{\partial c_{pi}}{\partial R} \right) \quad (2.26)$$

Com a resistência devido ao filme fluido externo como condição de contorno:

$$\varepsilon D_{pi} \frac{\partial c_{pi}}{\partial R} \Big|_{t, R_p} = k_{fi} (c_i - c_{pi}|_{t, R_p}) \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial c_{pi}}{\partial R} \Big|_{t, 0} = 0 \quad (2.28)$$

E condição inicial:

$$c_{pi}|_{0, R} = 0 \quad (2.29)$$

Associado ao balanço de massa no microporo, descrito por:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\mu i} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (2.30)$$

Com a resistência em forma de barreira como condição de contorno:

$$\frac{3}{R_c} D_{\mu i} \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_{r, R_c} = k_{bi} (q_i^* - q_i|_{t, R_c}) \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_{t, 0} = 0 \quad (2.32)$$

E condição inicial:

$$q_i|_{0, r} = 0 \quad (2.33)$$

Simplificação do modelo cinético - Força motriz linear

Os modelos descritos anteriormente refletem com boa exatidão a realidade dos fenômenos de transporte, porém apresentam grandes complexidades matemáticas. Expressões mais simples são frequente desejadas (CARTA e CINCOTTI, 1998). Normalmente são utilizados modelos simplificados que fazem uso de taxa de adsorção no sólido que independem das coordenadas espaciais. Tais modelos fazem uso de expressões de taxa de adsorção que consideram a transferência de massa entre o fluido e o sólido em termos de concentração média na partícula, sem se preocupar com a real natureza da resistência ao transporte (LEE e KIM, 1998). Modelos simplifi-

cados devem aumentar a aplicabilidade do modelo mantendo fidelidade ao sistema real. A aproximação mais frequente é a chamada “Força Motriz Linear (LDF-*Linear Driving Force*)”, que foi proposto pela primeira vez por GLUECKAUF e COATES (1947). Eles propuseram originalmente que a taxa de adsorção de uma espécie em uma partícula adsorvente é proporcional a diferença linear entre a concentração da espécie na superfície externa da partícula (concentração de equilíbrio) e a concentração média total dentro da partícula.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.34)$$

Dessa forma, todas as resistências ao transporte de massa são agrupadas em um único e efetivo coeficiente k_i , que pode ser expresso por uma única difusividade efetiva, considerando ambas difusividades, no macroporo e no microporo. A correlação a seguir foi proposta por FAROOQ e RUTHVEN (1990), em que todas as resistências foram consideradas relevantes (filme externo, macroporo e microporo):

$$\frac{1}{k_i} = \frac{R_p q_0}{3k_{fi} c_0} + \frac{R_p^2 q_0}{15\varepsilon_p D_{pi} c_0} + \frac{R_c^2}{15D_{\mu i}} \quad (2.35)$$

em que k_i é o coeficiente de resistência à transferência de massa global, c_0 é a concentração do componente i na de alimentação, q_0 é o valor de q no equilíbrio com c_0 na temperatura de alimentação do gás (T_0).

Embora esse modelo seja simples, ele pode prever resultados experimentais com boa exatidão (LEE e KIM, 1998).

Os parâmetros da equação acima já foram tratados nos itens anteriores, exceto o coeficiente de difusão no microporo ($D_{\mu i}$), que apresenta uma dependência da temperatura e da concentração, normalmente expressa pelas Equações 2.36 e 2.37. D_0 é chamada de difusividade corrigida (SIMO *et al.*, 2009).

$$D_{\mu i} = D_0 \left. \frac{d \ln P}{d \ln q} \right|_T \quad (2.36)$$

$$D_0 = D_\infty \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.37)$$

O termo dependente da concentração pode ser estimado a partir da isoterma de equilíbrio. Para isotermas de Langmuir, a Equação 2.36 pode ser modificada para a forma descrita na Equação 2.38 (YANG, 1987), representando a dependência da difusão com a concentração:

$$D_{\mu i} = \frac{D_0}{1 - \frac{q_i}{q_i^*}} \quad (2.38)$$

(RUTHVEN, 1984) expõe valores típicos para o coeficiente de difusão no microporo para peneiras moleculares e outros tipos de adsorventes.

Se a difusão no macroporo puder ser desprezada, a taxa de transferência de massa pode ser simplificada utilizando o modelo LDF (*Linear Driving Force*), que é matematicamente equivalente ao caso de modelagem do transporte no microporo pela resistência em forma de barreira (CAVENATI *et al.*, 2005):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{\mu i}(q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.39)$$

$$k_{\mu i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{bi}} + \frac{R_c^2}{15D_{\mu i}}} \quad (2.40)$$

em que $k_{\mu i}$ é a contante LDF para transferência de massa no microporo.

2.2.3 Balanço de energia

A adsorção é um processo exotérmico e a mudança de temperatura pode afetar o equilíbrio e a taxa de adsorção. Dessa forma, o balanço de energia deve ser considerado para obter maior exatidão dos resultados (SHAFEEYAN *et al.*, 2014). Três volumes de controles podem ser considerados: gás, sólido e parede da coluna.

Balanço de energia na fase gasosa

O balanço de energia da fase gasosa inclui a transferência de calor entre o gás e a superfície do sólido adsorvente e a energia transferida para a parede da coluna. O balanço pode ser escrito conforme equação a seguir (RUTHVEN, 1984):

$$-\lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \rho_g C_g \frac{\partial(vT_g)}{\partial z} + \rho_g C_g \frac{dT_g}{dt} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} h_f a_s (T_g - T_s) + \frac{4h_w}{\varepsilon d_{int}} (T_g - T_w) = 0 \quad (2.41)$$

em que λ_L é a dispersão axial efetiva, T_g é a temperatura do gás, ρ_g é a massa específica do gás, C_g é a capacidade calorífica do gás, h_f é o coeficiente de troca térmica entre o gás e o adsorvente, a_s é a razão entre a área superficial externa da partícula por volume, T_s é a temperatura do sólido, h_w é o coeficiente de troca térmica entre o gás e a parede da torre, d_{int} é o diâmetro interno da torre e T_w é a temperatura da parede.

A dispersão axial efetiva (λ_L) pode ser calculada conforme correlação a seguir (YANG, 1987):

$$\frac{\lambda_L}{k_g} = 7 + 0.5PrRe \quad (2.42)$$

em que k_g é a condutividade térmica.

O coeficiente de troca térmica entre o gás e o adsorvente (h_f) pode ser calculado conforme correlação a seguir, particularmente aplicável para altos números de Reynolds (WAKAO *et al.*, 1979):

$$Nu = \frac{2h_f R_p}{k_g} = 2 + 1,1Pr^{1/3}Re^{0,6} \quad (2.43)$$

A correlação a seguir pode ser usada para encontrar o coeficiente de troca térmica entre a parede e o gás (h_w) (DANTAS *et al.*, 2009):

$$Nu_w = \frac{2h_w d_{int}}{k_g} = 12,5 + 0,048Re \quad (2.44)$$

As condições de contorno são SHAFEEYAN *et al.* (2014):

$$\lambda_L \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=0} = -\rho_g C_g u|_{z=0} (T_g|_{z=0^-} - T_g|_{z=0}) \quad (2.45)$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.46)$$

$T_g|_{z=0^-}$ é a temperatura de alimentação.

Se o vaso for isolado internamente, o sistema pode ser considerado adiabático e, nesse caso, a capacidade térmica da parede é nula e a equação pode ser simplificada para:

$$-\lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \rho_g C_g \frac{\partial(vT_g)}{\partial z} + \rho_g C_g \frac{dT_g}{dt} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} h_f a_s (T_g - T_s) = 0 \quad (2.47)$$

Para sistemas traço e pequenas variações de temperatura, a equação pode ser simplificada considerando a velocidade constante.

Balanco de energia na fase sólida

O balanço de energia na fase sólida inclui o termo de acumulação, o termo de transferência de calor no filme e o calor gerado pela adsorção (DO, 1998):

$$\rho_p C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_f a_s (T_g - T_s) + \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (2.48)$$

em que C_s é a capacidade calorífica do adsorvente e ΔH_i é o calor de adsorção isostérico do componente i .

O calor de adsorção isostérico do componente i , quando não há nenhuma cobertura, pode ser calculado pela equação de Clausius-Clapeyron (YANG *et al.*, 1997).

Balço de energia na parede

O balanço de energia na parede da coluna inclui a transferência de calor para o ambiente externo e para a fase gasosa no interior da coluna (SILVA *et al.*, 1999):

$$\rho_w C_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = h_w a_w (T_g - T_w) + U a_a (T_\infty - T_w) \quad (2.49)$$

em que ρ_w é a massa específica do material da torre, C_w é a capacidade calorífica do material da torre, a_w é a razão entre a área superficial interna da torre pelo volume da parede, U é o coeficiente global de troca térmica entre a torre e o ambiente externo, a_a é a razão entre a área superficial externa da torre pelo volume da parede e T_∞ é a temperatura ambiente.

O coeficiente global de troca térmica (U) pode estimado por (INCROPERA e WITT, 1996):

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_{int}}{k_w} \ln \left(\frac{d_{ext}}{d_{int}} \right) + \frac{d_{int}}{d_{ext} h_{ext}} \quad (2.50)$$

em que k_w é a condutividade térmica do material da torre, h_{ext} é o coeficiente de convecção externo e d_{ext} é o diâmetro externo da torre.

O coeficiente de convecção externo (h_{ext}) pode ser estimado usando a seguinte correlação (INCROPERA e WITT, 1996):

$$\frac{h_{ext} L}{k_{ext}} = 0,68 + \frac{0,67 Ra^{1/4}}{[1 + (\frac{0,492}{Pr})^{9/12}]^{4/9}} \quad (2.51)$$

em que Ra é o número de Rayleigh.

Em sistemas adiabáticos, o balanço de energia na parede não é necessário.

2.2.4 Balço de quantidade de movimento

O fluido perde pressão à medida que percorre o leito da coluna, o que pode afetar o desempenho da separação. O balanço de quantidade de movimento considera os termos de perda de pressão e velocidade ao longo do leito e os relaciona através da equação de Ergun (YANG e LEE, 1998), apresentado na Equação 2.52. O tamanho de partícula, a velocidade do fluido e as dimensões do leito têm impactos significativos em fatores econômicos do processo, uma vez que eles determinam o custo de bombeio, a extensão da mistura axial e as propriedades de transferência de calor (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -K_D v - K_V v^2 \quad (2.52)$$

Em que K_D e K_V são parâmetros correspondendo aos termos de perda de pressão viscosas e cinéticas, respectivamente. Relações semi-empíricas para K_D e K_V podem

ser obtidas por (MACDONALD *et al.*, 1979):

$$K_D = \frac{150\mu(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \quad (2.53)$$

$$K_V = \frac{1,75(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p^2} \quad (2.54)$$

em que μ é a viscosidade do gás e d_p é o diâmetro do pellet.

2.3 Isotermas de adsorção

A medida da quantidade de gás adsorvida num sólido para uma faixa de pressões parciais em uma única temperatura estabelece um gráfico conhecido como isoterma de adsorção.

BRUNAUER *et al.* (1940) classificou as isotermas de adsorção física em 5 classes, como ilustrado na Figura 2.2. As isotermas para adsorventes microporosos, cujo tamanho de poro não é muito maior que o diâmetro da molécula de adsorbato, são normalmente do tipo I. Isto deve ao fato da existência de um limite de saturação correspondente ao preenchimento completo dos microporos. Eventualmente, se efeitos de atrações intermoleculares são fortes, uma isoterma do tipo V é esperada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais, tanto na superfície plana quanto na parede de poros que possuem dimensão muito superiores ao diâmetro da molécula de adsorbato. Isotermas do tipo II e III são observadas, geralmente, somente quando há uma grande variedade de tamanho de poros. Em tais sistemas há um aumento progressivo da acumulação de adsorbato indo de monocamada para multicamada de adsorção e então para condensação capilar. O aumento da capacidade em altas pressões é devido à condensação capilar (RUTHVEN, 1984). A classificação de BRUNAUER *et al.* (1940) serviu de base para a classificação de isotermas de adsorção adotadas pela IUPAC, que além da tipos mostrados na figura abaixo contém mais um tipo, com forma semelhante a escadas.

Nos últimos anos, uma grande variedade de modelos de isotermas de equilíbrio foram desenvolvidas (Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevish, Toth, etc.) em termos de três conceitos fundamentais (MALEK e FAROOQ, 1996). O primeiro conceito é a cinética, onde o equilíbrio de adsorção é definido como sendo um estado do equilíbrio dinâmico, onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais (LANGMUIR, 1916). O segundo conceito é a termodinâmica, sendo a base de vários modelos de isotermas e o terceiro conceito é a teoria potencial (DUBININ, 1960). Uma tendência interessante é a derivação de modelos baseados em mais de um conceito (RUTHVEN, 1984).

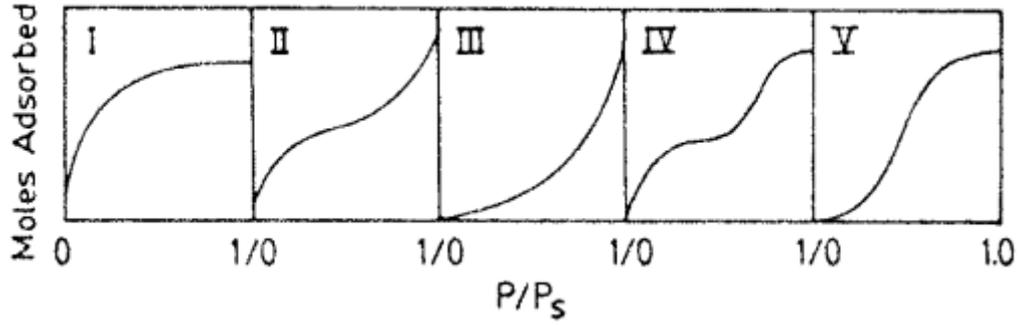


Figura 2.2: Classificação das isothermas por Brunauer

Isoterma de Langmuir

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada foi apresentado por Langmuir. O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar adsorção química em um conjunto de sítios de adsorção distintos. As premissas básicas nas quais o modelo se baseia são (RUTHVEN, 1984):

1. As moléculas são adsorvidas em um número fixo de locais bem definidos – sítios ativos;
2. Cada sítio ativo pode portar somente uma molécula de adsorbato;
3. Todos os sítios são equivalentes energeticamente;
4. Não há interação entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

O equacionamento pode ser descrito como:

$$q^* = q_{sat}(T) \frac{b(T)P_w}{1 + b(T)P_w} \quad (2.55)$$

em que P_w é a pressão parcial de água, $b(T)$ é uma constante de equilíbrio, $q_{sat}(T)$ é o número total de sítios por unidade de peso ou volume.

A equação anterior pode ser expressa em termos de concentração fazendo uso da lei dos gases reais.

A premissa de sítios ativos idênticos sem interação entre as moléculas adsorvidas implica que o calor de adsorção é independente da cobertura.

A constante de equilíbrio $b(T)$ deve seguir a lei de Vant Hoff (RUTHVEN, 1984):

$$b(T) = \frac{b_\infty}{\sqrt{T}} \exp\left(\sigma \frac{T_0}{T}\right), \text{ em que } \sigma = \frac{\Delta H_{iso}}{RT_0} \quad (2.56)$$

SIMO *et al.* (2009) consideraram q_{sat} dependente da temperatura e obtiveram bons resultados utilizando a correlação a seguir para uma zeólita 3A adsorvendo água:

$$q_{sat}(T) = q_{sat,ref} \exp \left[\delta \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) \right], \text{ com } \delta = 0,688 \quad (2.57)$$

Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller

BRUNAUER *et al.* (1938) desenvolveram um modelo simples de isoterma que considera adsorção em multicamada e o uso desse modelo para extrair a capacidade monocamada e então a área superficial específica, que é o parâmetro chave na caracterização de um adsorvente. Cada molécula na primeira camada adsorvida é considerada um sítio para as moléculas das camadas subsequentes. As moléculas da segunda e subsequentes camadas, que estão em contato com outras moléculas de adsorbato, em vez da superfície do adsorvente, se comportam como líquidos saturados, enquanto a constante de equilíbrio da primeira camada em contato com a superfície do adsorvente é diferente. A equação resultante para o modelo BET é (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{q^*}{q_{sat}} = \frac{C_{BET} \frac{p}{p_{sat}}}{\left(1 - \frac{p}{p_{sat}} \right) \left(1 - \frac{p}{p_{sat}} + C_{BET} \frac{p}{p_{sat}} \right)} \quad (2.58)$$

Em que p_{sat} representa a pressão de saturação do adsorvente líquido saturado.

A isoterma BET tem apresentado bons resultados quando a pressão reduzida é restrita a $0,05 < \frac{p}{p_s} < 0,35$ (RUTHVEN, 1984).

Isoterma de Freundlich

A isoterma de (FREUNDLICH, 1906) foi a primeira relação conhecida descrevendo uma adsorção não-ideal e reversível, não restrito à formação de monocamada. Esse modelo empírico pode ser aplicado à adsorção em multicamada, com distribuição de calor de adsorção e afinidades não uniformes sobre a superfície (ADAMSON e GAST, 1997).

A quantidade adsorvida é a soma da quantidade adsorvida em todos sítios ativos, com distintas energias de ligação, nos quais os sítios mais fortes são ocupados primeiro até que a energia de adsorção decresce em direção à completude do processo (ZELDOWITSCH, 1934).

A isoterma de Freundlich, Equação 2.59, é frequentemente criticada por sua ausência de fundamentos termodinâmicos, não aproximando a lei de Henry em concentrações ínfimas (HO *et al.*, 2002).

$$q^* = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.59)$$

Isoterma estendida de Langmuir

O modelo apresentado anteriormente pode ser facilmente estendido para sistemas binários ou multicomponente, resultando na seguinte equação (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{q_1^*}{q_{sat1}} = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \dots} \quad (2.60)$$

$$\frac{q_2^*}{q_{sat2}} = \frac{b_2 p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \dots} \quad (2.61)$$

KEMBALL *et al.* (1948) e BROUGHTON (1948) mostraram, independentemente, que $q_{sat1} = q_{sat2}$ para ter consistência termodinâmica. Para adsorção física de moléculas de tamanhos bem distintos tal premissa não corresponde à realidade (RUTHVEN, 1984).

Isotermas de Langmuir-Freundlich

Devido ao sucesso limitado do modelo de Langmuir na predição de equilíbrio de mistura, vários autores modificaram sua equação introduzindo expressões potenciais provenientes do modelo de Freundlich (RUTHVEN, 1984):

Mistura binária:

$$\frac{q_1^*}{q_{sat1}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1^{n_1} p_1 + b_2 p_2^{n_2} + \dots} \quad (2.62)$$

$$\frac{q_2^*}{q_{sat2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2} + \dots} \quad (2.63)$$

Embora termodinamicamente inconsistentes, essas expressões têm mostrado boa correlação empírica de equilíbrio de misturas binárias para alguns gases simples em peneiras moleculares (YON e TURNOCK, 1971) e são bastante empregadas em projetos.

Isoterma de Toth

A isoterma de Toth é uma modificação da equação de Langmuir visando a um melhor ajuste. Tem apresentado bons resultados para sistemas heterogêneos. Aproxima-se à lei de Henry em diluição infinita.

$$\frac{q^*}{q_s} = \frac{bp}{(1 + (bp)^t)^{1/t}} \quad (2.64)$$

em que b e t são parâmetros de ajuste da equação.

Recentemente, muitos trabalhos têm utilizado a Isoterma de Toth para ajustar o modelo aos dados experimentais.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1 Modelagem de Sistemas de Desidratação por Adsorção

3.1.1 Classificação de sistemas

Três casos gerais podem ser identificados dependendo da relação de equilíbrio, que pode ser linear, favorável ou desfavorável sobre a faixa de concentração correspondente à transição considerada. Tais casos podem ser classificados conforme representação adimensional das relações de equilíbrio, expressas em termos de variáveis normalizadas (RUTHVEN, 1984):

$$\begin{aligned} \text{Favorável:} \quad & \frac{q - q'_0}{q_0 - q'_0} > \frac{c - c'_0}{c_0 - c'_0} \\ \text{Linear:} \quad & \frac{q - q'_0}{q_0 - q'_0} = \frac{c - c'_0}{c_0 - c'_0} \\ \text{Desfavorável:} \quad & \frac{q - q'_0}{q_0 - q'_0} < \frac{c - c'_0}{c_0 - c'_0} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Em que $q_0 - q'_0$ e $c_0 - c'_0$ representam as respectivas variações nas concentrações da fase adsorvida e fluida ao longo da zona de transferência de massa para o componente considerado.

A dinâmica de um sistema de adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza da zona de transferência de massa e a complexidade do modelo matemático necessário para descrever o sistema. A seguinte classificação serve de base para uma análise mais detalhada (RUTHVEN, 1984):

1. A relação de equilíbrio pode ser classificada como:
 - (a) Isoterma linear: resposta dispersiva, ou seja, o comprimento da zona de transferência de massa aumenta ao longo do leito. Soluções analíticas

geralmente podem ser encontradas.

- (b) Isoterma favorável: a forma da zona de transferência de massa se aproxima do padrão constante. A solução analítica pode ser encontrada em alguns casos especiais.
- (c) Isoterma desfavorável: resposta dispersiva, ou seja, o comprimento da zona de transferência de massa aumenta ao longo do leito. Comumente observada durante a dessorção de uma espécie favoravelmente adsorvida. Soluções analíticas geralmente não são possíveis.

2. Isotérmico ou quase isotérmico:

- (a) Isotérmico: resistência à transferência de calor pode ser negligenciada. O espalhamento da frente de concentração é devido inteiramente à dispersão axial e resistência à transferência de massa. Esta é a situação usual em sistemas cromatográficos, no qual o componente adsorvido está presente somente em baixas concentrações em um gás inerte.
- (b) Quase isotérmico: a transferência de calor entre o fluido e o sólido é lenta o suficiente para provocar espalhamento da frente de concentração, embora a transferência de calor entre a coluna e o ambiente externo seja rápida o suficiente para prevenir a formação de uma frente térmica distinta e uma zona de transferência de massa secundária associada.

3. Em relação ao nível de concentração do componente adsorvível:

- (a) Sistema traço: o componente a ser adsorvido está presente somente em concentrações baixas em um gás inerte. Mudança na velocidade devido à variação de densidade do fluido na zona de transferência de massa é negligenciável.
- (b) Sistema não-traço: a espécie a ser adsorvida está presente em altas concentrações, suficientes para provocar variação significativa na velocidade do fluido através da zona de transferência de massa.

4. Em relação ao termo dispersivo no modelo:

- (a) Fluxo empistonado: a dispersão axial é negligenciável, de modo que o termo $D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ do modelo de fluxo pode ser desprezado.
- (b) Fluxo empistonado dispersivo: a dispersão axial é significativa, de modo que o termo $D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$ do modelo de fluxo deve ser considerado.

5. Em relação ao modelo cinético:

- (a) Resistência à transferência de massa desprezível: assume-se a premissa de equilíbrio instantâneo em todos os pontos da coluna.
- (b) Resistência à transferência de massa única:
 - i. Taxa linear: assume-se um coeficiente global de transferência de massa, com parâmetros agrupados.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - q) \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(c^* - c)$$
 - ii. Modelo difusivo: a resistência dominante à transferência de massa é a difusão intra-partícula, que é descrita por uma equação de difusão com condições de contorno associadas.
- (c) Duas resistências à transferência de massa:
 - i. Resistência devido ao filme fluido externo que encobre a partícula e devido à difusão intra-partícula.
 - ii. Duas resistências internas (macroporo e microporo).
- (d) Três resistências: resistência devido ao filme fluido externo e duas resistências devido à partícula (macroporo e microporo).

3.1.2 Seleção de um modelo representativo

A resolução de um modelo de um sistema de adsorção em leito fixo requer a solução simultânea de um sistema de equações diferenciais parciais representando balanço de massa, energia e quantidade de movimento, além de taxas de transporte de massa e equações de equilíbrio. A solução simultânea desse complexo sistema de equações exige soluções numéricas complexas, geralmente apresentando tempo de resposta inconvenientemente longos. Portanto, é recomendado o uso de modelos reduzidos com capacidade de predição satisfatória, de modo a reduzir o tempo de cálculo e facilitar a otimização (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

Um dos sistemas de adsorção mais simples é representado por um sistema isotérmico com um componente a ser adsorvido em um gás inerte. Tal sistema exhibe somente uma zona de transferência de massa e o comportamento dinâmico pode ser analisado em detalhes. Sistemas com dois componentes adsorvíveis, sem a presença de gás inerte, também apresentam somente uma única zona de transferência de massa, mas seu comportamento dinâmico possui maior complexidade devido ao acoplamento entre as isotermas de equilíbrios e as equações de taxa de adsorção para as duas espécies. A complexidade do modelo matemático depende do nível de concentração, das equações de taxas de transferência de massa e do modelo de fluxo (RUTHVEN, 1984).

Uma hipótese bastante praticada na literatura e amplamente aceita em muitos estudos é de que o gradiente de concentração radial pode ser negligenciado em muitos casos (JEE *et al.*, 2002).

A mudança de temperatura ao longo do leito pode afetar o perfil de concentração, principalmente quando a concentração do componente adsorvido é elevada, onde o calor de adsorção gera ondas térmicas. Portanto, além do efeito da transferência de massa, o efeito de geração e transporte de energia pode ser significativo (REZAEI e GRAHN, 2012).

Quando a concentração do componente adsorvível é elevada ou o sólido utilizado possui características que geram grande perda de carga ou o leito possui grande relação comprimento/diâmetro, a pressão não é constante ao longo do leito e, como consequência, um balanço de quantidade de movimento deve ser incluído no modelo (SHAFEEYAN *et al.*, 2014). Porém, em sistemas traço, gasosos ou leitos com pequena relação comprimento/diâmetro, onde a perda de carga é pequena, a variação na velocidade ao longo da zona de transferência de massa pode ser considerada desprezível, a velocidade superficial e a pressão podem ser consideradas constantes e o balanço de quantidade de movimento pode ser desprezado (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

Em unidades industriais de desidratação, onde o fluxo advectivo é prevacente, e quando a razão comprimento por diâmetro não é muito grande, a perda de calor através da parede e a acumulação de calor na parede podem ser desprezadas em comparação com a quantidade de calor provocada pelo calor de adsorção, resultando em uma operação quase adiabática (LEE *et al.*, 1999).

A maioria dos estudos realizados até hoje basearam-se na aproximação por força motriz linear (LDF). O sucesso e a ampla aplicação do modelo LDF se deve à sua consistência física e enorme economia de tempo computacional em comparação com modelos mais detalhados (SIRCAR e HUFTON, 2000).

As condições e composição do fluido devem ser levadas em consideração na escolha de um adsorvente. Para o gás natural, os principais componentes são os hidrocarbonetos leves e alguns contaminantes como H_2O , CO_2 e H_2S . O calor de adsorção da água e sua afinidade com zeólitas são bem superiores aos dos demais componentes, seguindo a ordem: $H_2O > H_2S > CO_2 > CH_4$ (RUTHVEN, 1984). Isso causa o efeito de deslocamento de um componente por outro ao longo do leito, onde o componente mais forte desloca o mais fraco à medida que a zona de transferência de massa daquele caminha pelo leito. Porém, em relação à desidratação de gás natural, dependendo das condições e da concentração relativa, deve ser contabilizada a interferência competitiva dos outros contaminantes no dimensionamento do leito.

As zeólitas geralmente são selecionadas para remoção de água de gás natural em relação a outros sólidos dissecantes (KOHL e NIELSEN, 1997), apesar de outros

tipos de adsorventes ainda serem bastante empregados em determinadas aplicações. As zeólitas atingem um nível mais profundo de desidratação. Além disso, os atributos de peneira molecular permitem uma alta seletividade na adsorção de água e rejeição de todas outras espécies comumente existentes no gás natural (metano, dióxido de carbono e demais hidrocarbonetos) (Env, 2006).

GHOLAMI e TALAIE (2010) investigaram os efeitos das simplificações em um modelo matemático abrangente na desidratação de gás natural por adsorção. O gás natural foi representado por CH_4 , CO_2 , H_2O e N_2 . As principais características do modelo abrangente foram: variação da velocidade do gás ao longo de leito, perda de pressão calculada pela equação de Ergun, isoterma de Langmuir estendida, Peng-Robinson como relação PVT, concentração e temperatura constante na direção radial, fluxo empistonado dispersivo, leito isolado, modelo cinético baseado em resistência à difusão nos macroporos e LDF nos microporos. O modelo foi resolvido pelo método dos volumes finitos. Os resultados mostraram que a aplicação das premissas de distribuição uniforme de temperatura dentro do pellet, equilíbrio térmico entre gás e partículas e condições isotérmicas e isobáricas não tiveram efeitos significativos nas previsões. Concluiu-se também que a resistência externa à transferência de massa foi desprezível nas condições de operação industrial dos processos de desidratação de gás e que os modelos LDFs, que incorporam todas resistências agrupadas, devem ser usados com cautela, um vez que nem sempre é capaz de prever o desempenho do leito adequadamente.

SIMO *et al.* (2009) utilizaram uma planta piloto para investigar a adsorção de uma mistura de nitrogênio, água e etanol gasosos em zeólita 3A. As curvas de ruptura foram utilizadas para estudar os efeitos da pressão, temperatura, vazão, tamanho do pellet e concentração na resistência global de transferência de massa. Dados experimentais foram analisados através de um modelo, cujas principais características foram: fluxo empistonado dispersivo na direção axial e sem gradientes na direção radial, modelo não-isotérmico, velocidade variável, gás ideal, isobárico, gradiente de temperatura no pellet desprezado, transferência de calor do pellet devido à resistência do filme fluido, modelo LDF global e isoterma de Langmuir. A equação de Darken foi usada para contabilizar a dependência da difusividade nos microporos com a temperatura e concentração. Foi revelada uma forte dependência da temperatura; a inclinação das curvas de ruptura aumentaram com a temperatura, indicando dependência da difusão nos microporos. A difusão de macroporos também teve efeito considerável ao variar a pressão e tamanho do pellet. Com alto número de Reynolds, a velocidade do gás teve um efeito fraco. A transferência de massa foi controlada pela difusão nos microporos à medida que a pressão diminuiu e a concentração de água aumentou, mas foi observado uma transição para o mecanismo de difusão de macroporos em altas temperaturas.

A resistência global à transferência de massa não é o principal fator que provoca a dessorção em altas temperaturas. A dessorção em altas temperaturas vem das relações de equilíbrio, o aumento da temperatura gera redução em q^* , $q_{sat}(T)$ e $b(T)$ na equação de Langmuir.

Até os dias atuais muitos trabalhos têm sido feitos visando melhorar as previsões das relações de equilíbrio, que ainda mostram-se insatisfatórias em muitos casos. Em (GORBACH *et al.*, 2004) pode ser encontrada uma análise de um grande conjunto de isotermas para adsorção de mistura com vapor de água em zeólita 4A: Langmuir, Henry-Langmuir, Freundlich, Freundlich-Dubinin-Astakhov, Dubinin-Astakhov, Dubinin-Radushkevich, Toth, Sips, BET e Aranovich, com parâmetros fixos e variando com a temperatura. Foram encontradas algumas discrepâncias em todos casos e proposto uma nova relação com melhor ajuste aos dados.

KIM *et al.* (2016) analisaram as relações de equilíbrio de mistura com vapor de água em zeólita 3A, 13X e zeólita Y desaluminizada (DAY) nas temperaturas de 293,15 K, 303,15 K e 313,15 K e pressões relativas P/P_{sat} até 0,95. Os dados experimentais foram correlacionados usando os modelos de Aranovich-Donohue e Frenkel-Halsey-Hill, com as isotermas de Langmuir, Toth, UNILAN e Sips. Foi encontrado que a equação de Aranovich-Donohue com a isoterma de Sips rendeu melhores previsões para todos adsorventes e casos.

LOUGHLIN (2009) analisou a adsorção de mistura com vapor de água em uma zeólita 4A, considerando a hipótese de dois sítios distintos de adsorção e ajustando os dados às isotermas de dois sítios de Langmuir e Toth. Foi encontrado que a isoterma de dois sítios de Langmuir se ajustou adequadamente aos dados e que a análise pode ser estendida para outras zeólitas como a 3A, 5A, 10X, 13X, etc.

A Tabela 3.1 resume algumas das premissas, métodos e ferramentas mais comuns encontradas na literatura:

3.2 Projeto de Unidades de Desidratação TSA

A descrição do processo, dinâmica e principais equipamentos envolvidos podem ser encontradas no Capítulo 1.

Geralmente o projeto de sistemas de desidratação de gás natural é feito através de correlações empíricas algébricas e heurísticas aproximadas. Tais aproximações falham no entendimento do processo físico e geralmente não são soluções otimizadas (WAHEDI *et al.*, 2016).

Não existe prática consolidada no mundo no que diz respeito ao limite entre as etapas de estudo de viabilidade, projeto conceitual e básico. Varia de empresa para empresa o grau de avanço requerido para cada etapa, que depende também fortemente do cenário econômico. Por exemplo, em cenários onde o barril de petróleo

Tabela 3.1: Abordagem de modelos e ferramentas na literatura

Natureza de Equilíbrio	Efeitos Térmicos	Concentração do adsorbato
- Isoterma Linear - Isoterma Favorável - Isoterma Desfavorável	- Isotérmico - Quase isotérmico - Não isotérmico - Adiabático	- Insignificante - Significante
Modelo de Fluxo	Modelo Cinético	Isotermas
Empistonado Empistonado dispensivo Dispersão radial	Força motriz linear Filme fluido externo Macroporo Microporo Combinado	Langmuir Toth BET Estendida de Langmuir Langmuir-Freundlich
Método numérico	Integrador	Ferramenta/Linguagem
Diferenças finitas Colocação ortogonal Volumes finitos Elementos finitos Correção do fluxo	DGEAR LSODA GEAR ODEs DASPK LSODE	gPROMS COMSOL C++/C# Matlab Fortran

está com preço elevado, os projetos conceituais/estudos de viabilidade de plantas de plataformas podem dispensar o dimensionamento, visto que provavelmente o investimento dará retorno. Caso o cenário seja o oposto, é desejável o máximo de informações já nas etapas iniciais. O adiantamento de informações e otimizações já nas etapas iniciais do projeto seria vantajoso desde que o tempo e custo adicional para isso não fosse impeditivo, ou seja, que os métodos de dimensionamento e procedimentos de gestão estivessem automatizados e bem determinados. Este trabalho tem como objetivo dar um passo nessa direção.

3.2.1 Projeto Conceitual e Estudos Preliminares

CAMPBELL (2004) apresenta uma metodologia de dimensionamento de todo sistema de desidratação de gás natural e recomenda seu uso em projetos preliminares e estudos de viabilidade. A metodologia não apresenta uma modelagem matemática rigorosa do fenômeno de adsorção, pois se baseia em propriedades médias do adsorvente e do gás. Por outro lado, dimensiona todo o sistema, que possui grande interação entre todos equipamentos presentes.

Essa abordagem de dimensionamento tem gerado resultados confiáveis e coerentes com dimensionamentos feitos por fabricantes. Apresenta bons resultados desde que se tenha propriedades médias representativas do adsorvente e do gás. A determinação das propriedades médias do gás pode ser obtida em qualquer software

comercial/livre e as do adsorvente podem ser obtidas através do próprio fabricante, da literatura ou de experimentos.

CAMPBELL (2004) parte de alguns critérios de dimensionamento, regras heurísticas ou premissas para determinar as variáveis livres do sistema. Tais premissas são resultados de anos de prática operacional na indústria. Esse método pode ser facilmente otimizado em relação a custos ao ser associado com otimizadores e um função objetivo que visa reduzir o custo de investimento. Para isso, um esforço algébrico deve ser feito para transformar as premissas em restrições matemáticas e as variáveis determinadas pelo método em variáveis livres, que são combinadas e variadas dentro das restrições para atingir o ótimo.

Outros métodos para dimensionamentos preliminares podem ser encontrados em: (RUTHVEN, 1984), (YANG, 1987), (MANNING e THOMPSON, 1991) e (ARNOLD e M.STEWART, 2008).

3.2.2 Considerações gerais para Projetos

A escolha de condições ótimas de operação de um sistema é um problema de otimização complexo, pois o efeito de todas as variáveis de processo (tempo de ciclo, comprimento do leito, temperaturas de adsorção e dessorção, velocidade do gás de purga) estão acoplados (RUTHVEN, 1984), e também provoca impactos indiretos em outras unidades da plataforma.

Os principais parâmetros a serem determinados são: configuração (número de leitos adsorvendo e dessorvendo), tempo de adsorção, tempo de regeneração destinado ao aquecimento do leito (dessorção), tempo de regeneração destinado ao resfriamento do leito (preparação para adsorção), diâmetro dos vasos, altura de leito, percentual do gás tratado destinado à etapa de regeneração, tempo de espera (destinado para preparação para adsorção, manobras de válvulas e intervenção operacional), temperatura do gás de regeneração, escolha do sólido adsorvente, tamanho de partícula, dentre outras. Na sequência são apresentadas algumas características desse sistema.

Defasagem dos leitos

Os leitos em adsorção operam de forma defasada, de modo que a continuidade operacional seja possível. Conforme exemplo da Figura 1.1, quando a zona de transferência de massa está na metade do primeiro leito, a zona de transferência de massa do segundo está quase no final e o terceiro terminando a regeneração.

Estado Estacionário Cíclico

A etapa de adsorção deve ser terminada antes da zona de transferência de massa alcançar a saída do leito, de modo a não desespecificar o gás. Dessa forma, a etapa

de adsorção não é executada até o fim do processo e, portanto, a parte final do leito ainda apresenta capacidade não utilizada, o que reduz a capacidade real do adsorvente. Da mesma forma, a etapa de dessorção pode não regenerar o leito completamente dependendo do tempo destinado ao aquecimento do leito. Com isso, quando o leito sai de adsorção e entra em dessorção existe uma camada de leito não completamente saturada, ou seja, existe um perfil de concentração. E quando o leito sai de dessorção e entra em adsorção pode existir uma camada de leito com água não removida. Partindo de qualquer estado inicial de concentração de adsorbato no leito, o perfil de distribuição irá convergir para um estado estacionário no qual a concentração em qualquer posição no leito em qualquer região irá permanecer a mesma nos ciclos subsequentes, a partir de um determinado número de ciclos (RUTHVEN, 1984). Isso é chamado de estado estacionário cíclico.

Fluxo reverso no leito em dessorção

Conforme mencionado anteriormente, no final da etapa de dessorção pode existir uma camada que não se regenera completamente. Se for empregado fluxo-direto na etapa de dessorção, ou seja, o sentido do fluxo no leito em adsorção é igual ao em dessorção, o adsorbato residual no final do leito irá contaminar o gás tratado com água quando for para a etapa de adsorção. Este problema é evitado utilizando-se fluxo-reverso na etapa de dessorção, quando o sentido do fluxo no leito em adsorção é oposto ao em dessorção. Dessa forma, qualquer adsorbato residual é acumulado na entrada do leito, não afetando a pureza do gás tratado (RUTHVEN, 1984).

Tempo de adsorção máximo e dessorção mínimo

Nos termos do item anterior, o volume do leito determina um tempo de adsorção máximo, que pode ser extraído da curva de ruptura. A partir desse ponto o gás tratado sairia da especificação. Apesar do volume do leito ser o principal determinante do tempo de adsorção máximo, outros fatores também são relevantes, como por exemplo a vazão de gás em um leito, determinado pelo número de leitos, o percentual de gás tratado destinado à regeneração, que retorna ao início o processo somando-se ao gás de entrada na Unidade, etc. Todos esses fatores determinam em conjunto um tempo de adsorção máximo. O tempo de adsorção (variável de projeto) deve ser menor que o máximo calculado, de preferência próximo, para não desperdiçar parte não utilizada do leito.

Similarmente, o volume de leito em conjunto com os demais parâmetros do sistema determinam um tempo de dessorção mínimo para que a água seja removida do leito adequadamente. Ou seja, o tempo destinado ao aquecimento do leito deve ser suficiente para regenerar. Esse tempo pode ser extraído das curvas de ruptura.

Da mesma forma, o tempo destinado ao resfriamento do leito em regeneração deve ser suficiente para resfriar o leito adequadamente.

As três restrições de tempo citadas anteriormente devem ser atendidas, uma de tempo máximo e duas de tempo mínimo. Ao determinar o tempo de adsorção também determina-se o tempo de regeneração. Exemplo: se temos uma configuração de dois leitos, um adsorvendo e outro dessorvendo, um leito projetado para um tempo de adsorção de 16h terá o mesmo tempo para regenerar (excluindo-se o tempo de espera). Se fossem 8h, o leito em regeneração teria 8h para regenerar. Se a configuração fosse de dois leitos adsorvendo para um regenerando, um leito projetado para um tempo de adsorção de 8h teria somente 8h/2 para regenerar (excluindo-se o tempo de espera), pois os leitos são defasados. Os detalhes dessas contas são detalhadas no Apêndice A.

Temperatura de operação

Uma baixa temperatura de operação na etapa de adsorção aumenta a capacidade do adsorvente e geralmente também sua seletividade. Entretanto, se a espécie a ser adsorvida é fortemente adsorvida, uma grande temperatura de regeneração pode ser necessária para uma dessorção efetiva. Portanto, existe uma temperatura de operação ótima, mas na prática a adsorção se dá na temperatura ambiente, visto que o aquecimento ou resfriamento do gás é, na maioria dos casos, inviável economicamente (RUTHVEN, 1984) ou pode ocasionar condensação no leito.

A temperatura de regeneração é um parâmetro a ser determinado no projeto. É fortemente dependente das características físico-químicas do adsorvente utilizado, sua resistência à temperatura e afinidade com a água.

Escolha do adsorvente

Quando o nível de desidratação não é muito elevado, a sílica gel é mais adequada, por causa de sua alta capacidade de adsorção e fácil regeneração, mas se baixa umidade é necessária, então a peneira molecular é mais adequada (RUTHVEN, 1984). Conforme discutido anteriormente, as zeólitas geralmente são selecionadas para a desidratação de gás natural. Ao projetar uma Unidade, o projetista deve selecionar um ou mais adsorventes, pois a escolha do sólido influencia profundamente nos parâmetros de projeto e no seu custo. Uma prática comum de projeto é selecionar um adsorvente com características inferiores, de modo que a Unidade esteja adequada a outro adsorvente com características superiores e favorecendo a ampla concorrência no futuro. Contudo, essa prática pode conduzir a um custo de investimento muito elevado. Então, existe um ótimo entre os custos de investimento e os custos operacionais. A caracterização dos dados e sua ampla disponibilização

também pode ser um fator limitante para um projeto otimizado.

Tempo de troca do leito

Ao longo anos o adsorvente vai perdendo capacidade, degradando com o decorrer dos ciclos. A perda de atividade se deve, entre outras coisas, a uma combinação de altas temperaturas, umidade e contaminantes tais como olefinas. Durante um experimento, a perda de atividade de uma zeólita do tipo A foi de 0,03 kg H_2O /kg de adsorvente em 725 ciclos de 2h (RUTHVEN, 1984). Ainda existem questionamentos se a perda de atividade é devida ao número de ciclos ou ao tempo exposto ao aquecimento. Alguns fabricantes apresentam somente o número de ciclos que o adsorvente suporta, contudo a literatura indica que o tempo exposto a condições severas é o fator mais relevante.

Em relação ao projeto, o leito deve ser projetado para sua pior capacidade, ou seja, no final da vida útil. Tipicamente, a capacidade de adsorção no final de uma vida útil de 3 anos é estimada como 50% da inicial. Após instalada a Unidade, se o adsorvente perder mais capacidade do que o esperado, o leito atingirá os 50% mais rapidamente e o tempo de troca será inferior a 3 anos.

3.2.3 Custo de investimento e operação

O custo de uma unidade de desidratação de gás natural varia bastante com os valores das variáveis livres. Muitos projetos não consideram essa dependência e grande oportunidade de redução de custo pode ser desperdiçada. Contudo, a determinação exata e precisa dos custos envolvidos não é uma tarefa fácil. As referências podem divergir bastante com localidade e período.

SEIDER *et al.* (2003) apresentaram algumas metodologias que podem ser utilizadas para esse propósito, desde aproximações menos precisas baseadas em regras de proporção considerando unidades similares a métodos mais precisos nos quais um grande número de informações devem estar disponíveis.

WAHEDI *et al.* (2016) consideraram os custos de aquisição, valor presente líquido dos custos operacionais e dos custos relativos à troca de leito como sendo a função objetivo do problema de otimização de um projeto de sistema de adsorção. Foi calculado o custo de aquisição dos principais equipamentos e multiplicado por um fator de Lang de 6. Os custos dos vasos e compressores centrífugos foram extraídos da Matches engineering company Web site (www.matches.com). Os custos dos demais equipamentos foram extraídos de (PETERS *et al.*, 2003a). O custo do separador foi calculado da seguinte forma: considerou-se o separador sendo vertical e o diâmetro do vaso foi calculado com base na velocidade limite de uma gota de líquido de 125 μm . O comprimento do separador foi calculado como sendo três vezes o diâmetro.

Outras fontes bastante empregadas para cálculo de custos são encontradas em (TOWLER e SINNOTT, 2013), (PETERS *et al.*, 2003a), (GUTHRIE, 1969) e (GUTHRIE, 1974).

3.2.4 Otimização

Não existem muitos trabalhos na literatura sobre otimização de unidades TSA (*Temperature Swing Adsorption*). Por outro lado existem alguns trabalhos nesse sentido para unidades PSA (*Pressure Swing Adsorption*), que em alguns aspectos são semelhantes a TSA. A seguir é apresentado um panorama geral.

WAHEDI *et al.* (2016) propuseram um método de otimização de uma unidade de desidratação de gás natural, aplicando MINLP (*Mixed Integer Nonlinear Programming*) com o objetivo de minimizar o valor presente líquido dos custos do sistema em toda sua vida útil, atendendo a restrições de processo. Comparado com o método proposto por MANNING e THOMPSON (1991), foi alcançada uma economia de até 36%.

Alguns autores têm buscado otimizar sistemas *swing* através abordagens alternativas. Na abordagem *black box* o otimizador elege um conjunto de variáveis para cada experimento e executa o modelo até a convergência do CSS. No fim, a função objetivo e as restrições são retornadas ao otimizador. Essa abordagem é capaz de lidar com modelos mais complexos, porém demanda grande esforço computacional (JIANG *et al.*, 2003). Na abordagem *equation oriented*, o CSS é convertido em uma função erro, que deve ser minimizada em conjunto com as demais restrições de projeto. Em sistemas com grande número de iterações para atingir o CSS, essa abordagem proporciona uma grande redução de tempo de cálculo. Um otimizador baseado em gradiente pode ser aplicado para indicar a melhor direção e, como a jacobiana é normalmente mal-condicionada, um método híbrido com região de confiança é sugerido (JIANG *et al.*, 2003). Ainda assim o custo computacional é elevado. Por exemplo, a otimização de uma função objetivo de um sistema PSA, com 7 variáveis de decisão, consumiu 122 h em um computador 2.4 GHz CPU para convergência completa (JIANG *et al.*, 2003).

WAHEDI *et al.* (2016) propuseram uma solução que considera a otimização em duas etapas. A primeira etapa substitui as EDP's do modelo por um modelo algébrico não-linear semi-empírico obtido da solução de equilíbrio proposta por RHEE *et al.* (1970) e aplica um fator de eficiência, de modo a considerar efeitos de transferência de massa. O MINLP é transformado em um conjunto de NLP's, que abrangem todas combinações possíveis de variáveis inteiras. O conjunto de NLP's é otimizado para um conjunto aleatório de valores iniciais. Na segunda etapa, a otimização contempla as EDP's de alta acurácia, com os valores da solução ótima

da primeira etapa. As quatro restrições do problema de otimização foram baseadas no tempo de ruptura, balanço de tempos do ciclo, tempo de regeneração e queda de pressão no leito. A primeira etapa do problema de otimização foi resolvida utilizando o `fmincon`, com opção SQP, do MATLAB e segunda etapa foi resolvida através do software gPROMS, utilizando o método das diferenças finitas centrais de quarta ordem. Cada otimização consumiu cerca de 2 horas.

Em outro trabalho, WAHEDI *et al.* (2015) propuseram um método de otimização e dimensionamento de sistemas de remoção de enxofre de uma unidade tipo *Claus Tail Gas Clean Up* baseado em TSA, aplicando otimização MINLP (*Mixed Integer Nonlinear Programming*) com o objetivo de minimizar os custos em toda sua vida útil, atendendo a restrições de processo. Foram selecionadas sete variáveis de decisão: comprimento e diâmetro do leito, vazão de gás de regeneração, temperatura do gás de regeneração, tempo destinado à regeneração, número de leitos e tempo de adsorção. Seis restrições operacionais foram incluídas, entre as quais: queda de pressão, área, tempo de ruptura e balanço de tempo do ciclo. O tempo de adsorção e o tempo mínimo de regeneração foram determinados resolvendo as EDP's que representam o modelo. Foi assumido: perfil de velocidade, concentração e temperatura uniformes na direção radial; dependência axial e temporal das concentrações, temperaturas, pressões e velocidades; gás ideal; isoterma estendida de Langmuir e força motriz linear. A solução fez uso da mesma metodologia descrita no parágrafo anterior, exceto pelo método de colocação ortogonal de segunda ordem. Foi alcançada uma economia significativa com o uso de TSA em comparação com o método SCOT, que é o processo mais comum de remoção de enxofre.

JIANG *et al.* (2003) desenvolveram um novo método determinação do estado estacionário cíclico (CSS) e otimização de sistemas tipo PSA para separação de O_2 do ar. Métodos de região de confiança e escalonamento foram aplicados para lidar com mau-condicionamento e não-linearidades. A otimização do processo PSA se deu através do algoritmo rSQP. Nessa abordagem, a convergência do CSS é alcançada somente na solução ótima, reduzindo o esforço computacional. Tem sido proposta, na literatura, duas formas de determinação direta do CSS. A primeira faz uso de discretização temporal e espacial pelo método das diferenças finitas ou dos elementos finitos. A segunda utiliza o método *Shooting*, com discretização somente da variável espacial, convertendo as EDP's em DAE's, que são integradas no tempo e as sensitividades avaliadas. As sensitividades são então usadas na determinação da nova estimativa das variáveis de decisão usando aproximação de Newton. Porém, essas alternativas são bastante suscetíveis a falhas e ainda consomem bastante tempo. Para contornar as não-linearidades e mal-condicionamento foi aplicado um algoritmo que utiliza uma combinação dos passos de Newton e Gradiente descendente dentro de uma região de confiança. Além disso, uma aproximação da Jacobiana é feita para

reduzir tempo computacional. Para o problema de otimização, a discretização foi feita utilizando o método dos volumes finitos, por ser um método conservativo, que preserva os balanços de massa e energia. O CSS é colocado com uma restrição do problema.

RAJASREE e MOHARIR (2000) desenvolveram uma estratégia de simulação baseada em modelo adaptativo a dados reais através de regressão de parâmetros. Foi desenvolvido um *software* com as etapas de simulação/sintonização/otimização para um processo PSA. Foi utilizado um modelo rigoroso para representar uma planta PSA flexível em vez da planta real e um modelo menos rigoroso como simulador. A planta tem como objetivo separar O_2 do ar. As principais características do modelo rigoroso foram: sistema isotérmico, resistência à difusão no microporo e difusividade independente da concentração, isoterma de Langmuir, velocidade do fluido variável, adsorvente esférico, fluxo empistonado sem dispersão axial e radial e pressão constante nas etapas de adsorção e dessorção. As principais características modelo rigoroso foram: relação de equilíbrio linear, velocidade constante, termo de acumulação não incorporado no modelo. Tal estratégia mostrou-se interessante do ponto de vista da adaptação de um modelo a múltiplos cenários e adsorventes, podendo ser aplicado tanto na operação quanto em projetos.

Capítulo 4

Método Proposto

Neste trabalho, foi utilizado o método de otimização dos poliedros flexíveis, desenvolvido por NELDER e MEAD (1965), que foi aplicado em dois modelos, sendo o primeiro baseado em regras empíricas de projeto estabelecidas pela prática operacional e sintetizadas em (CAMPBELL, 2004) e o segundo em modelagem fenomenológica rigorosa. CAMPBELL (2004) foi adaptada à otimização, resultando em desigualdades ou restrições de projeto. Esse desenvolvimento pode ser consultado no Apêndice A. Uma função objetivo foi proposta com base no CAPEX e OPEX, utilizando os métodos descritos em (SEIDER *et al.*, 2003) e (TOWLER e SINNOTT, 2013). O método das diferenças finitas foi utilizado para resolver o problema numérico. Todas equações foram inseridas no programa Matlab. Os resultados da otimização com modelo empírico serviu como dado de entrada para a otimização com o modelo fenomenológico. Parte dos critérios utilizados na primeira otimização foram substituídos por equações diferenciais que representam o balanço de massa, energia, taxa de captura de adsorvente, etc.

A otimização envolve dois tipos de variáveis: variáveis fixas (como temperatura, teor de água no gás de entrada, etc), que deverão ter seus valores determinados antes de iniciar o projeto, e variáveis livres (como diâmetro e altura do leito, número de vasos, etc), que deverão ser ajustadas de modo a gerar o menor custo ou o maior retorno, atendendo a todas restrições de projeto. A Figura 4.1 ilustra os principais aspectos envolvidos no problema de otimização.

4.1 Restrições de projeto do modelo empírico

Esse modelo não representa o fenômeno de adsorção com exatidão, pois se baseia em propriedades médias do adsorvente e do gás. Por outro lado, dimensiona todo o sistema, que possui grande interação entre todos equipamentos. Essa abordagem de dimensionamento tem gerado resultados confiáveis e coerentes com dimensionamentos feitos por fabricantes, desde que se tenha boas propriedades médias do gás

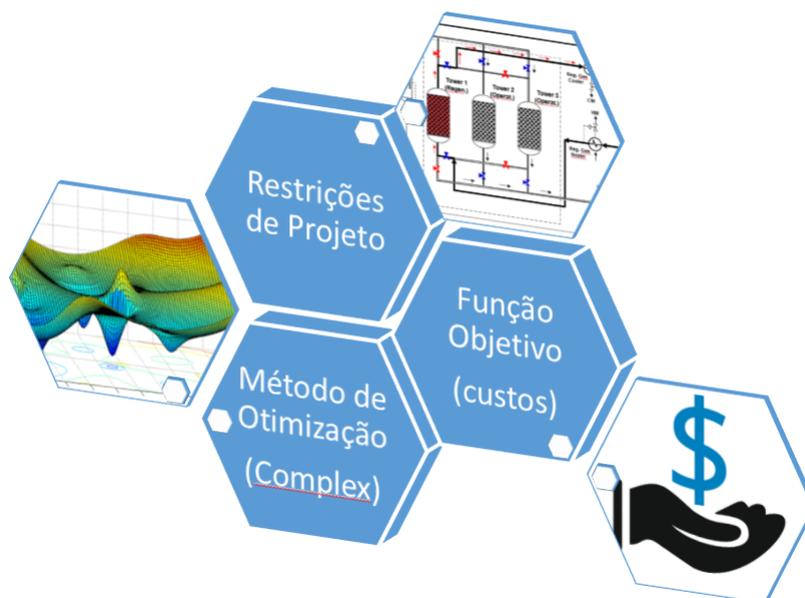


Figura 4.1: Os principais aspectos envolvidos no problema de otimização

e do adsorvente. Fabricantes usualmente se utilizam das mesmas ferramentas para projetar sistemas de desidratação de gás natural por peneiras moleculares aliado a uma grande base de dados e informações de projeto e operação,

CAMPBELL (2004) parte de alguns critérios de dimensionamento para determinar as variáveis livres do sistema. Para um projeto ótimo, é necessário inverter essa ordem. Valores são alocados em variáveis livres e a combinação dessas variáveis e das variáveis fixas devem atender aos critérios. Para tanto, foi feito um esforço algébrico para transformar o método e deixá-lo adequado à otimização. As variáveis fixas ou de entrada foram reunidas em constantes, de forma que o equacionamento fosse dependente somente de constantes e de variáveis livres, que são apresentadas na Tabela 4.1. Tal manipulação algébrica pode ser consultada no Apêndice A, apresentando como resultado 26 constantes contendo todas as variáveis fixas e 9 inequações contendo 7 variáveis livres e as 26 constantes.

Tabela 4.1: Variáveis de projeto ou livres do modelo empírico

Descrição	Posição no vetor
Número de leitos adsorvendo	x_1
Tempo de adsorção	x_2
% do gás para regeneração	x_3
Diâmetro do vaso	x_4
Altura do leito	x_5
% do tempo de regeneração para aquecimento	x_6
Tempo de <i>stand-by</i> ou de espera	x_7

As restrições de projeto, provenientes do Apêndice A, podem ser consultadas na

Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Restrições de projeto do modelo empírico

Restrição	< 0	Número
$\frac{L}{D} < 6,0$	$\frac{1,15x_5}{x_4} - 6,0$	1
$\frac{L}{D} > 1,5$	$1,5 - \frac{1,15x_5}{x_4}$	2
$\frac{\Delta P}{L} < 10$	$C_2 \frac{x_3}{x_1 x_4^2} + C_3 \left(\frac{x_3}{x_1 x_4^2} \right)^2 - 10$	3
$\frac{\Delta P}{L} > 5$	$5 - C_2 \frac{x_3}{x_1 x_4^2} - C_3 \left(\frac{x_3}{x_1 x_4^2} \right)^2$	4
$V_{leito} > V_{adsnecessário}$	$-\pi \frac{x_4^2 x_5}{4} + C_4 \frac{x_2 x_3}{x_1}$	5
$Q_{reg} > Q_{aqnecessário}$	$-100C_{18}(x_3 - 1) + \frac{C_{15} \frac{x_2 x_3}{x_1} + C_{16} x_5 x_4^2 + C_{17} x_4^3}{\frac{x_6}{100} \left(\frac{x_2}{x_1} - x_7 \right)}$	6
$Q_{reg} > Q_{resfnecessário}$	$-100C_{18}(x_3 - 1) + \frac{C_{24} \frac{x_2 x_3}{x_1} + C_{22} x_5 x_4^2 + C_{23} x_4^3}{\frac{100 - x_6}{100} \left(\frac{x_2}{x_1} - x_7 \right)}$	7
$\frac{\Delta P_{min}}{L} > 0,23$	$0,23 - C_{25} \frac{x_3 - 1}{x_4^2} - C_{26} \left(\frac{x_3 - 1}{x_4^2} \right)^2$	8
$\frac{t_{ads}}{Leitos} - t_{espera} > 0$	$-\frac{x_2}{x_1} + x_7$	9

As restrições 1 e 2 são baseadas no critério de que o comprimento do leito sobre o diâmetro deve estar entre 6,0 e 1,5. Em (CAMPBELL, 2004) essa faixa é mais estreita, entre 6,0 e 2,5, porém tem-se notado que em alguns dimensionamentos de fabricantes são utilizados valores menores que 2,5. Foi considerada uma altura adicional de 15% da altura do leito para demais camadas de sólidos contidos no vaso.

As restrições 3 e 4 são baseadas no critério de que a perda de pressão por comprimento de leito deve estar entre 10 e 5 kPa/m. Em (CAMPBELL, 2004) essa faixa é mais estreita, entre 10 e 7 kPa/m, porém tem-se notado que em alguns dimensionamentos de fabricantes são utilizados valores menores que 7 kPa/m.

A restrição 5 é baseada no critério de que o volume do leito deve ser superior ao volume de adsorvente necessário calculado com base na massa de água a ser removida e nas propriedades do sólido.

A restrição 6 é baseada no critério de que a vazão mássica de gás de regeneração deve ser superior à vazão mássica necessária ao aquecimento do leito durante a regeneração.

A restrição 7 é baseada no critério de que a vazão mássica de gás de regeneração deve ser superior à vazão mássica necessária ao resfriamento do leito durante a regeneração.

A restrição 8 é baseada no critério de que a mínima perda de pressão por comprimento de leito durante a regeneração deve ser superior a 0,23 kPa/m.

A restrição 9 é baseado no balanço temporal do ciclo, impedindo que o programa assuma valores absurdos.

A região de busca do algoritmo foi limitada de modo que a solução tenha sentido físico. Os valores mínimos e máximos das variáveis de busca (x_1 a x_7) estão presentes nos vetores Lb e Ub, respectivamente:

$$Lb = [1 \ 6 \ 1,01 \ 1,0 \ 1,5 \ 30 \ 0,9]$$

$$Ub = [7 \ 30 \ 1,45 \ 4,5 \ 20 \ 80 \ 2]$$

4.2 Modelagem fenomenológica

4.2.1 Premissas

O modelo matemático utilizado para descrever a dinâmica de adsorção considera isoterma de adsorção não-linear favorável por se tratar de sólidos com elevada afinidade à adsorção de vapor de água, fluxo empistonado axial e a taxa global de transferência de massa aproximado por força motriz linear (*Linear Driving Force-LDF*), adequado ao problema de otimização e suficientemente exato para propostas de projeto.

Foram incorporados no equacionamento o balanço de massa e de energia. Uma análise de sensibilidade indicou que o balanço de quantidade de movimento não foi relevante para as condições de interesse, contudo a perda de carga foi considerada na restrição de perda de carga por comprimento máxima e mínima, calculado pela Equação de Ergun. O balanço de energia também não foi relevante para o leito em adsorção nas condições de interesse, tendo sido relevante somente para o leito em regeneração. Contudo, também não foi verificada variação significativa no tempo de resolução e foi decidido manter o balanço de energia.

A representação do modelo leva em consideração as seguintes premissas: vaso isolado internamente e sem troca de calor com o meio ambiente (adiabático), dispersão radial desprezível, mudanças na velocidade do fluido desprezível, partículas

de adsorvente homogêneas em tamanho, densidade e esféricas com fração de vazios constante.

Os casos aqui estudados apresentam baixa concentração de água no gás natural saturado, na ordem de 2000 ppm, o que enseja algumas simplificações no modelo. Não é relevante considerar a dispersão radial, pois uma boa distribuição de gás radialmente é requisito de fabricação das colunas. A baixa concentração de adsorbato, a maior homogeneidade das peneiras moleculares e o nível de acurácia requerido permitem a utilização da isoterma de Langmuir, cujas principais considerações são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo e bem definido de sítios;
- Cada sítio só pode ter uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas.

O método das diferenças finitas foi empregado para a discretização da coordenada espacial. Em uma breve comparação com os métodos da colocação ortogonal, resíduos ponderados e correção de fluxo não indicaram diferença significativa em termos de exatidão e velocidade. Foi empregado o *solver* ODE23T do MATLAB.

4.2.2 Balanço de massa

Foi utilizado a Equação 2.1, com condição contorno dada pela Equação 2.2 e os cálculos dos parâmetros apresentados no Item 2.2.1. O modelo cinético para taxa de captura baseou-se na Equação 2.34, com resistência calculada pela Equação 2.35 e a dependência da difusão com a concentração no microporo pela Equação 2.38. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.55. Tais equações foram adimensionadas, como detalhado no Apêndice B e o resultado é sintetizado nas equações a seguir:

Balanço de massa global:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \chi}{\partial \ell} + \frac{\partial \chi}{\partial \tau} + D_g \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0 \quad (4.1)$$

Taxa de captura:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \Gamma(\gamma^* - \gamma) \quad (4.2)$$

Isoterma de Langmuir:

$$\gamma^* = \frac{\kappa \cdot \chi}{1 + K_L \cdot C_0 \cdot \chi} \quad (4.3)$$

Em que χ é a concentração de água no gás, γ a concentração de água no sólido, ℓ a unidade de comprimento do leito e τ a unidade de tempo adimensionais. D_g , Γ , κ e Pe são grupos adimensionais, cujos cálculos encontram-se no Apêndice B.

A seguir são apresentadas as condições de contorno, basedas na Equação 2.2, para cada etapa do ciclo.

Para a coluna adsorvendo pela primeira vez, antes de atingirmos o estado estacionário cíclico:

$$\begin{aligned}\tau = 0 : \quad \chi = 0, \gamma = 0 & \quad (0 \leq \ell \leq 1) \\ \ell = 0 : \quad \chi - \frac{1}{Pe} \frac{\partial \chi}{\partial \ell} = 1 & \quad (\tau > 0) \\ \ell = 1 : \quad \frac{\partial \chi}{\partial \ell} = 0 & \quad (\tau > 0)\end{aligned} \quad (4.4)$$

Condições de contorno para a coluna adsorvendo após ter sido regenerada, em que a concentração do sólido será aquela quando findo o tempo de regeneração (t_{reg}):

$$\begin{aligned}\tau = 0 : \quad \chi = 0, \gamma = \gamma(t_{reg}) & \quad (0 \leq \ell \leq 1) \\ \ell = 0 : \quad \chi - \frac{1}{Pe} \frac{\partial \chi}{\partial \ell} = 1 & \quad (\tau > 0) \\ \ell = 1 : \quad \frac{\partial \chi}{\partial \ell} = 0 & \quad (\tau > 0)\end{aligned} \quad (4.5)$$

Considerou-se que o gás no interior da coluna encontra-se seco (não o gás que deixa a coluna de regeneração, que está saturado) ao sair de etapa de regeneração e entrar na etapa de adsorção, pois o gás de alimentação do leito regenerando está seco, assim como a quase totalidade do leito após regenerar. Uma alternativa é considerar o gás em equilíbrio com o sólido na temperatura final de regeneração (próximo da temperatura de alimentação), que também é próximo de zero.

A regeneração ocorre do fundo para o topo do vaso, ao contrário da adsorção. Dessa forma, foi feita uma inversão na resposta do leito regenerado quando recebida pela coluna a iniciar a adsorção, ou seja, o último elemento discreto da coluna regenerada é o primeiro da coluna a adsorver.

Condições de contorno para a coluna regenerando após passar pela etapa de adsorção, onde a concentração do sólido será aquela quando findo o tempo de adsorção (t_{ads}):

$$\begin{aligned}\tau = 0 : \quad \chi = 1, \gamma = (t_{ads}) & \quad (0 \leq \ell \leq 1) \\ \ell = 0 : \quad \chi - \frac{1}{Pe} \frac{\partial \chi}{\partial \ell} = 0 & \quad (\tau > 0) \\ \ell = 1 : \quad \frac{\partial \chi}{\partial \ell} = 0 & \quad (\tau > 0)\end{aligned} \quad (4.6)$$

Considerou-se que o gás no leito encontra-se saturado (não o gás que deixa a coluna de adsorção, que está seco) ao sair de etapa de adsorção e entrar na etapa

de regeneração, pois o gás de alimentação do leito regenerando está saturado, assim como a quase totalidade do leito após adsorver. Uma alternativa é considerar o gás em equilíbrio com o sólido na temperatura da coluna, que também seria próximo da saturação.

Assim como na etapa adsorção, foi feita uma inversão na resposta do leito adsorvido quando recebida pela coluna a iniciar a regeneração, ou seja, o último elemento discreto da coluna adsorvida é o primeiro da coluna a regenerar.

4.2.3 Balanço de energia

Para o balanço de energia na fase gasosa foi utilizada a Equação 2.47, com condição contorno dada pelas Equações 2.45 e 2.46. Os cálculos dos parâmetros são apresentados no Item 2.2.3. O balanço de energia no sólido é representado pela Equação 2.48. Tais equações foram adimensionalizadas, como detalhado no Apêndice B e o resultado é sintetizado nas equações a seguir:

Balanço de energia para o gás:

$$-\Omega_1 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \theta}{\partial \ell} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \Omega_2 (\theta - \theta_s) = 0 \quad (4.7)$$

Balanço de energia para o sólido:

$$-\Omega_3 (\theta - \theta_s) + \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} + \Omega_4 \cdot S \cdot (\gamma^* - \gamma) = 0 \quad (4.8)$$

Em que θ é a temperatura do gás e θ_s é a temperatura do sólido. $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ e Ω_4 são grupos adimensionais, cujos cálculos encontram-se no Apêndice B.

A seguir são apresentadas as condições de contorno, basedas nas Equações 2.45 e 2.46, para cada etapa do ciclo.

Condições de contorno para a coluna adsorvendo:

$$\begin{aligned} \tau = 0 : \quad \theta = 1, \theta_s = 1 & \quad (0 \leq \ell \leq 1) \\ \ell = 0 : \quad \frac{\partial \theta}{\partial \ell} + \Omega_5 (1 - \theta|_{z=0}) = 0 & \quad (\tau > 0) \\ \ell = 1 : \quad \frac{\partial \theta}{\partial \ell} = 0 & \quad (\tau > 0) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Após a etapa de aquecimento do leito, considerou-se que o gás atinge a temperatura igual à temperatura de alimentação do gás na coluna que adsorve, pois a etapa de resfriamento e o tempo de espera garantem tempo suficiente para resfriar o leito à condição original.

Condições de contorno para a coluna regenerando após passar pela etapa de adsorção, em que a concentração e a temperatura do sólido serão aquelas quando

findo o tempo de adsorção (t_{ads}). A temperatura de regeneração é uma variável de otimização e foi alocada na variável x_8 , sendo acrescentada às variáveis da Tabela 4.1.

$$\begin{aligned}
\tau = 0 : \quad & \theta = \theta(t_{ads}), \theta_s = \theta_s(t_{ads}) \quad (0 \leq \ell \leq 1) \\
\ell = 0 : \quad & \frac{\partial \theta}{\partial \ell} + \Omega_5 \left(\frac{x_8}{T_0} - \theta|_{z=0} \right) = 0 \quad (\tau > 0) \\
\ell = 1 : \quad & \frac{\partial \theta}{\partial \ell} = 0 \quad (\tau > 0)
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Assim como na etapa adsorção, foi feita uma inversão na resposta do leito adsorvido quando recebida pela coluna a iniciar a regeneração, ou seja, o último elemento discreto da coluna adsorvida é o primeiro da coluna a regenerar.

4.2.4 Propriedades

O adsorvente considerado foi uma zeólita 3A, cujas propriedades estão expostas na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Propriedades do adsorvente

Sigla	Parâmetro	Valor	Referência
ρ_b	Massa específica <i>bulk</i>	770 kg/m^3	(SIMO <i>et al.</i> , 2009)
ξ_b	Fração de vazios do leito	0,4219	(KIM <i>et al.</i> , 2016)
ξ_p	Fração de vazios do pellet	0,37	(SIMO <i>et al.</i> , 2009)
d_p	Diâmetro da partícula	1,8 mm	Nota 1
r_p	Raio médio do macroporo	$0,4 \mu\text{m}$	(RUTHVEN, 1984)
r_c	Raio médio do cristal	$17 \mu\text{m}$	(RUTHVEN, 1984)
a_s	Área superficial	$500 \text{ m}^2/\text{g}$	(YANG, 1987)
$c_{p_{ads}}$	Calor específico	1045 J/kg/K	(SIMO <i>et al.</i> , 2009)
ΔH_{iso}	Calor isostérico de adsorção	57950 J/mol	(SIMO <i>et al.</i> , 2009)

Notas:

1. Fabricantes disponibilizam sólidos normalmente em dois tamanhos nominais: 1/16" e 1/8".
2. O raio da estrutura cristalina, a difusividade no cristal e o raio médio do macroporo variam drasticamente de acordo com fabricante do material. Neste trabalho foram considerados valores médios representativos presentes em (RUTHVEN, 1984). Esses valores afetam significativamente o desempenho.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir e a capacidade de adsorção de saturação estão apresentados na Tabela 4.4 (SIMO *et al.*, 2009), que considera uma mistura gasosa de N_2 , água e etanol em um adsorvente comercial. Os parâmetros utilizados para a isoterma não representam com total acurácia o fenômeno que se pretende

simular, pois para isso seria necessário testes experimentais. Uma análise de sensibilidade indicou uma influência majoritária do parâmetro $q_{sat,ref}$ e uma pequena contribuição do parâmetro b ao observar o resultado final do dimensionamento. A comparação entre as referências apresentadas no capítulo de Referências Bibliográficas indicou uma boa correspondência entre $q_{sat,ref}$ para o mesmo tipo de zeólita, indicando que o parâmetro da Tabela 4.4 está adequado. Em relação ao parâmetro b , o ideal seriam ajustes experimentais, mas devido a sua menor contribuição para o resultado final, os valores da Tabela 4.4 foram considerados preliminarmente adequados.

Tabela 4.4: Parâmetros de equilíbrio de Langmuir para água na zeólita 3A

$q^* = q_{sat}(T) \frac{b(T)P_w}{1 + b(T)P_w}$	$b_\infty = 5,3126 \cdot 10^{-10} K^{0,5} Pa^{-1}$
$b(T) = \frac{b_\infty}{\sqrt{T}} \exp\left(\sigma \frac{T_0}{T}\right)$	$\sigma = 23,235 = \frac{\Delta H_{iso}}{RT_0}$
$q_{sat}(T) = q_{sat,ref} \exp\left[\delta \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right]$	$q_{sat,ref} = 10,7446 \text{ mol/kg}$
	$\delta = 0,68792$
	$T_0 = 300K$

A capacidade de adsorção de saturação no final da vida útil de 3 anos do leito foi estimada como 50% da inicial. O dimensionamento da unidade deve ser feito para essa condição, no final da vida útil do adsorvente. Ou seja, o $q_{sat,ref}$ da Tabela 4.4 deve ser multiplicado por 50%, e o parâmetro que entra efetivamente na isoterma de Langmuir é $q_{sat,ref} = 5,373 \text{ mol/kg}$.

Interpretando de outra maneira, o leito deverá ser substituído quando esse perder 50% de atividade e estima-se que essa troca seja de 3 em 3 anos. Como é visto adiante, foi considerado um perda de atividade média por ciclo com o objetivo de estimar os custos com a troca de leito, mas esse cálculo não entra na modelagem, somente no cálculo dos custos.

A difusividade da água no gás foi estimada pela Equação 2.4. A difusividade no macroporo foi calculada conforme Equações 2.12 e 2.13, com tortuosidade (τ) de 2 (SIMO *et al.*, 2009). A difusividade considerada no microporo foi de $4,05 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (RUTHVEN, 1984) e corrigida com a concentração pela Equação 2.38.

Com as difusividades, o coeficiente global de transporte de massa k_i pode ser calculado pela Equação 2.35.

As propriedades do gás foram estimadas através de Peng-Robinson e mantidas constante no espaço e tempo, sendo que sua variação foi observada ser insignificante no resultado final. O fator de compressibilidade situa-se em torno de 0,86 na coluna

de adsorção e de 1,0 a 0,86 ao longo do leito na coluna regenerando para as condições aqui abordadas. As temperaturas no leito regenerando situam-se na faixa típica de 290°C na entrada a cerca de 40° na saída (temperatura de alimentação do gás na unidade), no início da regeneração. À medida que a regeneração prossegue o leito vai se aquecendo e a temperatura do gás se aproximando de 290°C na entrada e saída.

4.3 Restrições de projeto do modelo fenomenológico

Em relação às restrições de projeto do modelo empírico, foi adicionado a variável de otimização x_8 (temperatura de regeneração) e retirado o tempo de espera (x_7), conforme Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Variáveis de projeto para a otimização com modelo

Descrição	Posição no vetor
Número de leitos adsorvendo	x_1
Tempo de adsorção	x_2
% do gás para regeneração	x_3
Diâmetro do vaso	x_4
Altura do leito	x_5
% do tempo de regeneração para aquecimento	x_6
Temperatura de regeneração	x_8

As restrições de projeto do modelo fenomenológico foram modificadas em relação às restrições do modelo empírico pela substituição das restrições 5 e 6 por resultados daquele. Em síntese, a temperatura de adsorção definida deve ser menor que o tempo de adsorção máximo em estado estacionário cíclico e o tempo de aquecimento definido para regeneração deve ser maior que o tempo de aquecimento mínimo. As demais restrições foram mantidas. A Tabela 4.6 apresenta as restrições.

4.4 Função Objetivo

A resposta final da otimização depende em grande parte também da função objetivo. Dessa forma, foram comparadas quatro referências em relação aos custos de aquisição de equipamentos: (SEIDER *et al.*, 2003), (TOWLER e SINNOTT, 2013), (MATCHES, 2014) e (PETERS *et al.*, 2003b). As duas últimas são páginas na internet que disponibilizam informações de custo, sendo que a última é a versão digital de (PETERS *et al.*, 2003a). Os valores dos equipamentos foram trazidos para

Tabela 4.6: Restrições de projeto do modelo fenomenológico

Restrição	< 0	Número
$\frac{L}{D} < 6,0$	$\frac{1,15x_5}{x_4} - 6,0$	1
$\frac{L}{D} > 1,5$	$1,5 - \frac{1,15x_5}{x_4}$	2
$\frac{\Delta P}{L} < 10$	$C_2 \frac{x_3}{x_1 x_4^2} + C_3 \left(\frac{x_3}{x_1 x_4^2} \right)^2 - 10$	3
$\frac{\Delta P}{L} > 5$	$5 - C_2 \frac{x_3}{x_1 x_4^2} - C_3 \left(\frac{x_3}{x_1 x_4^2} \right)^2$	4
especificação do gás	$t_{ads} - t_{ads_{maximo}}$	5
regeneração do gás	$t_{reg_{minimo}} - t_{reg_{aa}}$	6
$Q_{reg} > Q_{resf}$ necessário	$-100C_{18}(x_3 - 1) + \frac{C_{24} \frac{x_2 x_3}{x_1} + C_{22} x_5 x_4^2 + C_{23} x_4^3}{\frac{100 - x_6}{100} \left(\frac{x_2}{x_1} - x_7 \right)}$	7
$\frac{\Delta P_{minP}}{L} > 0,23$	$0,23 - C_{25} \frac{x_3 - 1}{x_4^2} - C_{26} \left(\frac{x_3 - 1}{x_4^2} \right)^2$	8
$\frac{t_{ads}}{Leitos} - t_{espera} > 0$	$-\frac{x_2}{x_1} + x_7$	9

o mesmo período de comparação pelo índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*).

Uma unidade característica de plataformas de petróleo da costa brasileira (vazão por volta de 3000000-7000000 m^3/d e pressões por volta de 40-60 bar) foi dimensionada e os custos de aquisição dos equipamentos pertinentes foram estimados em cada referência. Os resultados estão sintetizados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

Percebe-se que as referências apresentam variações entre si. Na Figura 4.3 é apresentada uma comparação relativa, tendo em vista que a resposta do problema de otimização é dependente da proporção entre os custos dos equipamentos e não do custo total.

Para ficar mais claro, foram separados os equipamentos que fazem parte do 'pacote de adsorção' daqueles que fazem parte do 'pacote de regeneração', os quais competem entre si em relação ao custo.

A Figura 4.4 representa uma certa discrepância entre as referências, indicando

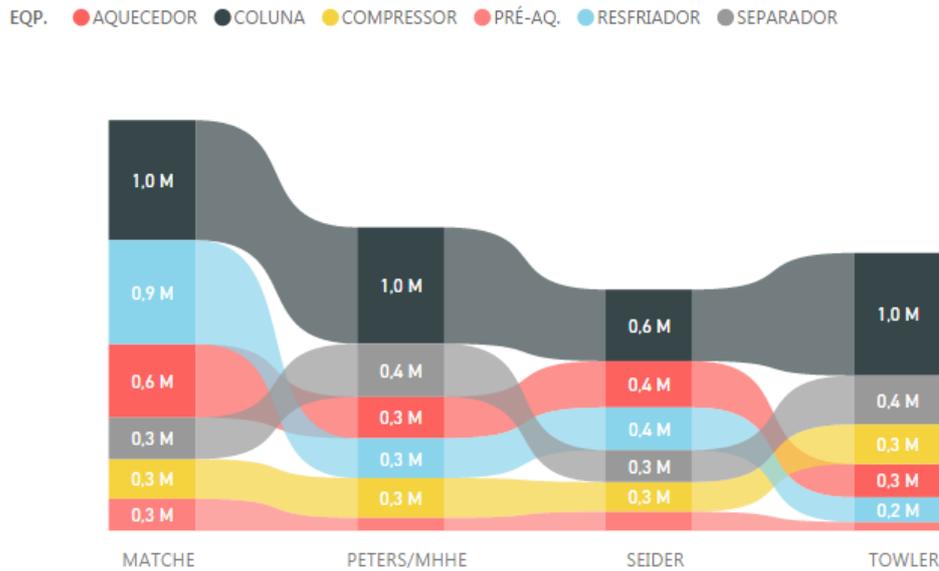


Figura 4.2: Custo de aquisição por referência e equipamento (milhões US\$)

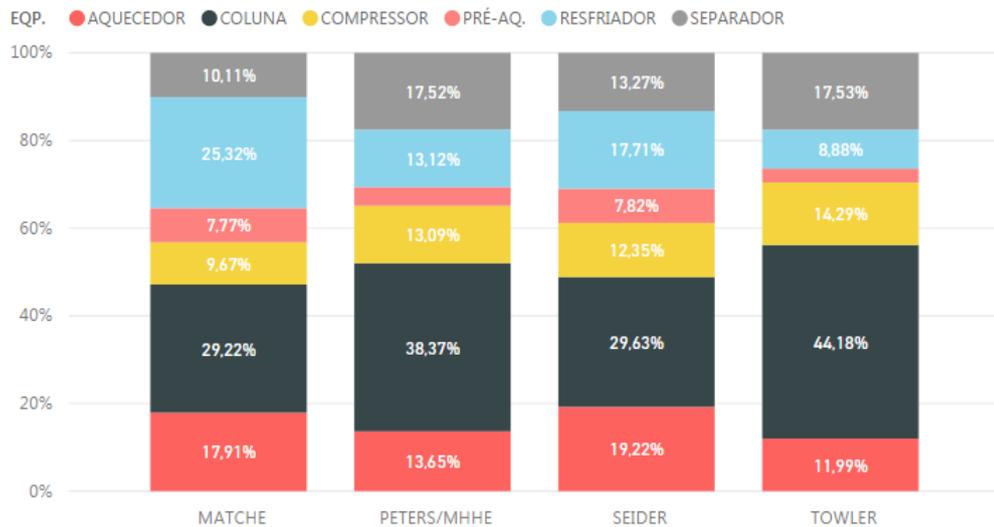


Figura 4.3: Custo relativo por referência e equipamento

que a solução poderia ser ligeiramente diferente para diferentes referências. Na Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 estão representadas somente o custo de uma coluna, mas na otimização o número de colunas é uma variável de otimização.

Das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 pode ser concluído:

- Para colunas, SEIDER *et al.* (2003) apresentaram custos distintos dos demais;
- Para permutadores, TOWLER e SINNOTT (2013) apresentaram custos inferiores aos demais, enquanto MATCHES (2014) apresentou custos superiores;
- Para compressores, TOWLER e SINNOTT (2013) não apresentaram resultados concordantes para esse tipo de compressor empregado, que pode ser

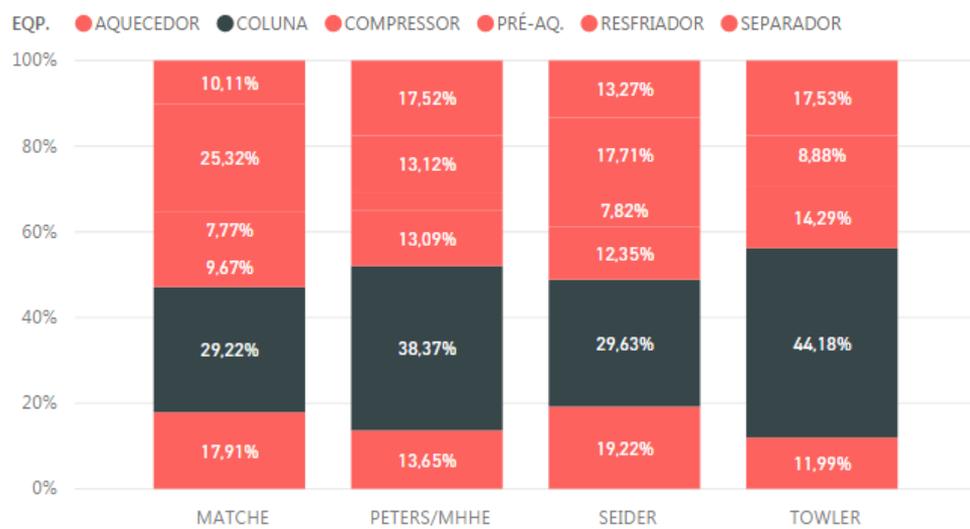


Figura 4.4: Custo dos equipamentos da Adsorção vs Regeneração

classificado como um soprador ou como um compressor de fato, dependendo da referência e das condições do serviço;

- Nota-se que tanto SEIDER *et al.* (2003) quanto TOWLER e SINNOTT (2013) apresentaram custos totais inferiores a MATCHES (2014) e (PETERS *et al.*, 2003b), o que pode ser visto na Figura 4.2. O custo total de investimento da unidade (CAPEX) pode ser uma informação relevante, pois compete com o OPEX.

Conclui-se que SEIDER *et al.* (2003) apresentaram resultados relativos mais próximos das média, exceto pelo custo da coluna. Optou-se por seguir as metodologias empregadas em SEIDER *et al.* (2003), porém com custo de aquisição da coluna calculado por TOWLER e SINNOTT (2013).

A seguir são apresentadas as fórmulas e as principais considerações feitas na cálculo dos custos.

4.4.1 CAPEX

Custos de capital para plantas de processos químicos são frequentemente baseados no custo de aquisição dos equipamentos, sendo os demais custos estimados como um fator desse (TOWLER e SINNOTT, 2013). Os métodos de estimativa do custo total de investimento podem ser classificados em ordem de acurácia (SEIDER *et al.*, 2003):

1. Ordem de grandeza: baseado em escala de dados de laboratório suficientes para determinar o tipo de equipamento e arranjo, sendo necessários apenas a produção esperada e alguns dos equipamentos presentes;

2. Fator global: baseado no dimensionamento preliminar do processo, projeto conceitual ou básico;
3. Preliminar: baseado nos estudos do projeto de detalhamento;
4. Definitivo: baseado no projeto de detalhamento completo, incluindo desenhos do detalhamento e estimativa de custos.

A ordem de grandeza também pode ser realizada de maneira ágil através de escala de custos conhecidos de outras plantas ou de dados da literatura (TOWLER e SINNOTT, 2013).

O método 2 requer dados de um projeto, com balanço de massa e energia, dimensionamento e material dos equipamentos. Para aplicar esse método basta estimar o preço de aquisição de todos equipamentos e então multiplicar por um fator global, tais como proposto por LANG (1948). A acurácia é de $\pm 35\%$ (SEIDER *et al.*, 2003). Diversas publicações posteriores apresentaram refinamentos para o fator de Lang.

O método 3 também requer dados de um projeto, com balanço de massa e energia, dimensionamento e material dos equipamentos, assim como no método 2. Contudo, em vez de usar o fator global de Lang para contabilizar custos de instalação dos equipamentos e outros custos, são aplicados fatores individuais para cada tipo de equipamento, como desenvolvido inicialmente por HAND (1958) e refinado posteriormente por GUTHRIE (1969) e GUTHRIE (1974), que propôs uma estimativa detalhada separando os custos de instalação, tubulações e instrumentação. A acurácia é de $\pm 20\%$ (SEIDER *et al.*, 2003).

Para a proposta de otimização do projeto deste trabalho o método 3 é adequado. Para tanto, foi empregado o método descrito em (SEIDER *et al.*, 2003), que é baseado em GUTHRIE (1974) e GUTHRIE (1969), cujo ano de referência é 2014.

A construção e montagem de um FPSO é realizada tipicamente através de módulos, os quais são içados e afixado à estrutura do navio. A Unidade de Desidratação é construída e montada em um desses módulos em estaleiro, sendo posteriormente transportado por navio para outro estaleiro responsável pela integração. Dessa forma, a abordagem clássica de estimativa de custos relatada na literatura pode ser adotada com algumas ressalvas, que são tratadas ao longo do texto.

O investimento total de capital pode ser calculado como (SEIDER *et al.*, 2003):

$$C_{TI} = 1,18(C_{TBM} + C_{site} + C_{Buildings} + C_{offsite}) + C_{WC} \quad (4.11)$$

em que C_{TI} é o custo de investimento total, C_{BM} é custo dos módulos base (*bare module cost*), que representa o custo total de aquisição, materiais, pessoal e todos custos indiretos envolvidos na instalação de um equipamento e C_{TBM} (*total bare*

module cost) é o custo total das unidades bases somadas ($C_{TBM} = \sum C_{BM}$). Os demais termos presentes na equação serão detalhados na sequência.

A Equação 4.41 não leva em consideração o fato de que essa Unidade será adaptada a um FPSO. Para contabilizar os custos relativos aos impactos da Unidade na conversão ou construção do FPSO foi concebido o fator $C_{offshore}$, que é aplicado na Equação 4.41 da seguinte forma:

$$C_{TI} = 1,18(C_{TBM} + C_{site} + C_{offshore} + C_{offsite}) + C_{WC} \quad (4.12)$$

O detalhamento do fator $C_{offshore}$ será abordado posteriormente. A Equação 4.41 também não leva em consideração *royalties* e comissionamento. C_{TBM} refere-se a soma de todos conjuntos (C_{BM}), que é baseado no custo de aquisição dos equipamentos, o qual é fatorado em material, mão de obra e custos indiretos tais como frete, seguro, impostos, despesas gerais de construção e engenharia. Em materiais constam as tubulações, concreto para fundações, estruturas de aço para suporte, instrumentação e controladores, material elétrico, iluminação, isolamento e pintura. Em mão de obra constam a construção, montagem e configuração. Em despesas gerais constam ainda os benefícios adicionais para os trabalhadores (plano de saúde, férias, atestado por doenças, etc), benefícios adicionais, encargos (seguro social, seguro desemprego, etc) para supervisores, além de construções temporárias, estradas, áreas de estacionamento, guindastes e maquinário (alugado ou adquirido), limpeza, seguro, etc. Engenharia compreende custos como salários para engenheiros de projeto e de processo, projetistas, compras, despesas de escritório, etc.

C_{site} envolve avaliações do local, drenagem, preparação do terreno, escavação, detonação de rochas, nivelamento, cravar estacas, estradas, calçadas, linhas de esgoto, instalações de proteção contra incêndio, paisagismo, etc. SEIDER *et al.* (2003) citaram que esse fator varia entre 10-20% do C_{TBM} para áreas mal-acabadas e entre 4-6% para áreas já previamente desenvolvidas. Por se tratar de um estaleiro, será aplicado o fator de 5%. Como exposto anteriormente, esse custo não leva em consideração a conversão ou construção do navio, o qual é refletido em $C_{offshore}$.

O custo relativo a facilidades de serviço também é refletido em $C_{offshore}$ e incluem linhas de utilidades de serviço, sala de controle, laboratórios, manutenção, escritórios, posto médico, etc. Já os custos provenientes de Utilidades devem ser considerados em $C_{offsite}$, pois a Unidade demanda água de resfriamento, aquecimento, ar de instrumentação, eletricidade e, indiretamente, gás combustível e tratamento de resíduos. Contudo, nesta seção são somente considerados os custos de CAPEX desses sistemas divididos entre as Unidades que não são de utilidades, já o valor das utilidades são abordadas na seção de OPEX. Foi aplicado um fator de Lang de 0,7 para $C_{offsite}$ (PETERS *et al.*, 1968).

$C_{Buildings}$ pode ser estimado em 20% de C_{TBM} para plantas novas (SEIDER *et al.*, 2003). Contudo, por não representar adequadamente os custos de uma Unidade *offshore*, esse termo foi substituído por $C_{Offshore}$, para contabilizar o custo de aquisição de um navio petroleiro e sua adaptação para receber a planta de processo, que compreende não somente a Unidade de Desidratação, mas também diversas outras Unidades. Ou seja, uma estimativa para esse custo pode ser feita fatiando-se a parte do custo de aquisição + adaptação no que se refere ao ônus da Unidade de Desidratação, ou os impactos desta na adaptação do navio. Foi utilizado a área da Unidade como parâmetro para divisão desse custo.

Em um projeto anterior com características semelhantes às consideradas nesse trabalho, o módulo de Desidratação ocupou uma área de cerca de 600 m^2 , de um total de cerca de 18000 m^2 da plataforma, sendo que a área útil, aquela relativa às Unidades não-utilidades e estruturas de apoio foi estimada em apenas 42,2%, conforme Figura 4.5. Sendo assim, 600/7596 pode ser considerado preliminarmente o impacto da Unidade de Desidratação no custo de aquisição e adaptação da plataforma.

O custo de aquisição de um navio petroleiro usado pode ser estimado em cerca de US\$ 100 milhões. O custo de adaptação são relacionadas com as necessidades gerais do mesmo e as que são destinadas a reparos/renovação devido ao desgaste sofrido no passado da embarcação como petroleiro (COSTA, 2015). As principais modificações exigidas na conversão se referem a: espessura de chapas devido à operação (tempo de vida útil passa de 5 anos sem docar para 30 anos), estruturas necessárias para suportar o sistema de ancoragem, balcão de *risers* e sistema de *Pull-in*, sistema de alívio (*Offloading*) de Proa/Popa, planta de processo (a massa da planta de processo pode chegar a quase 35000 toneladas), *stools* (estrutura instalada sobre convés principal para apoiar os módulos), guindastes de apoio a operação, bolina, superestrutura (a média de tripulantes de um VLCC é de 30 pessoas, enquanto que na plataforma esse número pode chegar a 150), heliponto, sistemas navais, sistema de captação de água salgada, paiol de amarras, tubulações (tubulação de carga, gás, gás inerte, água, ar comprimido, limpeza) e arranjo (COSTA, 2015).

Para estimar $C_{Offshore}$ foi feita a proporção em relação aos custos apresentados na Tabela 4.7, que reflete uma construção nova.

Da Tabela 4.7 pode ser extraída a informação de que 34,53% do custo total é relativo à estrutura necessária para suportar o *Topside*. O custo total da construção do FPSO apresentado foi de US\$ 2,7 bilhões, comparável ao custo das plataformas instaladas no Brasil. Considerando o custo de US\$ 2,5 bilhões, US\$ 863 milhões se refere a estruturas não *Topside*, sendo que US\$ 63,1 milhões é uma estimativa preliminar da parcela que pode ser atribuída à Unidade de Desidratação. Estimando que a mesma Unidade de Desidratação apresentou custo de US\$ 45 milhões, foi

Tabela 4.7: Detalhamento dos custos envolvidos na construção de um FPSO

Descrição	%
Aço do casco, proteção catódica & cobertura	7,86
Equipamentos do casco, como guindaste, equipamento de ancoragem, botes e tubulações diversas	1,52
Equipamentos do casco (bombas e eqp. de utilidades gerais)	0,04
Engenharia de casco	0,44
Escopo de Produção, Armazenamento & Descarregamento - Processo/Mecânica/Elétrica e Instrumentação, Gerador de emergência, Iluminação, Bombas de transferência, Cabos, Acessórios e Pintura	1,81
Casario / Sala de Controle / Cozinha	0,72
Módulos de tubulações / Estruturas dos pacotes	0,77
Convés Superior / Suportes para <i>Topside</i>	0,10
Tanques de armazenagem / <i>Manifolds</i>	7,91
Módulos do <i>Topside</i>	65,47
Guias / Âncoras & Correntes	0,30
Braço de carregamento, <i>Turret</i> e Heliponto	1,73
<i>Risers</i> / <i>Manifolds</i> / <i>Emergency shut down systems</i>	1,42
Reboque	0,27
Instalação de campo / Conexões / <i>Risers</i> / Içamento	0,33
Projeto Básico	0,35
Custos gerais de projeto / Estruturas <i>Onshore</i> temporárias / custos de viagens	0,11
Projeto Detalhado / Aquisição / Construção & Montagem / Gerenciamento de projeto & Consultoria	5,18
Contingência / Reservas administrativas	3,7

Fonte: (COMPASS©, 2016)

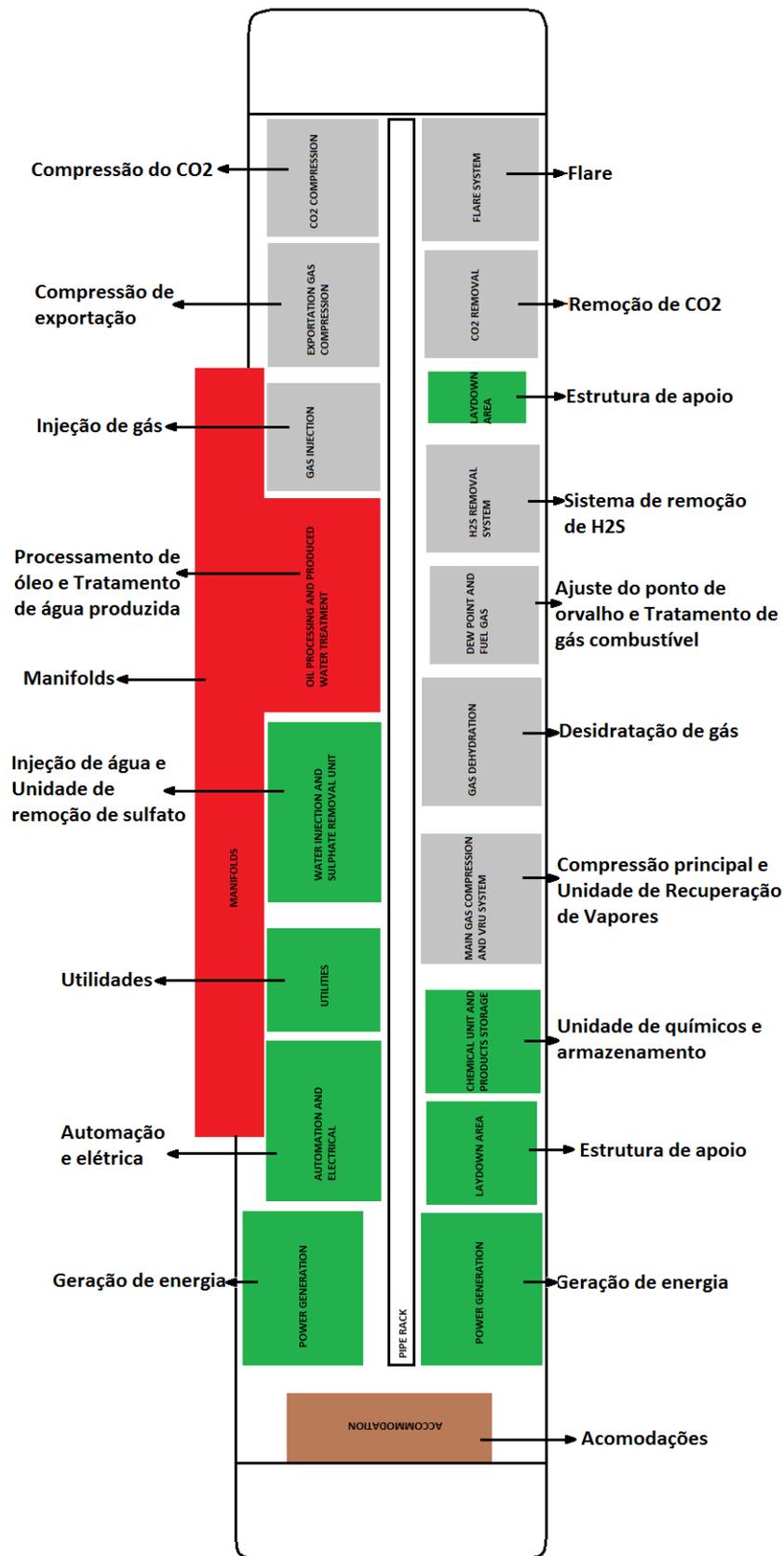


Figura 4.5: Layout aproximado em uma plataforma de Petróleo

avaliado que o fator 1,5 para $C_{Offshore}$ é uma boa aproximação.

Na Equação 4.12 o fator 1,18 engloba uma contingência de 15% e taxa da contratada de 3% sobre o investimento direto. Contingência são custos não previstos durante a construção.

Startup pode ter seu custo reduzido ao otimizar o processo, sendo estimado em 5% do capital depreciável ($C_{TBM} + C_{site} + C_{offshore} + C_{offsite}$). O capital de giro C_{WC} pode ser estimado em 15% do investimento total (SEIDER *et al.*, 2003).

Royalties e taxas de licenças governamentais não foram consideradas, pois geralmente são associadas à produção real e esperada do campo, respectivamente, e a otimização aqui proposta não afeta a produção, somente os custos de produção.

Finalmente, o procedimento de cálculo segue conforme passos abaixo:

1. Preparar lista de equipamentos, com dimensões, material, temperatura e pressão de projeto;
2. Calcular os custos de aquisição;
3. Atualizar os custos utilizando o índice CEPCI. Para cada equipamento, determinar o custo base C_{BM} através da Equação 4.13 utilizando os fatores da Tabela 4.8.

$$C_{BM_i} = CA_i \left(\frac{I}{I_b} \right) [F_{BM_i} + (F_d F_p F_m - 1)] \quad (4.13)$$

Em que F_{BM} refere-se ao custo base, F_d ao fator de projeto, F_p ao fator devido à pressão e F_m ao material;

Tabela 4.8: Fator para custo base de Guthrie

	F_{BM}	
Trocador de calor Casco & Tubo	3,17	Fonte: (GUTHRIE, 1974)
Vaso de pressão vertical	4,16	
Vaso de pressão horizontal	3,05	
Bomba & motor	3,30	
Compressor de gás & motores	2,15	
Filtros	2,32	

4. Calcular C_{TBM} pela soma de todos custos bases (C_{BM}) do processo;
5. Usando a Equação 4.12 calcular o investimento total permanente. Foi adicionado a este uma estimativa para capital de giro para obter o investimento total.

A seguir são apresentados os cálculos dos custos de aquisição de cada equipamento. A descrição das variáveis presentes nos itens a seguir pode ser consultada na Lista de Variáveis.

Custo de Aquisição da Coluna

O custo de aquisição de um vaso de pressão vertical de aço inoxidável 304 pode ser escrito como (TOWLER e SINNOTT, 2013):

$$CA_{vaso} = 17400 + 79 W^{0,85} \quad (4.14)$$

Em que W é a massa do vaso em kg. O fator de correção para aços inoxidáveis 316 e 304 são iguais nesta referência. A massa do vaso pode ser calculada conforme equação a seguir:

$$W = \pi (D + ts) (1,15hb + 0,8D) ts \rho \quad (4.15)$$

Em que o termo $0,8D$ atenta para a massa devido aos tampos, $1,15hb$ considera a altura do vaso sem adsorvente e ts representa a espessura do vaso. De acordo com a ASME BPV Code (Sec. VIII D.1 Part UG-27), ts pode ser calculado da seguinte maneira:

$$ts = \frac{P_d D}{2SE - 1,2Pd} \quad (4.16)$$

Similarmente, para tensões longitudinais:

$$ts = \frac{P_d D}{4SE - 0,8Pd} \quad (4.17)$$

A ASME BPV Code (Sec. VIII D.1 Part UG-27) recomenda uma espessura superior ao maior valor entre as Equações 4.16 e 4.17. Pd representa a pressão de projeto do vaso, S a máxima tensão admissível e E a eficiência das juntas soldadas. Foi adicionada uma margem para corrosão de 3mm. De acordo com a API RP 520, a pressão de projeto pode ser estabelecida como sendo 10% superior à pressão normal de operação. Quando se trata de leito sólido, deve-se adicionar a pressão hidrostática na base da coluna. Segundo (SEIDER *et al.*, 2003), para pressões de operação entre 68,95 kPag e 6895 kPag, a pressão de projeto pode ser calculada em função da pressão operacional, conforme equação:

$$P_d = exp \left(0,6068 + 0,91615 \ln \left(\frac{P_o}{6,89476} \right) + 0,0015655 \left[\ln \left(\frac{P_o}{6,89476} \right) \right]^2 \right) \quad (4.18)$$

em que P_o e P_d estão em kPa manométrico.

Para pressões superiores a 6895 kPag, SEIDER *et al.* (2003) também recomendam o fator de 10%. Foi aplicada a Equação 4.18, pois esta resulta em valores ligeiramente superiores a 10%, sendo mais conservativa.

Valores típicos para máxima tensão admissível podem ser extraídos da ASME BPV Code Sec. VIII D.1, de acordo com a temperatura de projeto e material. A temperatura máxima de projeto pode ser calculada acrescentando-se 30°C à temperatura normal de operação (SEIDER *et al.*, 2003). Para aços inoxidáveis 304 ou 316 e temperaturas de projeto no entorno de 66°C, pode ser adotado com certa segurança o valor de 1207 bar para S .

Foi adotado $E = 1$ ao considerar verificação por raio X de 100% das juntas soldadas. Foi multiplicado o fator 576,1/532,9 de forma a trazer o custo de 2010 para 2014, ano de referência, utilizando o índice CEPCI.

Custo de Aquisição do Compressor

Esse equipamento pode ser classificado como um soprador ou como um compressor dependendo da referência. Algumas características o aproximam de soprador, como por exemplo a razão de compressão inferior a 2. Porém, a elevada pressão de sucção do sistema o faz ter características próximas de um compressor. Foi considerado um *Blower* centrífugo, adequado para o que representa esse equipamento, cujo custo pode ser estimado por (SEIDER *et al.*, 2003):

$$CA_{comp} = FM \exp(6,65447 + 0,79 \ln(1,341 \times P_c)) \quad (4.19)$$

em que P_c é a potência requerida para o compressor em kW.

P_c é calculado com base na perda de carga do circuito e vazão destinada à regeneração. Um fator $\eta = 0,92$ foi aplicado de modo a contabilizar a eficiência mecânica. Foi considerado o fator de correção devido ao material FM=2,5 para aços inoxidáveis. A perda de carga do circuito foi calculada considerando as premissas da Tabela 4.9.

O trabalho adiabático pode ser calculado como:

$$w_{ad} = \frac{k}{k-1} \frac{RT_{sop}}{M_{reg}} \left[\left(\frac{P_{des}}{P_{suc}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (4.20)$$

em que k é o expoente adiabático (cp/cv), T_{sop} é a temperatura de alimentação do compressor, P_{des} e P_{suc} são calculados com base na perda de carga do circuito.

Tabela 4.9: Perda de carga no circuito do compressor

ΔP do equipamentos	Valor [kPa]
Coluna durante a desidratação	Ergum (Equação 2.52)
Máximo da coluna na regeneração	Ergum (Equação 2.52)
Total nos separadores	80
Filtro de partículas	50
Filtro coalescedor	50
Linhas	40
Aquecedores	140
Resfriador	70

Então, a potência pode ser calculada como:

$$P_c = \frac{w_{ad} Q_{mreg}}{\eta 3600 \varepsilon} \quad (4.21)$$

em que Q_{mreg} é a vazão mássica de regeneração, conforme definido no Apêndice A.

Foi multiplicado o fator 576,1/394 de forma a trazer o custo de 2000 para 2014, ano de referência, utilizando o índice CEPCI. A configuração do compressor é de 2x100%, então o custo foi multiplicador por 2.

Custo de Aquisição do Pré-Aquecedor

A unidade base tem um pré-aquecedor que aquece o gás até 130°C por meio de água de aquecimento, um aquecedor a jusante daquele elevando o gás a temperatura final de regeneração e um resfriador para resfriar o gás até a temperatura de entrada. O custo base de aquisição de um trocador de calor do tipo *floating head* pode ser escrito como (SEIDER *et al.*, 2003):

$$C_{B_{pre}} = exp(11,667 - 0,8709 \ln(10,764 \times A_p) + 0,09005[\ln(10,764 \times A_p)]^2) \quad (4.22)$$

em que A_p é área de troca térmica em m^2 , calculada da seguinte forma:

$$A_p = \frac{Q_{pre}}{U \Delta T_{Ln}} \quad (4.23)$$

Q_{pre} é a carga térmica trocada, calculada com a vazão de regeneração x_3 e a variação de temperatura do gás. A água de aquecimento é disponibilizada a 180°C e deixa o permutador a 110°C. Foi considerado o valor de $U = 200 W/m^2K = 0,2 kW/m^2K$, adequado para trocadores que fazem uso de água de aquecimento ou resfriamento, aquecendo ou resfriando gás natural em elevada pressão.

Conforme cálculos do Apêndice A, o calor trocado é calculado através da elevação de temperatura requerida para o gás no pré-aquecedor e na vazão destinada à regeneração (x_3):

$$Q_{pre} = \frac{Q_p \rho_{gs}}{86400} c_{p_{pre}} \Delta T (x_3 - 1) \quad (4.24)$$

em que Q_p é a vazão volumétrica em m^3/d do gás a $20^\circ C$ e 1 atm, ρ_{gs} é a massa específica do gás a $20^\circ C$ e 1 atm e $c_{p_{pre}}$ é o calor específico do gás, conforme definido no Apêndice A.

Os termos constantes podem ser agrupados numa única constante:

$$A_{pre} = C_{27} (x_3 - 1) \quad (4.25)$$

O custo total do trocador é calculado pela fórmula:

$$C_{A_{pre}} = F_P F_M F_L C_{B_{pre}} \quad (4.26)$$

Devido à presença de gases ácidos foi especificado o material aço inoxidável para os permutadores. O fator de correção devido ao material (FM) é:

$$F_M = 2,7 + \left(\frac{A}{9,29} \right)^{0,07} \quad (4.27)$$

em que A é a área de troca térmica em m^2 .

O fator de correção para comprimento do tubo (F_L) foi de 1,05, para tubos de até 4,9m, adequado para o grupo de casos estudados.

O fator de correção devido à pressão (F_P) é calculado pela fórmula abaixo com P' em kPa_g , válido para pressões entre 4137 e 20685 kPa_g :

$$F_P = 0,8510 + 0,1292 \left(\frac{P'}{4137} \right) + 0,0198 \left(\frac{P'}{4137} \right)^2 \quad (4.28)$$

Foi multiplicado o fator 576,1/394 de forma a trazer o custo de 2000 para 2014, ano de referência, utilizando o índice CEPCI. A configuração do pré-aquecedor é de 2x100%, então o custo foi multiplicador por 2.

Custo de Aquisição do Aquecedor

A jusante do pré-aquecedor encontra-se um aquecedor com a função de elevar a temperatura de $110^\circ C$ até a temperatura final de regeneração. Em (CAMPBELL, 2004), a temperatura de regeneração de peneiras moleculares situa-se entre $232^\circ C$ e $288^\circ C$, sendo normalmente adotado o valor mais conservativo ($290^\circ C$). Na otimização com modelo fenomenológico, a temperatura de regeneração é uma variável livre. Para atingir essa temperatura são empregados elementos resistivos ou fluido térmico, pois não há disponibilidade de água de aquecimento a essa temperatura. O emprego de elementos resistivos é mais comum em projetos, pois dispensa o uso de forno e, dessa forma, também foi adotado nesse trabalho.

Não foram encontradas equações diretas que tratam de permutadores com elementos resistivos nas referências estudadas. Devido a suas características, foi empregada a equação de um permutador tipo *floating head*, porém em vez do feixe de tubos é inserido um feixe de elementos resistivos. A carcaça ou parte exterior do equipamento permanece a mesma, porém a área de troca térmica é calculada através da taxa de dissipação de calor das resistências para o gás. Foi feita uma pesquisa em catálogos de fabricantes, que indicaram o valor aproximado de $2,32W/cm^2$ de dissipação para o gás natural pressurizado. Conforme cálculos do Apêndice A, a carga térmica trocada é calculada com a vazão de gás de regeneração (x_3) e com a variação de temperatura do gás.

$$Q_{aq} = \frac{Q_p \rho_{gs}}{86400} c_{p_{aq}} \Delta T (x_3 - 1) \quad (4.29)$$

Com Q_{aq} calcula-se a área de troca térmica necessária para as resistências em m^2 :

$$A_{aq} = \frac{Q_{aq} 1000}{2,32 10000} \quad (4.30)$$

Com a área de troca térmica basta utilizar as mesmas Equações de 4.22 a 4.28 para calcular o custo do casco e acrescentar o custo dos elementos resistivos, disponíveis em catálogos de fabricantes, com custo médio estimado em US\$ 1830,00 por elemento de 50 kW.

Foi multiplicado o fator $576,1/394$ de forma a trazer o custo de 2000 para 2014, ano de referência, utilizando o índice CEPCI. A configuração do aquecedor é de 2x100%, então o custo foi multiplicador por 2.

Custo de Aquisição do Resfriador

Após a passagem pela coluna de regeneração, o gás deve ser resfriado até a temperatura de entrada na unidade. A água de resfriamento é disponibilizada a $32^\circ C$ e aquecida pelo gás até $55^\circ C$. Devido à pequena diferença de temperatura da água de resfriamento, é esperada grande área de troca térmica. Conforme cálculos do Apêndice A, o calor trocado pode ser calculado por:

$$Q_{resf} = \frac{Q_p \rho_{gs}}{86400} c_{p_{resf}} \Delta T (x_3 - 1) \quad (4.31)$$

Os demais cálculos são semelhantes ao que foi feito para o Pré-aquecedor, sendo utilizadas as Equações de 4.22 a 4.28. A configuração do resfriador é de 2x100%, então o custo foi multiplicador por 2.

Custo de Aquisição do Vaso separador

Após ser resfriado, o gás deve passar por um separador com o objetivo de separar a água condensada devido ao resfriamento. A máxima velocidade superficial permitida foi calculada pela equação de Souders-Brown:

$$v_{max} = k \sqrt{\frac{\rho_{agua} - \rho_{gas_{sep}}}{\rho_{gas_{sep}}}} \quad (4.32)$$

Foi adotado o valor de $k=0,107$ (referente a 7 bar) subtraído de 0,003 a cada 7 bar acima de 7 bar manométrico, considerando que o vaso possui *wire-mesh* como dispositivo removedor de partículas, conforme GPSA Engineering Data Book.

Com a velocidade, o diâmetro interno do vaso é determinado por:

$$D_{sep} = \sqrt{\frac{4Q_{op_{sep}}}{\pi v_{max}}} \quad (4.33)$$

Sendo $Q_{op_{sep}}$ a vazão de operação no vaso em m^3/s , calculado no Apêndice A como:

$$Q_{op_{sep}} = \frac{Q_p \rho_{gs}}{86400 \rho_{gas_{sep}}} (x_3 - 1) \quad (4.34)$$

A partir daí o cálculo segue o mesmo procedimento apresentado para o cálculo dos custos das colunas, Equações de 4.14 a 4.18. A configuração do vaso é de 1x100%, sem vaso reserva.

Demais equipamentos da Unidade

Nas seções anteriores foram apresentados os equipamentos que têm suas dimensões e custos diretamente associados com as variáveis de otimização. Contudo, a Unidade de Desidratação apresenta outros equipamentos cujas dimensões independem das variáveis de otimização, dependendo somente das condições do gás e do serviço requerido, tais como vasos depuradores, filtros coalescedores na entrada da Unidade e pequenos permutadores com função de afastar o gás da região de condensação do gás e as linhas de condensado separado das condições de formação de hidrato. O vaso depurador e o filtro podem ser reunidos em somente um equipamento. Mesmo que o dimensionamento desses equipamentos não esteja correlacionado diretamente com as variáveis de otimização, eles foram considerados de modo a estimar o custo de investimento, porém não afetam significativamente a reposta. A Unidade padrão considerada neste trabalho, apresentada na Figura 1.1, contempla um vaso depurador seguido de um filtro coalescedor na entrada.

4.4.2 OPEX

O cálculo do OPEX pode ser significativo em uma otimização uma vez que os custos operacionais variam de acordo com o projeto, podendo ser fator decisivo (WAHEDI *et al.*, 2016). Os custos de OPEX envolvem a troca do leito, água de resfriamento, água de aquecimento, energia elétrica, gás combustível, gás inerte, operação e manutenção, engenharia de base, despesas gerais, impostos, seguro, depreciação, capital de giro, etc.

Não foi necessário calcular OPEX formalmente, visto que a maior parte de seus custos independem das variáveis de otimização. Em vez disso, foi calculado uma função custo operacional (CO_{var}), para designar somente os custos operacionais afetados. As considerações sobre cada custo são apresentadas na sequência.

Custos desprezados

Os custos de operação e manutenção, engenharia de base, despesas gerais, impostos, seguro, depreciação e capital de giro não afetam a resposta do problema e foram desprezados.

Energia consumida

Direta ou indiretamente, toda energia de uma plataforma vem da queima de gás combustível. Dessa forma, esse custo será contabilizado como custo de oportunidade devido à menor produção de gás enviado para terra e posterior venda. Cabe ressaltar que o consumo energético de um equipamento não deve ser calculado somente com base em sua potência nominal, pois o consumo dos equipamentos envolvidos na regeneração da unidade é intermitente e depende dos tempos do ciclo. A maior parte da energia se destina a remover água do leito e é esperado que as respostas perto do ótimo apresentem volumes de leitos semelhantes, porém distribuídos em configurações e tempos de ciclos distintos. Ainda assim, eventualmente existirá alguma diferença que torna-se significativa durante a vida útil. Para ilustrar o que foi exposto, foram feitos alguns estudos.

Percebe-se que apesar das duas Unidades descritas na Tabela 4.10 apresentarem tempo de adsorção e número de leitos distintos, elas apresentaram os mesmos tempos para regeneração. Em 72 horas, a primeira Unidade cicla 4 vezes enquanto a segunda cicla 3, porém como na primeira são 3 leitos e na segunda 4, a energia consumida é a mesma para os dois casos.

Entretando, ao se comparar Unidades com tempos de adsorção iguais, como mostrado na Tabela 4.11, mas tempos de regeneração distintos, a diferença de consumo se faz presente.

Tabela 4.10: Consumo energético de duas Unidades possíveis

Parâmetro	Unidade 1	Unidade 2
Número de leitos total	3	4
Número de leitos regenerando	2	3
Tempo de adsorção	12	18
Tempo de regeneração destinado ao aquecimento	3,5	3,5
Tempo de regeneração destinado ao resfriamento	1,5	1,5
Potência do Pré-aquecedor [kW]	1090	1090
Potência do Aquecedor [kW]	2580	2580
Potência do Resfriador [kW]	3400	3400
Potência do Compressor [kW]	66	66

Tabela 4.11: Consumo energético de duas Unidades possíveis

Parâmetro	Unidade 1	Unidade 3
Número de leitos total	3	4
Número de leitos regenerando	2	3
Tempo de adsorção	12	12
Tempo de regeneração destinado ao aquecimento	3,5	2,1
Tempo de regeneração destinado ao resfriamento	1,5	0,9
Potência do Pré-aquecedor [kW]	1090	1220
Potência do Aquecedor [kW]	2580	2890
Potência do Resfriador [kW]	3400	3805
Potência do Compressor [kW]	66	75

Na primeira unidade os leitos estão defasados 6h entre si no ciclo, enquanto na segunda estão defasados em 4h. Em 144h cada leito da primeira Unidade ciclou 8 vezes enquanto da segunda ciclou 9. Multiplicando o número de leitos pelo número de ciclagens pelo tempo de aquecimento tem-se uma comparação entre a energia consumida em cada caso. Desconsiderando o pré-aquecedor e o resfriador, que foram tratados em um item a parte, a diferença de energia consumida foi de 3434 kW-h em 144h. Ao longo de toda vida útil seriam cerca de 6,3 milhões de kW-h. Toda essa energia é proveniente da queima de gás combustível nas turbinas. O rendimento médio de uma turbina pode ser considerado como 28 MW para queima de $150000 \text{ Nm}^3/d$ de gás combustível, valor médio considerado em projetos provenientes de fabricantes de turbinas. Sendo assim, deixariam de ser exportados cerca de 1,4 milhões Nm^3 de gás. Considerando o preço do gás natural em 2016 de aproximadamente US\$ 0,28 por Nm^3 , a diferença de consumo resultaria em US\$ 390000,0, sendo que o gasto total gira em torno de US\$ 27 milhões. Tal diferença é pequena em relação ao total e não deve afetar o resultado final, porém esse custo

foi contabilizado na função objetivo da maneira como foi descrito aqui.

Água de aquecimento

O aquecimento da água de aquecimento é feito através do aproveitamento dos gases quentes exaustos das turbinas geradoras de energia. Existe certa margem para aumentar ou diminuir o consumo de água de aquecimento, sendo suficiente para cobrir diferenças não muito grandes entre projetos. Como exposto no item de Energia consumida, a diferença entre duas configurações possíveis é pequena e facilmente coberta pela margem. Sendo assim, o custo relativo ao consumo de água de aquecimento foi desprezado.

Água de resfriamento

A água de resfriamento provém, geralmente, de um circuito fechado de água doce, sendo este resfriado pela água do mar. Dessa forma, é esperado que o custo devido ao consumo dessa utilidade seja pequeno. Contudo, o custo de investimento da planta de água de resfriamento foi indiretamente contabilizado na seção de custo de investimento. Neste trabalho estamos tratando das eventuais diferenças de consumo de água de resfriamento entre diversos dimensionamentos possíveis, que não são significativas. Portanto, o custo de água de resfriamento foi desprezado, não afetando a resposta.

O tempo de aquecimento do leito na regeneração pode ser calculado por:

$$t_{regaq} = \left(\frac{x_2}{x_1} - x_7 \right) \times \left(\frac{x_6}{100} \right) \quad (4.35)$$

em que x_7 é o tempo de espera.

O tempo de ciclo é calculado por:

$$t_{ciclo} = x_2 + \frac{x_2}{x_1} \quad (4.36)$$

O tempo exposto ao aquecimento durante 30 anos de operação, excluindo o tempo inativo da unidade, pode ser calculado por:

$$t_{exposto} = 30 \times 365 \times 24 \times \frac{t_{regaq}}{t_{ciclo}} \quad (4.37)$$

O custo com utilidades afetadas pelo dimensionamento, para uma vazão média considerada como 60% da vazão nominal, pode ser estimado por:

$$C_{uti} = 0,28 \times 0,223 \times t_{exposto} \times (x_1 + 1) \times 0,6 \left(Q_{aq} + \frac{t_{reg}}{t_{regaq}} P_c \right) \quad (4.38)$$

Troca do leito

Em relação ao custo de aquisição do adsorvente, deve-se acrescentar ainda o custo do transporte, da troca do leito e descarte. Foi adotado o valor de US\$ 4215,00, conforme recomendado em (SEIDER *et al.*, 2003).

Durante um experimento, a perda de atividade de uma zeólita do tipo A foi de 0,03 kg H_2O /kg ads em 725 ciclos de 2h (RUTHVEN, 1984), o que resulta em 4833 horas para trocar o leito ao se considerar que o leito deva ser trocado quando atingir degradação de 0,1 kg/kg, que representa aproximadamente 50% de sua capacidade máxima. Como foi mostrado anteriormente, a configuração não altera substancialmente o tempo total de aquecimento e, portanto, não é esperado diferenças significativas devido à troca de leito entre duas configurações distintas caso seja considerado o número total de horas de aquecimento como parâmetro de perda de atividade em vez do número de ciclos. Em oposição a esse raciocínio, se o custo devido à troca de leito fosse feito somente pelo número de ciclos e não pelas horas expostas ao aquecimento, o resultado seria diferente, pois configurações com menos leitos apresentam menos ciclos para o mesmo tempo de adsorção. A abordagem de horas expostas a altas temperaturas é considerada pela literatura, sendo adotada também neste trabalho, com a taxa de deterioração exposta acima.

O custo de troca dos leitos pode ser estimado por:

$$C_{trocas} = \frac{4,250 \times (x_1 + 1) \times \rho_b \times \pi x_4^2 \times 1,15x_5 \times t_{exposto}}{4833 \times 4} \quad (4.39)$$

O custo operacional variável pode ser calculado por:

$$CO_{var} = C_{trocas} + C_{uti} \quad (4.40)$$

4.4.3 Outras considerações sobre o custo

Tem sido comum nos últimos projetos a configuração com leito reserva, tendo como objetivo realizar intervenções e trocas de leito sem que tenha que parar a produção. A parada de produção pode ser significativa para a lucratividade da Plataforma. O número de intervenções e de trocas pode variar significativamente dependendo do caso. As paradas programadas da Plataforma poderiam ser utilizadas para troca do leito, mas nem sempre será possível coincidir. Tem sido feito um esforço para melhorar a previsibilidade e monitoramento de peneiras moleculares para desidratação em plataformas *offshore* nos campos operados pela Petrobras, sendo que em um futuro próximo possivelmente essa solução mitigadora (instalação de um leito reserva) não seja mais necessária. Esse trabalho não considerou a instalação de um leito reserva.

4.4.4 Estimativa do custo total

O custo total de uma unidade de desidratação instalada em uma plataforma de petróleo pode ser estimado com a soma dos custos apresentados anteriormente, sintetizada na Equação a seguir, com a função objetivo representada por $S(x)$:

$$S(x) = 1,18(C_{TBM} + C_{site} + C_{Buildings} + C_{offsite}) + CO_{var} \quad (4.41)$$

4.5 Método dos Poliedros Flexíveis

Esse método foi proposto por NELDER e MEAD (1965), no qual um hiperpoliedro com $n+1$ vértices, em que n é o número de variáveis, é montado e seu pior vértice, ou seja, o que tem maior valor da função objetivo, é substituído por outro colinear deste e do centróide. Posteriormente, foi proposto um método similar que não se restringe a utilizar somente $n+1$ vértices (BOX, 1965), conhecido como Complex e utilizado nesse trabalho. O centróide é a média da soma dos n melhores pontos. As operações básicas do método são descritas nas equações a seguir:

- Reflexão: $x_R^k = x_0^k + \alpha(x_0^k - x_h^k)$ com $\alpha > 0$
- Expansão: $x_E^k = x_0^k + \gamma(x_R^k - x_h^k)$ com $\gamma > 1$
- Contração: $x_C^k = x_0^k + \beta(x_h^k - x_0^k)$ com $0 < \beta < 1$
- Redução: $x_i^k = x_l^k + 0,5(x_i^k - x_l^k)$, x_l é o melhor ponto

A Figura 4.6 apresenta as quatro operações em um sistema com duas variáveis e três vértices.

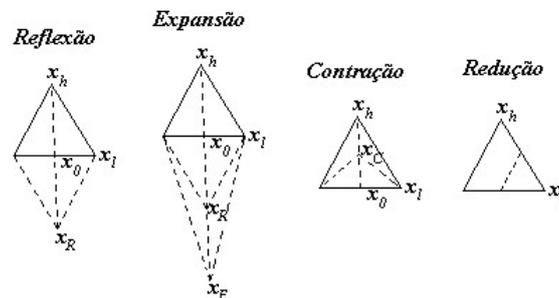


Figura 4.6: Operações dos algoritmo Poliedros Flexíveis

O algoritmo usa as quatro operações da seguinte maneira:

- Primeiro se faz uma reflexão;

- Se o resultado da reflexão for melhor ou igual ao melhor ponto, faz-se uma expansão;
- Se o resultado da reflexão for pior que o segundo pior valor faz-se uma contração;
- Se o resultado da reflexão cair entre o segundo pior e o melhor valor, mantém-se este ponto;
- Se o resultado da expansão for menor que o da reflexão, mantém-se este ponto. Se não, mantém-se o da reflexão;
- Se o resultado da contração for melhor que o pior ponto, o ponto é mantido. Se não, faz-se uma redução. Na redução as arestas do poliedro são reduzidas pela metade.

A Figura 4.7 ilustra como são efetuadas as operações em uma iteração.

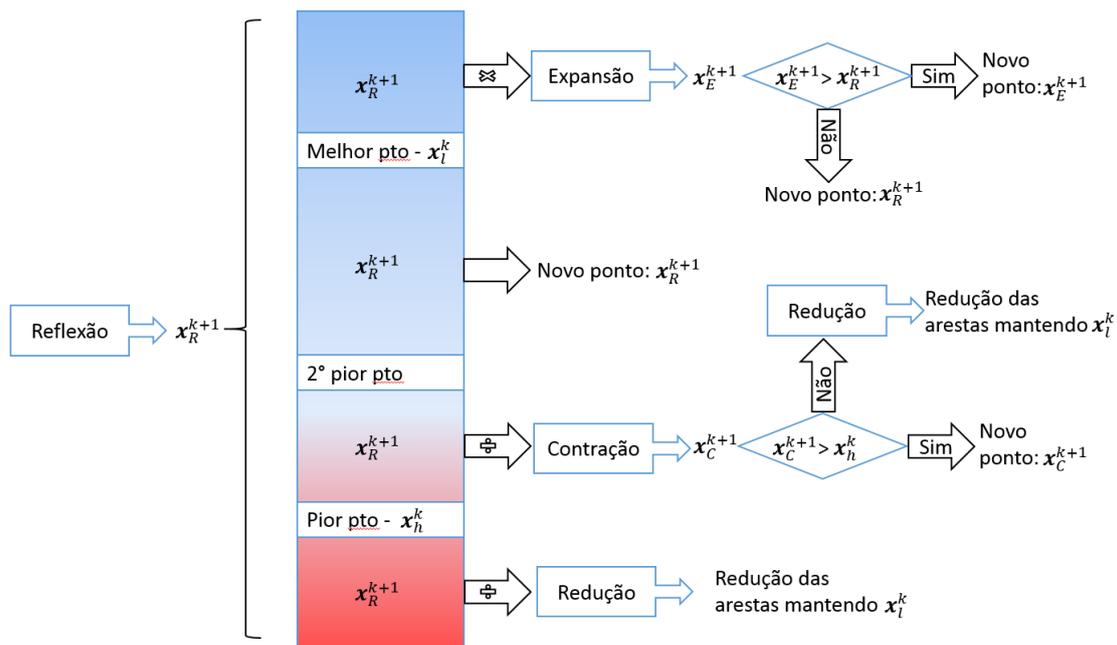


Figura 4.7: Diagrama das operações realizadas em uma iteração

Os parâmetros usados para as operações de reflexão, expansão e contração foram $\alpha = 1$, $\gamma = 2$ e $\beta = 0,5$.

4.6 Formulação matemática do problema

Sendo $S(\vec{x})$ a função objetivo e $g(\vec{x})$ as restrições de desigualdade, o problema de otimização pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
& \underset{\vec{x}}{\text{minimizar}} && S(\vec{x}) \\
& \text{sujeito a} && g_i(\vec{x}) \leq b_i, \quad i = 1, \dots, m. \\
& \text{em que} && \vec{x} \in \mathbf{X} \subseteq \mathfrak{R}^n \mid g_i(\vec{x}) \leq 0
\end{aligned} \tag{4.42}$$

O conjunto de todos os pontos viáveis é definido por:

$$\mathbf{K} = \{\vec{x} \in \mathbf{X} \subseteq \mathfrak{R}^n \mid g_i(\vec{x}) \leq 0\} \tag{4.43}$$

O problema foi transformado em um problema de otimização sem restrição fazendo-se uso de uma função penalidade ($P(\vec{x}, \vec{r})$), resultando em:

$$\begin{aligned}
& \underset{\vec{x}}{\text{minimizar}} && [S(\vec{x}) + P(\vec{x}, \vec{r})] \\
& \text{em que} && \vec{x} \in \mathbf{X} \subseteq \mathfrak{R}^n \mid g_i(\vec{x}) \leq 0
\end{aligned} \tag{4.44}$$

A função penalidade deve satisfazer:

$$\begin{aligned}
P(\vec{x}, \vec{r}) & \geq 0 \quad \forall \vec{x} \notin \mathbf{X} \\
P(\vec{x}, \vec{r}) & = 0 \quad \forall \vec{x} \in \mathbf{X}
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Em que \vec{r} é um vetor maior que zero. A função penalidade é apresentada abaixo:

$$P(\vec{x}, \vec{r}) = \vec{r}^T [\max(0, |g_i(\vec{x})|)] \tag{4.46}$$

Os valores de \vec{r} foram escolhidos adequadamente tendo em vista a ordem de grandeza de cada restrição.

$$\vec{r} = [1; 10; 10; 1; 1; 10^{-3}; 10^{-3}; 1; 10; 1]$$

4.6.1 Integração dos algoritmos de otimização

Os resultados da otimização com modelo empírico são utilizados como ponto de partida para a otimização com o modelo fenomenológico. A Figura 4.8 ilustra a sequência de eventos.

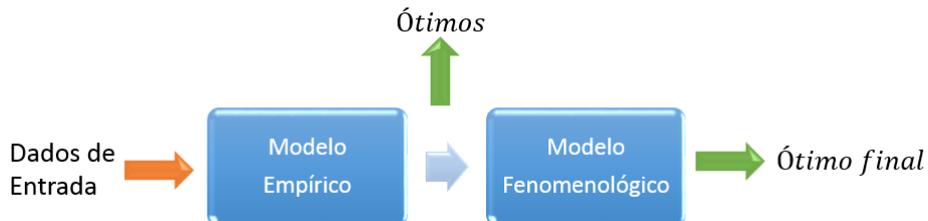


Figura 4.8: Integração entre os algoritmos

Na otimização com modelo empírico, o número de leitos é tratado como uma variável inteira, variando de 1 a 7, número a partir do qual torna o dimensionamento infactível do ponto de vista operacional e econômico, pois exigiria tempos de adsorção absurdos para lidar com a defasagem dos leitos, por exemplo, um tempo de adsorção de 12h geraria somente $12/6 = 2$ h para regenerar o leito e, ao descontar o tempo de espera (1h), restaria apenas 1h. Também desconsidera a temperatura de regeneração do leito, fixada em 290 °C. Na otimização com o modelo fenomenológico, o número de leitos se reduz a uma faixa menor com base nos resultados da otimização com modelo empírico. A temperatura de regeneração é incluída. O tempo de espera (*stand-by*) é fixo no valor mínimo. Esse procedimento apresentou resultados mais ágeis sem perder fidedignidade.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Respostas obtidas através do modelo

Para validar o modelo fenomenológico foram comparados os resultados obtidos por este com os provenientes de dimensionamento de fabricantes em projetos da Petrobras, que não são apresentados aqui por serem reservados. Os resultados do modelo foram equivalentes aos dos fabricantes em relação às variáveis de otimização consideradas neste trabalho. Nesse Capítulo serão comparados ainda o modelo fenomenológico e o método de CAMPBELL (2004). O método de CAMPBELL (2004) já foi empregado em diversos projetos, sendo uma boa base de comparação.

Para finalizar, ainda foi comparado o resultado do modelo fenomenológico com uma resposta analítica. Ao simplificar bastante o modelo, o problema apresenta solução analítica. Como pode ser visto na Figura 5.1, o modelo fenomenológico concordou perfeitamente com a resposta analítica de BOHART e ADAMS (1920) para um mesmo caso, indicando que a modelagem está adequada.

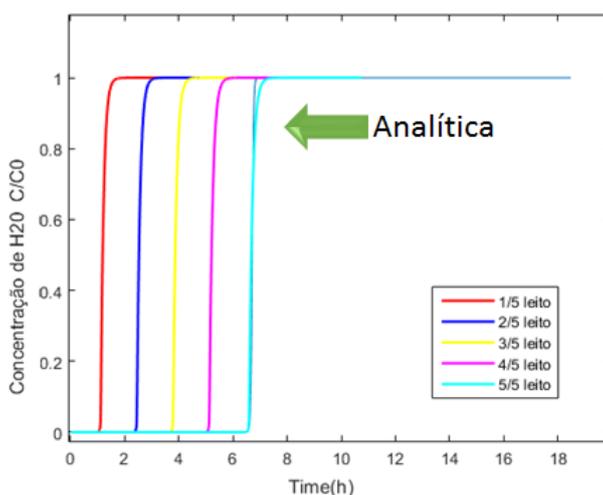


Figura 5.1: Resposta do modelo fenomenológico vs analítica

Da curva de ruptura é extraído o tempo máximo de adsorção para aquele conjunto de variáveis e condições operacionais. Foi estabelecido o critério no qual o tempo máximo de adsorção ($t_{ads_{maximo}}$) é aquele quando a concentração na saída do leito atinge 1 ppmv, após atingir o estado estacionário cíclico.

A Figura 5.2 apresenta a curva de regeneração.

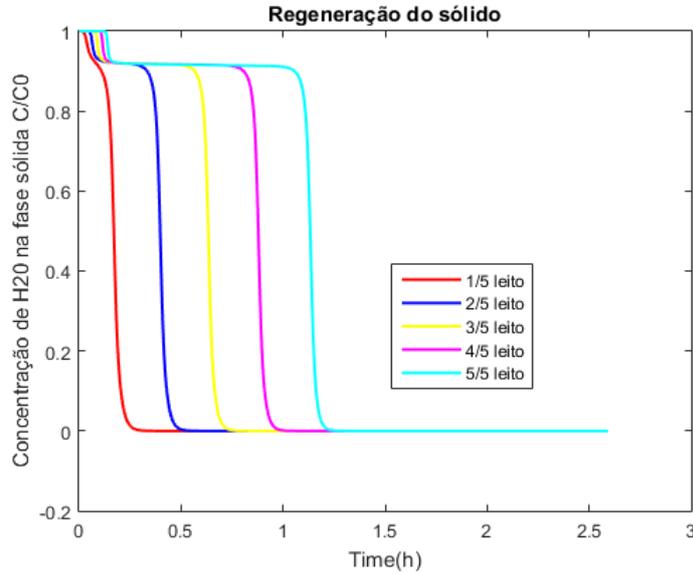


Figura 5.2: Curva de regeneração do sólido

Da curva de regeneração é extraído o tempo mínimo de aquecimento na regeneração para aquele conjunto de variáveis e condições operacionais. Foi estabelecido o critério no qual o tempo mínimo ($t_{reg_{minimo}}$) é aquele quando a concentração na saída do leito atinge 0,05 da concentração do sólido em equilíbrio com o gás na temperatura de alimentação do gás na coluna adsorvendo, após atingir o estado estacionário cíclico.

A Figura 5.3 apresenta um exemplo de uma curva de estado estacionário cíclico, o qual correlaciona a concentração do sólido ao longo do leito, sendo que 0 representa o início do leito e 1 o final do leito. Percebe-se que, no caso mostrado, seriam necessárias três ou quatro etapas para atingir o estado estacionário cíclico. A restrição de tempo de adsorção máximo implica em uma região no final do leito que não irá adsorver água, permanecendo seco, bem como o tempo mínimo de regeneração implica em uma região no início do leito que pode não estar complementemente regenerada.

5.2 Caso base

O método proposto foi empregado em uma unidade com as características apresentadas na Tabela 5.1, cujos dados são típicos de plataformas *offshore*, que podem ser

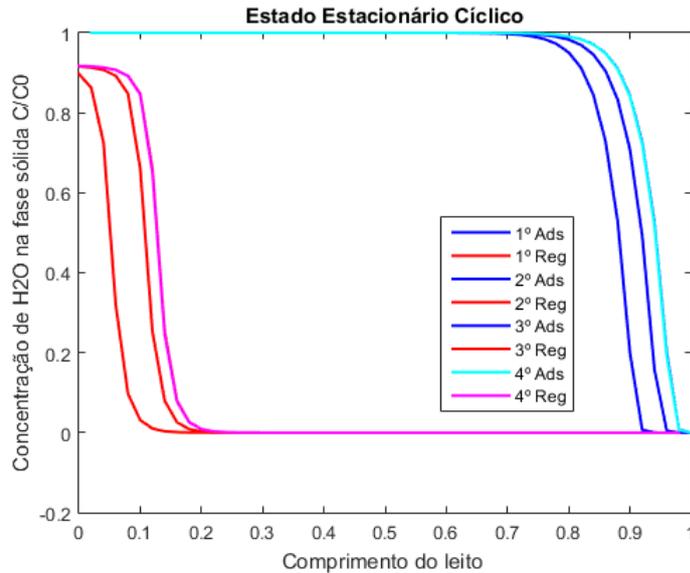


Figura 5.3: Estado estacionário cíclico

encontrados em canais da Petrobras e do governo. A pressão corresponde a uma unidade em uma posição final na planta de processo, tendo a função de especificar o gás para exportação. O teor de água no gás foi obtido por meio do *Aspen Hysys* com o pacote termodinâmico de Peng-Robinson.

Tabela 5.1: Condições operacionais do caso base

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALOR
Vazão volumétrica (20 °C e 101,3 kPa) [m^3/d]	7 000 000,0
Pressão de operação [kPa]	4700
Temperatura de operação [°C]	40
Teor de água na entrada [mg/m^3]	1400
Teor de água na saída [mg/m^3]	0
Composição do GN	Típica*, baixo teor CO_2

Nota: *Composição típica de gás de uma unidade de desidratação situada no final do processo, recebendo um gás saturado em água e previamente tratado em relação aos demais contaminantes, com aproximadamente 80% molar de metano, 10% de etano, 5% de propano e 5% demais componentes.

5.3 Otimização com modelo empírico

Seguindo à risca os critérios, premissas e recomendações apresentados em (CAMPBELL, 2004), utilizando a capacidade média do adsorvente de 0,10 kg de H_2O / kg de adsorvente, massa específica *bulk* do sólido de $735 kg/m^3$, partícula de 1/16in esférica, propriedades do gás calculadas por Peng-Robinson e demais propriedades

apresentadas no Apêndice A, o algoritmo de otimização apresentou os resultados da Tabela 5.2

Tabela 5.2: Resultado para modelo empírico

VARIÁVEL	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	3
Tempo de adsorção [h]	8,6
% para regeneração	17,4
Diâmetro interno [m]	2,22
Altura do leito [m]	4,82
% do tempo de regeneração para aquecimento	64,6
Tempo de espera [h]	1
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	79,7

Já para 4 leitos adsorvendo o ótimo da função objetivo ficou em 82,0, enquanto as demais configurações apresentaram custos bem superiores.

Na prática, vários projetos não seguem as recomendações expostas em (CAMPBELL, 2004). Dessa forma é interessante efetuar uma análise de sensibilidade em relação a algumas recomendações e propriedades do sólido. Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados caso a capacidade de adsorção do sólido fosse aumentada para 0,14 kg de H_2O / kg de adsorvente.

Tabela 5.3: Modelo empírico com adsorvente de maior capacidade

VARIÁVEL	ÓTIMO	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	3	4
Tempo de adsorção [h]	11,8	11,4
% para regeneração	11,9	13,8
Diâmetro interno [m]	2,17	1,89
Altura do leito [m]	4,72	4,56
% do tempo de regeneração para aquecimento	69,1	69,2
Tempo de espera [h]	1	1
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	71,4	70,5

Para esse novo adsorvente, os ótimos para 3 e 4 leitos foram bem semelhantes. Pode ser visto na Tabela 5.3 que uma grande redução de custo pode ser alcançada com um adsorvente com capacidade 40% maior, que é o limite da faixa recomendada por CAMPBELL (2004), caso o custo do adsorvente fosse idêntico.

Tem-se observado que o critério de L/D entre 2,5 e 6 não tem sido seguido por muitos projetos de fabricantes. Em (CAMPBELL, 2004) é recomendado valores maiores que 2,5 com o objetivo de evitar perda de capacidade real do adsorvente e valores menores que 6 para não gerar perda de carga excessiva. Assim como a recomendação de L/D, muitos fabricantes não adotam $\Delta P/L$ entre 7 e 10 kPa/m,

algumas vezes ficando abaixo de 5 kPa/m. Dessa forma, ao relaxarmos as recomendações de L/D para valores entre 1,5 e 6,0, voltando para a capacidade média de 0,10 kg de H_2O / kg de adsorvente, a otimização apresentou os resultados apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Modelo empírico com faixa de L/D maior

VARIÁVEL	ÓTIMO	ÓTIMO	ÓTIMO	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	2	3	3	4
Tempo de adsorção [h]	6,6	8,4	6,6	8,9
% para regeneração	16,9	17,8	22,2	21,0
Diâmetro interno [m]	2,71	2,22	2,26	1,95
Altura do leito [m]	3,69	4,69	3,68	4,99
% do tempo de regeneração para aquecimento	64,0	64,5	64,2	64,8
Tempo de espera [h]	1	1	1	1
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	78,5	79,5	79,3	81,9

Da Tabela 5.4 verifica-se que uma pequena economia pode ser alcançada com L/D mais amplo, principalmente ao observar que a opção com 2 leitos tornou-se mais viável que as demais. Nenhum efeito significativo foi alcançado ao alterar a faixa de $\Delta P/L$ de 7-10 kPa/m para 5-10 kPa/m, pois o algoritmo tende a aproximar essa recomendação para 10 kPa/m, o que resulta em um menor diâmetro. É interessante notar que as configurações com menores números de leitos passaram a ter maior competitividade, pois o ótimo passou de 3 para 2 vasos em adsorção. Para 4 leitos nota-se que o aumento da faixa de L/D não teve efeito significativo nos custos. Comparando os resultados para 3 leitos, percebe-se que existem soluções distintas, resultantes de diferentes pontos iniciais, quase equivalente em termos de custos.

CAMPBELL (2004) contabiliza os calores necessários ao aquecimento do aço e um pequeno percentual de hidrocarbonetos adsorvidos. Como uma das premissas é isolar internamente o vaso, abstraído seus efeitos no OPEX, evitando a troca de calor com o ambiente, anulou-se o calor perdido no aquecimento do vaso, bem como o calor necessário à dessorção de hidrocarbonetos, uma vez que na otimização com o modelo foi adotado uma zeólita 3A. Ainda com a faixa de L/D de 1,5 a 6,0 e capacidade média de 0,10 kg de H_2O / kg de adsorvente, foram obtidos os resultados da Tabelas 5.5.

Percebe-se que a função ojetivo apresentou valores semelhantes para 2, 3 e 4 leitos. Como esperado, o percentual de gás destinado para regeneração diminuiu com o vaso isolado. Percebe-se ainda que esse percentual aumenta com o aumento do número de leitos. Para a configuração de 4 leitos, o algoritmo também sugeriu uma outra solução distinta com $x_2 = 7,0h$, $x_3 = 20,7\%$, $x_4 = 2,02m$, $x_5 = 3,66m$, $x_6 = 70\%$ e $x_7 = 1h$ e custo semelhante ($U\$S$ 72,6 milhões). Conclui-se que uma

Tabela 5.5: Modelo empírico com vaso isolado e maior capacidade do adsorvente

VARIÁVEL	ÓTIMO	ÓTIMO	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	2	3	4
Tempo de adsorção [h]	6,2	6,4	8,2
% para regeneração	12,4	16,2	16,8
Diâmetro interno [m]	2,66	2,21	1,92
Altura do leito [m]	3,47	3,60	4,6
% do tempo de regeneração para aquecimento	69,5	70,0	70
Tempo de espera [h]	1	1	1
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	67,8	68,2	71,8

redução de custo significativa pode ser alcançada com a simples prática de isolar internamente o vaso.

Não é possível comparar exatamente os resultados da otimização com o modelo empírico com modelo fenomenológico, pois o modelo empírico parte de uma capacidade média de adsorção enquanto no fenomenológico essa capacidade é variável. Na tentativa de aproximar ao máximo os dois modelos, considerou-se a capacidade média limite superior da faixa presente em (CAMPBELL, 2004) de 0,14 kg de H_2O / kg de adsorvente, o calor de adsorção e a massa específica utilizada no modelo fenomenológico apresentada na Tabela 4.3 e vaso isolado. Também foram mantidas as relaxações das restrições citadas anteriormente. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Modelo empírico com vaso isolado

VARIÁVEL	ÓTIMO	ÓTIMO	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	2	3	4
Tempo de adsorção [h]	8,6	7,5	8,7
% para regeneração	8,2	10,7	12,0
Diâmetro interno [m]	2,61	2,16	1,88
Altura do leito [m]	3,47	2,90	3,34
% do tempo de regeneração para aquecimento	69,6	70,0	70
Tempo de espera [h]	1	1	1
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	59,7	55,8	57,7

O calor de adsorção da Tabela 4.3 é inferior ao considerado médio por (CAMPBELL, 2004) (3220 kJ/kg vs 4187 kJ/kg). Essa característica tende a favorecer configurações com mais leitos, que apresentam maior percentual de gás de regeneração, ou seja, maior dificuldade de regeneração, que é proveniente da não-linearidade dos tempos de ciclos imposto pelo tempo de espera. Os resultados mostrados na Tabela 5.6 evidenciam esse aspecto, voltando a configuração com 3 leitos ser a de menor custo.

Da Tabela 5.6 nota-se novamente que as configurações com 2, 3 e 4 leitos apresentaram resultados ligeiramente semelhantes. Percebe-se também a grande não linearidade desse problema de otimização, sendo possível concluir que as características do adsorvente influenciam fortemente na resultado, favorecendo uma ou outra solução dependendo do parâmetro que foi alterado ou até mesmo da premissa/restrrição de dimensionamento. O algoritmo mostrou até mesmo ser possível duas soluções ligeiramente distintas para o mesmo número de leitos e com custo bem próximo. Contudo, do ponto de vista de engenharia, os resultados não divergem significativamente, apresentando coerência teórica. De maneira geral, conclui-se que as configurações com 2 e 3 leitos apresentam melhores resultados para o modelo empírico de CAMPBELL (2004). Também é possível concluir que um adsorvente com propriedades superiores e isolamento interno do vaso geram grande redução de custo comparado a um adsorvente inferior com mesmo custo e vaso sem isolamento.

5.4 Otimização com modelo fenomenológico

Em relação à otimização com modelo empírico, foi adicionado a temperatura de regeneração como variável de otimização, sendo limitada a faixa de 220 °C a 340 °C. As propriedades, modelos, restrições e considerações foram tratadas no Capítulo 4. Foram otimizadas as configurações com 1, 2, 3 e 4 leitos. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Resultado para o modelo fenomenológico

VARIÁVEL	ÓTIMO	ÓTIMO	ÓTIMO	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	1	2	3	4
Tempo de adsorção [h]	5,8	5,2	6,1	7,9
% para regeneração	12,0	8,7	11,4	12,2
Diâmetro interno [m]	3,76	2,63	2,19	2,0
Altura do leito [m]	4,91	3,44	4,00	4,51
% do tempo de regeneração para aquecimento	70,0	67,9	68,9	70,0
Temperatura de regeneração [°C]	300	340	340	340
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	94,5	60,5	63,7	68,6

Para a configuração com 1 leito, a restrição relativa à perda de carga por comprimento mínima no leito é fator limitante, impedindo que sejam alcançadas vazões de regeneração menores, como pode ser observado pela temperatura de regeneração, que nas demais configurações foram maximizadas (340°C), exceto na configuração de 1 leito, que foi forçada a aumentar a vazão de regeneração para atingir esse restrição, o que resultou em folga para a restrição de aquecimento do leito.

Para a configuração de 1 leito foi analisada a flexibilização da restrição de perda

de carga mínima de 0,23 kPa/m para 0,1 kPa/m. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Resultado para 0,10 kPa/m - 1 leito

VARIÁVEL	ÓTIMO
Número de leitos adsorvendo	1
Tempo de adsorção [h]	7,1
% para regeneração	5,8
Diâmetro interno [m]	3,65
Altura do leito [m]	4,77
% do tempo de regeneração para aquecimento	65,0
Temperatura de regeneração [$^{\circ}C$]	340
Função objetivo [$10^6 U\$S$]	74,9

Nota-se que a restrição de 0,23 kPa/m na regeneração implica em custo mais elevado quando a unidade possui apenas 1 leito adsorvendo. Contudo, mesmo reduzindo a restrição para 0,10 kPa/m não foi possível alcançar custos inferiores à opção com 2 ou 3 leitos. Mesmo com essa flexibilização, essa restrição continuou sendo o principal fator limitante da otimização, pois por um lado a restrição de perda de carga máxima por comprimento de leito adsorvendo impede que o diâmetro seja reduzido indefinidamente e a restrição de perda de carga mínima no leito regenerando impede que o diâmetro seja aumentado indefinidamente, ou, equivalentemente, que o % de gás destinado à regeneração seja reduzido até o mínimo exigido pelo aquecimento e resfriamento. Ou seja, existe folga de aquecimento e resfriamento devido à restrição de perda de carga mínima por comprimento no leito, o que não aconteceu para as demais configurações. Devido a essa folga, não foi necessário maximizar a Temperatura de Regeneração para o caso com 1 leito, que foi o único caso que apresentou Temperatura de Regeneração inferior à máxima considerada.

Existe uma leve tendência de aumento do % gás para regeneração à medida que se aumenta o número de leitos. Isso deve ao tempo de espera (*stand-by time*), pois o tempo destinado ao aquecimento e resfriamento é resultado da divisão do tempo de adsorção pelo número de leitos subtraído do tempo de espera. Ou seja, o tempo de espera não é dividido pelo número de leitos, o que faz com que as configurações com mais leitos tenham, proporcionalmente, menos tempo. Em outras palavras, 1h de tempo de espera tem menor impacto em uma configuração de 1 leito adsorvendo com um tamanho suficiente para 24h de tempo de adsorção do que uma configuração com 4 leitos adsorvendo com um tamanho suficiente para 8h de tempo de adsorção.

Nota-se que as configurações com 3 e 4 leitos não se restringiram ao leito mínimo. O leito mínimo é determinado pela restrição de perda de carga máxima por comprimento, que determina o diâmetro mínimo (dado um % gás destinado à regeneração). Com o diâmetro mínimo tem-se a altura mínima determinada pela restrição 2 (L/D

maior que 1,5), que para 3 leitos seria de 2,86m e para 4 leitos seria de 2,61m. Ao contrário disso, foi encontrado o valor de 4m e 4,51m respectivamente. Um leito maior gera um maior tempo de adsorção máximo calculado pela restrição 5 e consequentemente um maior tempo de adsorção. Tempo de adsorção elevado favorece as etapas de aquecimento e resfriamento. Por outro lado, um leito maior demanda maior tempo para regenerar e aumenta o tempo de regeneração mínimo calculado pela restrição 5. Foi feita uma inspeção nos resultados da configuração de 2, 3 e 4 leitos com o objetivo de verificar se o mínimo realmente encontra-se na direção das respostas obtidas. Foi fixado o tamanho do leito com 1m a mais de altura e depois reduzindo 1 m de altura. Para 3 leitos, os resultados são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Verificação do tamanho ótimo do leito - 3 leitos

N leitos	t_{ads} [h]	Gas para reg. [%]	Diam [m]	Altura [m]	% de t_{reg} para aq.	Temp. Reg. [°C]	Fç. Obj. [U\$\$]
3	6,1	11,4	2,19	4,0	68,9	340	63,7
3	7,7	9,1	2,16	5,0	68,5	340	65,4
3	4,9	18,5	2,24	3,0	73,0	340	69,4

Da Tabela 5.9 nota-se que a alternativa com 3,0m de altura de leito, perto do mínimo (2,86m) de fato apresentou maior custo, assim como a alternativa com 5m de leito. Com menor % de gás destinado para a regeneração, o diâmetro pode ser ligeiramente reduzido, pois a vazão total é ligeiramente menor. No caso da configuração de 3 leitos, a redução do leito para o mínimo imposto pelas restrições 2 e 3 e consequente diminuição do tempo de adsorção, bem como do tempo disponível para regeneração (ocasionando um aumento do % de gás para regeneração) não foi mais vantajosa do que o caminho contrário, aumento do altura. Contudo, esse efeito apresentou um limite, pois ao passar de 4m para 5m de altura o custo também aumentou.

Foi identificada também dificuldade na etapa de aquecimento e folga no resfriamento para o caso de altura de 3,0m. Isso se deve à limitação imposta de no máximo 70% do tempo de regeneração ser destinado ao aquecimento. Ao flexibilizar esse limite foi encontrado o valor de 73% apresentado na Tabela 5.9, o que gerou um custo ligeiramente inferior comparado ao caso sem flexibilização (diferença menor que U\$\$ 1 milhão).

O mesmo efeito é observado para 4 leitos, conforme pode ser visto na Tabela 5.10. Nesse caso foi fixado também o diâmetro.

As configurações com 1 e 2 leitos atingiram os limites das restrições 2 e 3, ou seja, o 'leito mínimo'. Para a configuração de 2 leitos, assim como foi feito para 3 e 4 leitos, ao experimentar uma resposta com 1m a mais de altura de leito (e

Tabela 5.10: Verificação do tamanho ótimo do leito - 4 leitos

N leitos	t_{ads} [h]	Gas para reg. [%]	Diam [m]	Altura [m]	% de t_{reg} para aq.	Temp. Reg. [°C]	Fç. Obj. [U\$S]
4	7,85	12,3	2,0	4,51	70,0	340	68,65
4	9,69	9,3	2,0	5,51	68,0	340	69,50
4	5,98	22,8	2,0	3,51	73,0	340	76,15

consequente aumento do tempo de adsorção e redução do % de gás destinado à regeneração), foi encontrado um custo U\$S 3 milhões superior, indicando que essa direção não é favorável.

Como a perda de carga por comprimento foi fator relevante, é necessário verificar a influência da partícula, que nos resultados anteriores era esférica de 1/16 in. Também são comuns partículas de 1/8 in tanto extrusadas quanto esféricas. A partícula do tipo 1/16 in extrusada apresenta maior perda de carga por comprimento e a 1/8 in esférica a menor. Partículas com maior perda de carga por comprimento implicam necessidade de aumento do diâmetro do leito. Por esse motivo é interessante testar a opção para as configurações de 2, 3 e 4 leitos com partículas de 1/8 in esférica. Para a configuração de 1 leito, que foi limitada pela perda de carga mínima por comprimento, uma opção seria utilizar a partícula de 1/16 in extrusada.

Foram otimizadas as configurações com 2 e 3 leitos para uma partícula esférica de 1/8 in, baseado na premissa de que as demais características do adsorvente permaneçam inalteradas. Os resultados podem ser verificados na Tabela 5.11, que apresenta o resultado ótimo para 2 e 3 leitos, bem como uma solução alternativa.

Tabela 5.11: Otimização para partícula de 1/8 in esférica

N leitos	t_{ads} [h]	Gas para reg. [%]	Diam [m]	Altura [m]	% de t_{reg} para aq.	Temp. Reg. [°C]	Fç. Obj. [U\$S]
2	4,9	9,9	2,33	4,5	70,0	340	61,0
2	4,8	10,7	2,50	3,9	70,0	340	64,0
3	6,2	11,8	1,93	5,5	70,0	340	64,2
3	6,2	11,5	2,20	4,2	70,3	340	66,0
3	5,4	15,2	2,20	3,7	72,5	340	68,5

Da Tabela 5.11 nota-se que os ótimos ficam próximos e ligeiramente superiores aos ótimos obtidos com a partícula de 1/16 in esférica. O diâmetro realmente diminuiu, como esperado, porém o custo não acompanhou a redução de diâmetro. Percebe-se que para 2 leitos, ao contrário do que ocorreu com partícula de 1/16 in, o leito não se restringiu ao 'leito mínimo', indicando dificuldades na etapa de regeneração. Ou seja, a redução de custo devido à redução de diâmetro foi compensada pela maior dificuldade de regeneração. O diâmetro da partícula tem grande influência nos fenômenos de transferência de massa e energia. Nota-se ainda que o

% destinado à regeneração também aumentou, indicando novamente a maior dificuldade de regeneração.

As soluções alternativas apresentadas na Tabela 5.11 exploram soluções considerando um volume de leito semelhante, porém com diâmetro um pouco maior e altura um pouco menor, que gerou custos maiores, evidenciando que o ótimo encontra-se no diâmetro mínimo. Para 3 leitos também foi testada a solução com o 'leito mínimo' (2,2m vs 3,7m), que apresentou custo mais elevado, tendo em vista o grande aumento do % de gás para regeneração.

Capítulo 6

Conclusões

Uma economia significativa pode ser alcançada ao realizar o projeto através de otimização de suas principais variáveis e também pela crítica técnica de restrições ou 'regras heurísticas' e variáveis de decisão provenientes de semelhança com projetos anteriores, comumente empregadas em projetos novos.

Não é possível comparar exatamente os resultados da otimização com o modelo empírico com modelo fenomenológico, pois o modelo empírico parte de uma capacidade média de adsorção enquanto no fenomenológico essa capacidade é variável. Além disso, CAMPBELL (2004) parte de propriedades médias de peneiras moleculares (zeólitas), enquanto na modelagem fenomenológica tem-se um adsorvente específico. Ao se aproximar os modelos empírico e fenomenológico e propriedades do sólido foi verificada uma aproximação dos resultados. Contudo, somente o modelo fenomenológico é capaz de prever os resultados com acurácia, sendo recomendado para projetos básicos. Cabe ressaltar, ainda, que a adequação de uma unidade a um sólido específico deve ser feita somente com o modelo fenomenológico, uma vez que somente no modelo fenomenológico são exploradas as características intrínsecas do produto, que pode ter grande influência no dimensionamento, como por exemplo a resistência à difusão no microporo, dada pela difusividade no microporo e raio do mesmo. Ainda cabe destacar que o modelo fenomenológico pode ser utilizado para monitoramento operacional, com dados ajustados para cada unidade.

A diferença entre as abordagens indica que pode não ser vantajosa a abordagem comum em projetos conceituais de dimensionamento com base em adsorvente de qualidade inferior, que supostamente proporciona ampla concorrência entre fabricantes ao longo da operação. Há de se ponderar que, ao fazer o dimensionamento com base em um adsorvente com maior qualidade, tem-se uma economia de milhões de dólares para uma unidade localizada em uma plataforma offshore.

Uma empresa que se propõe a projetar unidades otimizadas com grande grau de exatidão deve manter um cadastro de propriedades de sólidos adsorventes de empresas fonecedoras do produto. Com esse objetivo, devem ser implementadas análises

laboratoriais, sejam elas internas, terceirizadas ou em parceria com Universidades. Dados provenientes da literatura especializada podem suprir a ausência de dados próprios, porém o projeto não será otimizado com grande grau de exatidão devido às incertezas. Em grandes empresas é necessário consolidar, por meio de processos de gestão, a integração das áreas de P&D e de projeto. Processos de gestão consolidados associados às práticas de projeto trazem métodos de dimensionamento otimizados e automatizados desde as etapas iniciais do projeto sem prejuízo do prazo e custo do mesmo.

A otimização com modelo fenomenológico apresentou tendência de adoção de condições mais "severas", tais como maximizar a temperatura de regeneração, a perda de carga por comprimento e adoção de ciclos rápidos. Contudo, a severidade aceitável depende do quanto a zeólita suporta tais condições. Ou seja, o custo é fortemente influenciado pelo produto utilizado. O desafio é desenvolver um sólido que ao mesmo tempo possui alta resistência a fluxo elevado de gás e altas temperaturas, sem perder vida útil, sem fragmentar ou deteriorar, com alta resistência mecânica e principalmente com alta capacidade, ou seja, alta porosidade, difusividade e adsorção, sendo que algumas dessas características de interesse concorrem entre si, como por exemplo a alta porosidade e a alta resistência mecânica.

As restrições impostas têm grande influência no custo, sendo que para cada configuração adotada as restrições limitantes foram distintas. É necessário criticar as restrições quando elas se apresentarem fatores limitantes, pois algumas delas são recomendações de caráter prático e histórico, podendo não ser relevante à medida que os processos/produtos vão evoluindo. Para o caso base estudado, as configurações com 2/3 leitos adsorvendo e 1 regenerando foram as que melhor se adequaram às restrições, com menor custo. Contudo, não é possível estabelecer uma regra geral a ser adotada, devendo cada caso ser otimizado e analisado individualmente.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Adaptar a modelagem fenomenológica para contabilizar os efeitos de outros componentes presentes no gás natural, tais como CO_2 e H_2S , que podem apresentar contribuição significativa no dimensionamento e na especificação de materiais decorrentes da regeneração do gás.
- Adequar o modelo a dados experimentais próprios com composição de gás representativa de gás natural e sólidos comerciais diversos. Examinar os modelos de isotermas existentes e encontrar o mais adequado para uma unidade de desidratação industrial. Com dados ajustados é possível ter uma otimização com maior confiabilidade e acurácia.

- Incorporar a abordagem de dimensionamento levando em consideração incertezas do reservatório, variação de gás produzido ao longo dos anos, regras de confiabilidade e ajuste das equações de custo à realidade brasileira. Desse modo, a otimização também apresentará maior acurácia e confiabilidade.
- Adotar estratégia de simulação baseada em modelo adaptativo a dados reais através de regressão de parâmetros, de modo que o modelo fenomenológico possa ser utilizado ao longo da vida operacional da unidade, otimizando as condições operacionais e evitando situações que impactem na produção.

Referências Bibliográficas

- ADAMSON, A. W., GAST, A. P., 1997, *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. new York, Wiley-Interscience.
- ARNOLD, K., M.STEWART, 2008, *Surface Production Operations: Design of Gas-Handling Systems and Facilities*, v. 1. Elsevier.
- BOHART, G. S., ADAMS, E. Q., 1920, “Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 42 (3) (mar.), pp. 523–544.
- BOX, M. J., 1965, “A New Method of Constrained Optimization and a Comparison With Other Methods”, *The Computer Journal*, v. 8, n. 1, pp. 42–52.
- BROUGHTON, D. B., 1948, “Adsorption Isotherms for Binary Gas Mixtures”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 40, pp. 1506–1508.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309–319.
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E., et al., 1940, “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, pp. 1723–1732.
- CAMPBELL, J. M., 2004, “Gas Conditioning and Processing”. 8th ed., v. 2: The Equipment Modules, cap. 19, pp. 395–438, Oklahoma, Campbell Petroleum Series.
- CARTA, G., CINCOTTI, A., 1998, “Film model approximation for non-linear adsorption and diffusion in spherical particles”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp. 3483–3488.
- CAVENATI, S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., 2005, “Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption”, *Energy Fuels*, v. 19, pp. 2545–2555.

- COMPASS©, 2016. “Floating Production Storage & Offloading Facility (FPSO - New Build)”. Disponível em: <<https://www.compassinternational.net/wp-content/uploads/2016/06/Floating-Production-Storage-Offloading-Facility.pdf>>. Acessado em: Nov/2017.
- COSTA, L. V. F., 2015. “Conversão de VLCC em FPSO - Implicações Estruturais”. Projeto de Graduação da Engenharia Naval e Oceânica, Escola Politécnica, UFRJ.
- DANTAS, T. L. P., AMORIM, S. M., LUNA, F. M. T., et al., 2009, “Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon and nitrogen-enriched activated carbon: surface changes equilibrium and modeling of fixed-bed adsorption”, *Separation Science and Technology*, v. 45, pp. 73–84.
- DO, D. D., 1998, *Analysis of Adsorption Kinetics in a Zeolite Particle Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press.
- DUBININ, M. M., 1960, “The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface”, *Chemical Reviews*, v. 60, pp. 235–266.
- 2006, *Replacing Glycol Dehydrators With Desiccant Dehydrators*. Environmental Protection Agency (EPA).
- FAROOQ, S., RUTHVEN, D. M., 1990, “Heat effects in adsorption column dynamics. 2. Experimental validation of the one-dimensional model”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1084–1090.
- FAROOQ, S., QINGLIN, H., KARAMI, I. A., 2001, “Identification of transport mechanism in adsorbent micropores from column dynamics”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 1098–1106.
- FREUNDLICH, H. M. F., 1906, “Over the Adsorption in Solution”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, pp. 385–470.
- FULLER, E. N., SCHETTLER, P. D., GIDDINGS, J. C., 1966, “NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 58(5) (maio), pp. 18–27.
- GHOLAMI, M., TALAIE, M. R., 2010, “Investigation of Simplifying Assumptions in Mathematical Modeling of Natural Gas Dehydration Using Adsorption

- Process and Introduction of a New Accurate LDF Model”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 2, pp. 838–846.
- GLUECKAUF, E., COATES, J. I., 1947, “Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation”, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, , n. 241, pp. 1315–1321.
- GORBACH, A., STEGMAIER, M., EIGENBERGER, G., 2004, “Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A—Equilibria and Kinetics”, *Journal of the International Adsorption Society*, v. 10, n. 1, pp. 29–46.
- GUTHRIE, K. M., 1969, “Capital cost estimating”, *Chemical Engineering Journal*, v. 76(6), pp. 114.
- GUTHRIE, K. M., 1974, “Process plant estimating, evaluation, and control.” *Craftsman Book Co.*
- HAND, W. E., 1958, “From flow sheet to cost estimate.” *Pet. Ref.*, v. 37(9), pp. 331.
- HO, Y. S., PORTER, J. F., MCKAY, G., 2002, “Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems”, *Water Air and Soil pollution*, v. 141, pp. 1–33.
- HWANG, K. S., JUN, J. H., LEE, W. K., 1995, “Fixed-bed adsorption for bulk component system non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, pp. 813–825.
- INCROPERA, F. P., WITT, D. P. D., 1996, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 4th ed. New York, John Wiley & Sons.
- JEE, J. G., PARK, H. J., HAAM, S. J., et al., 2002, “Effects of nonisobaric and isobaric steps on O₂ pressure swing adsorption for an aerator”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 4383–4392.
- JIANG, L., BIEGLER, L. T., FOX, V. G., 2003, “Simulation and optimization of pressure-swing adsorption systems for air separation”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 49, pp. 1140–1157.
- JIN, X., MALEK, A., FAROOQ, S., 2006, “Production of argon from an oxygen-argon mixture by pressure swing adsorption”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 5775–5787.

- KARGER, J., RUTHVEN, D. M., 1992, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. Wiley.
- KEMBALL, C., RIDEAL, E. K., GUGGENHEIM, E. A., 1948, “thermodynamics of monolayers”, *Transactions of the Faraday Society*, v. 44, pp. 948–954.
- KIM, K.-M., OH, H.-T., LIM, S.-J., et al., 2016, “Adsorption Equilibria of Water Vapor on Zeolite 3A, Zeolite 13X, and Dealuminated Y Zeolite”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 61, pp. 1547–1554.
- KO, D., SIRIWARDANE, R., BIEGLER, L. T., 2005, “Optimization of pressure swing adsorption and fractionated vacuum pressure swing adsorption processes for CO₂ capture”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, pp. 8084–8094.
- KOHL, A. L., NIELSEN, R. B., 1997, “Gas Purification”. 5th ed., v. 1, p. 1397, Houston, Gulf Publishing Company.
- LANG, H. J., 1948, “Simplified approach to preliminary cost estimates”, *Chemical Engineering Journal*, v. 55 (6), pp. 112.
- LANGMUIR, I., 1916, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, pp. 2221–2295.
- LEE, C. H., YANG, J., AHN, H., 1999, “Effects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H₂ PSA for coke oven gas”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 45, pp. 535–545.
- LEE, J., KIM, D. H., 1998, “High-order approximations for noncyclic and cyclic adsorption in a particle”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, pp. 1209–1221.
- LEVAN, M. D., CARTA, G., YON, C. M., 1999, “Adsorption and ion exchange”. In: Green, D. W. (Ed.), *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 7th ed., McGrawHill, New York.
- LOUGHLIN, K. F., 2009, “Water isotherm models for 4A (NaA) zeolite”, *Adsorption*, v. 15, n. 4 (ago.), pp. 337–353.
- MACDONALD, I. F., EL-SAYED, M. S., MOW, K., et al., 1979, “Flow through porous media—the Ergun equation revisited”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 18, pp. 199–208.

- MALEK, A., FAROOQ, S., 1996, “Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon”, *American Institute of Chemical Engineers*, v. 42, pp. 3191–3201.
- MANNING, F. S., THOMPSON, R. E., 1991, *Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas*. PennWell Books.
- MATCHES, 2014. “Matches’ Process Equipment Cost Estimates”. Disponível em: <<http://www.matche.com/equipcost/Default.html>>. Retrieved on 07/11/2017.
- NELDER, J. A., MEAD, R., 1965, “A Simplex Method for Function Minimization”, *The Computer Journal*, v. 7, n. 4, pp. 308–313.
- PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., WEST, R. E., 1968, “Plant Design and Economics for Chemical Engineers”. 5th ed., Mc Graw Hill.
- PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., WEST, R. E., 2003a, “Plant Design and Economics for Chemical Engineers”. 5th ed., p. 988, Mc Graw Hill, a.
- PETERS, M. S., TIMMERHAUS, K. D., WEST, R. E., 2003b. “EQUIPMENT COST, Plant Design and Economics for Chemical Engineer, 5th edition”. b. Disponível em: <<http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>>. Retrieved on 08/11/2017.
- RAJASREE, R., MOHARIR, A., 2000, “Simulation based synthesis, design and optimization of pressure swing adsorption (PSA) Process”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, n. 11 (nov.), pp. 2493–2505.
- REZAEI, F., GRAHN, M., 2012, “Thermal management of structured adsorbents in CO₂ capture processes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, pp. 4025–4034.
- RHEE, H.-K., ARIS, R., AMUNDSON, N. R., 1970, “On the Theory of Multicomponent Chromatography”, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 267, pp. 419–455.
- RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of Adsorption & Adsorption Processes*. John Wiley and Sons.
- SEIDER, W. D., LEWIN, D. R., SEADER, J. D., 2003, “Product and Process Design Principles: Synthesis Analysis and Evaluation”. 2nd ed., cap. 16, pp. 505–527, New York, John Wiley & Sons.

- SHAFEEYAN, M. S., DAUD, W. M. A. W., SHAMIRI, A., 2014, “A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, pp. 961–988.
- SIAHPOOSH, M., FATEMI, S., VATANI, A., 2009, “Mathematical modeling of a single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves”, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 28, pp. 25–44.
- SILVA, F. A. D., SILVA, J. A., RODRIGUES, A. E., 1999, “A general package for simulation of cyclic adsorption processes”, *Journal of the International Adsorption Society*, v. 5, pp. 229–244.
- SIMO, M., SIVASHANMUGAM, S., BROWN, C. J., et al., 2009, “Adsorption/Desorption of Water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, pp. 9247–9260.
- SIRCAR, S., HUFTON, J. R., 2000, “Why does the linear driving force model for adsorption kinetics work?” *Adsorption*, v. 6, n. 2 (jun.), pp. 137–147.
- TOWLER, G., SINNOTT, R., 2013, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Butterworth-Heinemann.
- WAHEDI, Y. A., TORRES, A. I., HASHIMI, S. A., et al., 2015, “Economic assessment of Temperature Swing Adsorption systems as Claus Tail Gas Clean Up Units”, *Chemical Engineering Science*, v. 126, pp. 186–195.
- WAHEDI, Y. A., RABIE, A. H., SHAIBA, A. A., et al., 2016, “Optimization of Adsorption-Based Natural Gas Dryers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, pp. 4658–4667.
- WAKAO, N., FUNAZKRI, T., 1978, “Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of sherwood numbers”, *Chemical Engineering Science*, v. 33, pp. 1375–1384.
- WAKAO, N., KAGUEI, S., FUNAZKRI, T., 1979, “Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: correlation of nusselt numbers”, *Chemical Engineering Science*, v. 34, pp. 325–336.

- YANG, J., LEE, C. H., 1998, "Adsorption dynamics of a layered bed PSA for H₂ recovery from coke oven gas", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 44, pp. 1325–1334.
- YANG, J., LEE, C.-H., CHANG, J.-W., 1997, "Separation of hydrogen mixtures by a two-bed pressure swing adsorption process using zeolite 5A", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 2789–2798.
- YANG, R. T., 1987, *Gas separation by adsorption processes*, v. 1. Butterworth.
- YON, C. M., TURNOCK, P. H., 1971, "Multicomponent Adsorption Equilibria on Molecular Sieves", *American Institute Chemical Engineers Symposium Series*, v. 67, n. 117.
- ZELDOWITSCH, J., 1934, "Adsorption site energy distribution", *Acta physicochimica URSS*, v. 1, pp. 961–973.

Apêndice A

Formulação Matemática do modelo empírico

A.1 Ciclo de adsorção

Para realizar os cálculos pertinentes ao ciclo de adsorção, as seguintes variáveis deverão ser conhecidas:

- Vazão volumétrica de gás na entrada da unidade de desidratação a $20^{\circ}C$ e 1 atm (Q_p);
- Massa específica (ρ_g), viscosidade (μ) e fator de compressibilidade do gás úmido na entrada do leito em condições de operação (z);
- Teor de água presente no gás na entrada (t_{H_2Oe}) e na saída da unidade (t_{H_2Os});
- Dados do adsorvente selecionado (massa específica ρ_{ads} , capacidade de adsorção F_{ads} e calor específico c_p);
- Pressão (P) e temperatura de operação da coluna de adsorção (T).

Além destas, também participam dos cálculos as seguintes variáveis livres, cujos valores podem ser ajustados para otimização do projeto.

- Diâmetro da adsorvedora (D);
- Altura do leito de adsorção (h_b);
- Número de leitos em operação (L_{ope});
- Percentual de gás destinado à regeneração (F);
- Tempo de adsorção (t_{ads}).

Como a vazão de gás conhecida é a presente na entrada da unidade de desidratação, é necessário calcular outras vazões de interesse: a vazão total que circulará pelo sistema, a vazão de gás a ser tratado por leito e a vazão por leito em condição de operação:

$$Q_s = Q_p \left(1 + \frac{F}{100} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$q_s = Q_p \left(1 + \frac{F}{100} \right) \frac{1}{L_{ope} \cdot 86400} \quad (\text{A.2})$$

$$q_a = Q_p \left(1 + \frac{F}{100} \right) \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{L_{ope} \cdot 1440} \quad (\text{A.3})$$

Onde:

F Percentual de gás destinado à regeneração, %

L_{ope} Número de leitos de adsorção em operação simultânea, adimensional

P Pressão de operação da coluna de adsorção, kPa_a

q_a Vazão volumétrica de gás nas condições de operação na entrada de cada leito, m^3/min

Q_p Vazão volumétrica de gás na entrada da unidade de desidratação a 20°C e 1 atm, m^3/dia

q_s Vazão volumétrica de gás a 20°C e 1 atm na entrada de cada leito, m^3/s

Q_s Vazão volumétrica total de gás a ser tratado pelo sistema a 20°C e 1 atm, m^3/d

T Temperatura de operação da coluna de adsorção, $^\circ\text{C}$

z Fator de compressibilidade do gás úmido em condições de operação, adimensional.

De posse do valor de q_a , a velocidade superficial pode ser calculada pela fórmula:

$$v_g = \frac{4q_a}{\pi D^2} \quad (\text{A.4})$$

$$v_g = \frac{4}{\pi D^2} Q_p \left(1 + \frac{F}{100} \right) \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{L_{ope} \cdot 1440} \quad (\text{A.5})$$

Separando as variáveis de otimização na equação anterior temos:

$$F' = \left(1 + \frac{F}{100}\right) \quad (\text{A.6})$$

$$v_g = \left[\frac{4}{\pi} Q_p \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{1440} \right] \frac{F'}{L_{ope} \cdot D^2} \quad (\text{A.7})$$

$$C_1 = \left[\frac{4}{\pi} Q_p \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{1440} \right] \quad (\text{A.8})$$

Então:

$$v_g = C_1 \frac{F'}{L_{ope} \cdot D^2} \quad (\text{A.9})$$

A velocidade do gás será utilizada para determinar a perda de carga por metro $\Delta P/L$ em kPa_a/m , através da equação de Ergum mostrada abaixo:

$$\frac{\Delta P}{L} = B \cdot \mu \cdot v_g + C \cdot \rho_g \cdot v_g^2 \quad (\text{A.10})$$

B e C são constantes cujo valor depende do tipo de partícula que compõe o adsorvente selecionado. Para peneira molecular esférica de 1/16', B = 11,3 e C = 0,00207.

Chamando $C_2 = B \cdot \mu \cdot C_1$ e $C_3 = C \cdot \rho_g \cdot C_1^2$, é obtida a primeira equação, utilizada como restrição:

$$\frac{\Delta P}{L} = C_2 \frac{F'}{L_{ope} \cdot D^2} + C_3 \left(\frac{F'}{L_{ope} \cdot D^2} \right)^2 \quad (\text{A.11})$$

(CAMPBELL, 2004) recomenda que $\Delta P/L$ esteja entre 7 e 10 kPa/m. Como esse valor pode ser difícil de alcançar em alguns projetos, adotou-se uma faixa mais ampla, de 5 a 10 kPa/m.

Prosseguindo os cálculos, deve-se determinar a massa de água que cada leito retira do gás natural por ciclo. A partir deste valor e dos dados do adsorvente, pode-se calcular a massa e o volume de material adsorvente necessário, através das seguintes equações:

$$m_w = 3600 t_{ads} \cdot Q_p \cdot \left(1 + \frac{F}{100}\right) (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot \frac{10^{-6}}{86400 \cdot L_{ope}} \quad (\text{A.12})$$

$$M_{ads} = \frac{m_w}{F_{ads}} \quad (\text{A.13})$$

$$M_{ads} = \frac{3600}{F_{ads}} t_{ads} \cdot Q_p \cdot \left(1 + \frac{F}{100}\right) (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot \frac{10^{-6}}{86400 \cdot L_{ope}} \quad (\text{A.14})$$

$$V_{ads} = \frac{M_{ads}}{\rho_{ads}} \quad (\text{A.15})$$

$$V_{ads} = \frac{3600}{F_{ads} \cdot \rho_{ads}} t_{ads} \cdot Q_p \cdot \left(1 + \frac{F}{100}\right) (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot \frac{10^{-6}}{86400 \cdot L_{ope}} \quad (\text{A.16})$$

onde:

M_{ads} Massa de adsorvente necessária por leito, kg

m_w Massa de água retirada do gás em cada leito por ciclo, kg

t_{ads} Tempo de adsorção, h

$t_{H_2O_e}$ Teor de água na corrente de gás a 20°C e 1 atm na entrada do leito, mg/m^3

$t_{H_2O_s}$ Teor de água na corrente de gás a 20°C e 1 atm na saída do leito, mg/m^3

V_{ads} Volume de adsorvente necessário por leito, m^3

ρ_{ads} Massa específica do adsorvente, kg/m^3

O volume do vaso destinado a abrigar o leito deve ser superior ao volume de adsorvente calculado na etapa anterior:

$$V_{leito} - V_{ads} > 0 \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\pi D^2}{4} h_b - \frac{3600}{F_{ads} \cdot \rho_{ads}} t_{ads} \cdot Q_p \cdot F' (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot \frac{10^{-6}}{86400 \cdot L_{ope}} > 0 \quad (\text{A.18})$$

Introduzindo novas constantes, chega-se a mais uma restrição:

$$C_4 = \frac{3600}{F_{ads} \cdot \rho_{ads}} \cdot Q_p \cdot \frac{(t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6}}{86400} \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\pi D^2}{4} h_b - C_4 \cdot \frac{t_{ads} \cdot F'}{L_{ope}} > 0 \quad (\text{A.20})$$

Onde h_b é a altura do leito de adsorção em metros.

A.2 Ciclo de Regeneração

Os cálculos do ciclo de regeneração são utilizados para determinar a carga térmica requerida no processo, verificar a adequação do percentual de vazão escolhido para regenerar o leito e avaliar a perda de carga imposta sobre o mesmo. As variáveis de otimização serão as mesmas do ciclo de adsorção mais duas:

- Tempo de stand-by (t_{sb});

- Percentual do tempo de regeneração destinado ao aquecimento (K_1).

Inicialmente, faz-se necessário determinar as massas do vaso e do leito de adsorvente. Supõe-se para isso uma espessura mínima da parede do vaso, calculada segundo o critério da tensão circunferencial:

$$e_{vaso} = \frac{P.D.1000}{2.98,07.(2.s.E - 0,6\frac{P}{98,07})} \quad (A.21)$$

Estabelecendo a constante C_5 , tem-se:

$$C_5 = \frac{P.D.1000}{2.98,07.(2.s.E - 0,6\frac{P}{98,07})} \quad (A.22)$$

Então:

$$e_{vaso} = C_5.D \quad (A.23)$$

Onde:

E Eficiência das juntas soldadas do vaso, adimensional

e_{vaso} Espessura mínima requerida, mm

s Tensão admissível do material, kgf/cm^2

A estimativa de massa será então feita através das seguintes equações:

$$M_{vaso} = \frac{\rho_{aco}L_{total}\pi}{4} \left[\left(D + 2\frac{e_{vaso}}{1000} \right)^2 - D^2 \right] + \frac{\rho_{aco}\pi}{6} \left[\left(D + 2\frac{e_{vaso}}{1000} \right)^3 - D^3 \right] \quad (A.24)$$

Estimando a altura total do vaso (L_{total}) como sendo $1,15.h_b$ e substituindo e_{vaso} tem-se:

$$M_{vaso} = \frac{\rho_{aco}1,15h_b\pi}{4} \left[\left(D + 2\frac{C_5.D}{1000} \right)^2 - D^2 \right] + \frac{\rho_{aco}\pi}{6} \left[\left(D + 2\frac{C_5.D}{1000} \right)^3 - D^3 \right] \quad (A.25)$$

$$M_{vaso} = \frac{\rho_{aco}1,15h_b\pi}{4} \left[\left(D + 2\frac{C_5.D}{1000} \right)^2 - D^2 \right] + \frac{\rho_{aco}\pi}{6} \left[\left(D + 2\frac{C_5.D}{1000} \right)^3 - D^3 \right] \quad (A.26)$$

Separando as variáveis de otimização:

$$M_{vaso} = \frac{\rho_{aco} 1,15\pi}{4} \left[\left(1 + 2 \frac{C_5}{1000} \right)^2 - 1 \right] h_b \cdot D^2 + \frac{\rho_{aco}\pi}{6} \left[\left(1 + 2 \frac{C_5}{1000} \right)^3 - 1 \right] \cdot D^3 \quad (A.27)$$

Fazendo:

$$C_6 = \frac{\rho_{aco} 1,15\pi}{4} \left[\left(1 + 2 \frac{C_5}{1000} \right)^2 - 1 \right] \quad (A.28)$$

$$C_7 = \frac{\rho_{aco}\pi}{6} \left[\left(1 + 2 \frac{C_5}{1000} \right)^3 - 1 \right] \quad (A.29)$$

Temos:

$$M_{vaso} = C_6 \cdot h_b \cdot D^2 + C_7 \cdot D^3 \quad (A.30)$$

Já a massa do leito pode ser estimada em $1,1M_{ads}$, o que resulta em:

$$M_{leito} = 1,1 \frac{3600}{F_{ads}} t_{ads} \cdot Q_p \cdot F' \cdot \frac{(t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6}}{86400 \cdot L_{ope}} \quad (A.31)$$

$$M_{total} = \frac{L_{total} + 1}{1000} (M_{leito} + M_{vaso}) \quad (A.32)$$

Onde:

M_{leito} Estimativa de massa do leito por vaso, kg

M_{total} Estimativa de massa total do sistema, toneladas

M_{vaso} Estimativa de massa do vaso, kg

ρ_{aco} Massa específica do aço, kg/m^3 (valor default = $7860 kg/m^3$)

De posse das massas do leito e do vaso, pode-se iniciar o cálculo das demandas térmicas envolvidas na regeneração.

Cálculos referentes ao aquecimento do sistema

Demanda térmica de aquecimento do vaso de aço

$$Q_{aco_a} = \frac{M_{vaso} c_{paco}}{1000} (T_4 - T_1) \quad (A.33)$$

Substituindo M_{vaso} :

$$Q_{aco_a} = \frac{c_{paco} \cdot C_6 \cdot (T_4 - T_1)}{1000} \cdot h_b \cdot D^2 + \frac{c_{paco} \cdot C_7 \cdot (T_4 - T_1)}{1000} \cdot D^3 \quad (A.34)$$

Fazendo:

$$C_8 = \frac{cp_{aco} \cdot C_6 \cdot (T_4 - T_1)}{1000} \quad (\text{A.35})$$

$$C_9 = \frac{cp_{aco} \cdot C_7 \cdot (T_4 - T_1)}{1000} \quad (\text{A.36})$$

Temos:

$$Q_{aco_a} = C_8 \cdot h_b \cdot D^2 + C_9 \cdot D^3 \quad (\text{A.37})$$

Onde:

Q_{aco_a} Calor necessário ao aquecimento do vaso de aço, MJ

T_1 Temperatura de início do ciclo de regeneração, °C

T_4 Temperatura final do ciclo de regeneração, °C

Demanda térmica de aquecimento do leite

$$Q_{leito} = \frac{M_{leito} cp_{ads}}{1000} (T_4 - T_1) \quad (\text{A.38})$$

Substituindo M_{leito}

$$Q_{leito} = 1,1 \frac{3600}{F_{ads}} t_{ads} \cdot F' \cdot \frac{Q_p}{86400 \cdot L_{ope}} (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6} \frac{cp_{ads} (T_4 - T_1)}{1000} \quad (\text{A.39})$$

Fazendo:

$$C_{10} = 1,1 \frac{3600}{F_{ads}} \frac{Q_p}{86400} (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6} \frac{cp_{ads} (T_4 - T_1)}{1000} \quad (\text{A.40})$$

Temos:

$$Q_{leito} = C_{10} \cdot \frac{t_{ads} F'}{L_{ope}} \quad (\text{A.41})$$

Sendo cp_{ads} o calor específico do adsorvente em $kJ/kg^\circ C$ e Q_{leito} o calor necessário ao aquecimento do leite em MJ.

Demanda térmica de aquecimento da água

$$Q_{agua} = \frac{m_w \cdot cp_{agua}}{1000} \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_1 \right) \quad (\text{A.42})$$

Substituído m_w :

$$Q_{agua} = 3600 t_{ads} \cdot Q_p \cdot F' (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot \frac{10^{-6}}{86400 \cdot L_{ope}} \frac{cp_{agua}}{1000} \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_1 \right) \quad (\text{A.43})$$

Fazendo:

$$C_{11} = 3600 \cdot Q_p \cdot (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot \frac{10^{-6}}{86400} \frac{cp_{agua}}{1000} \left(\frac{T_2 + T_3}{2} - T_1 \right) \quad (A.44)$$

Temos:

$$Q_{agua} = C_{11} \frac{t_{ads} F'}{L_{ope}} \quad (A.45)$$

Sendo:

Q_{agua} Calor necessário ao aquecimento da água, MJ

cp_{agua} Calor específico da água, $kJ/kg^\circ C$

T_1 Temperatura de início do ciclo de regeneração, $^\circ C$

T_2 Temperatura de início da ebulição da água, $^\circ C$ ($\approx 110^\circ C$)

T_3 Temperatura final de ebulição da água, $^\circ C$ ($\approx 127^\circ C$)

Demanda térmica de dessorção da água

$$Q_{dess} = \frac{m_w \cdot cp_{dess}}{1000} \quad (A.46)$$

Substituído m_w :

$$Q_{dess} = 3600 t_{ads} F' \frac{Q_p}{86400 \cdot L_{ope}} (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6} \cdot \frac{cp_{dess}}{1000} \quad (A.47)$$

Fazendo:

$$C_{12} = 3600 \frac{Q_p}{86400} (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6} \cdot \frac{cp_{dess}}{1000} \quad (A.48)$$

Temos:

$$Q_{dess} = C_{12} \frac{t_{ads} F'}{L_{ope}} \quad (A.49)$$

Sendo:

Q_{dess} Calor necessário à dessorção da água, MJ

cp_{dess} Calor de dessorção da água, kJ/kg

Demanda térmica de dessorção de hidrocarbonetos O calor de dessorção de hidrocarbonetos também pode ser contabilizado. Para tal, será considerado que

um percentual de hidrocarbonetos presentes no gás a ser tratado ficam adsorvidos no leito (fadsH). Os cálculos a serem feitos são mostrados a seguir:

$$\dot{W}_{mh} = \frac{f_{ads_{HC}}}{100} \rho_g \cdot q_a \quad (A.50)$$

Substituindo q_a :

$$\dot{W}_{mh} = \frac{f_{ads_{HC}}}{100} \rho_g \cdot Q_p \cdot F' \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{L_{ope} \cdot 1440} \quad (A.51)$$

O calor necessário a dessorção dos hidrocarbonetos pode ser escrito como:

$$Q_{dess_{HC}} = \frac{\dot{W}_{mh} \cdot C_{HC} \cdot t_{ads} \cdot 60}{1000} \quad (A.52)$$

Então:

$$Q_{dess_{HC}} = \frac{C_{HC} \cdot t_{ads} \cdot 60}{1000} \frac{f_{ads_{HC}}}{100} \rho_g \cdot Q_p \cdot F' \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{L_{ope} \cdot 1440} \quad (A.53)$$

Fazendo:

$$C_{13} = \frac{C_{HC} \cdot 60}{1000} \frac{f_{ads_{HC}}}{100} \rho_g \cdot Q_p \cdot \left(\frac{101,3}{P} \right) \left(\frac{T + 273,15}{293,15} \right) \frac{Z}{1440} \quad (A.54)$$

$$Q_{dess_{HC}} = C_{13} \frac{t_{ads} F'}{L_{ope}} \quad (A.55)$$

$Q_{dess_{HC}}$ Calor necessário à dessorção dos hidrocarbonetos, MJ

C_{HC} Calor de dessorção dos hidrocarbonetos, kJ/kg

f_{ads} Percentual de hidrocarbonetos adsorvidos no leito, % ($\approx 0,005\%$)

\dot{W}_{mh} Vazão mássica de hidrocarbonetos adsorvidos por leito, kg/min

Demanda térmica total de aquecimento

O calor total demandado no aquecimento pode ser calculado somando as demandas térmicas calculadas anteriormente. Acrescenta-se uma pequena folga (5%) para aquecimento de tubulações, válvulas e conexões. (CAMPBELL, 2004) recomenda um valor de 25% a 30%, porém percebe-se que em comparações com dimensionamentos de fabricantes esse valor é muito conservativo.

$$Q_{total} = 1,05 \cdot (Q_{acoa} + Q_{leito} + Q_{agua} + Q_{dess} + Q_{dess_{HC}}) \quad (A.56)$$

Então:

$$Q_{total} = 1,05.(C_{10} + C_{11} + C_{12} + C_{13})\frac{t_{ads}F'}{L_{ope}} + 1,05C_8.h_b.D^2 + 1,05C_9.D^3 \quad (A.57)$$

Fazendo:

$$C_{14} = 1,05.(C_{10} + C_{11} + C_{12} + C_{13}) \quad (A.58)$$

Tem-se:

$$Q_{total} = C_{14}\frac{t_{ads}F'}{L_{ope}} + 1,05C_8.h_b.D^2 + 1,05C_9.D^3 \quad (A.59)$$

Tendo o valor do calor total demandado pelo sistema no ciclo de aquecimento (Q_{total}), é possível calcular a massa de gás que será necessária a partir da equação:

$$m_{g_{aq}} = \frac{1000Q_{total}}{cp_{reg_{aq}}.\Delta T_{ln}} \quad (A.60)$$

Onde:

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_h - T_1) - (T_h - T_4)}{\ln\left(\frac{T_h - T_1}{T_h - T_4}\right)} \quad (A.61)$$

Fazendo:

$$C_{15} = \frac{1000C_{14}}{cp_{reg_{aq}}.\Delta T_{ln}} \quad (A.62)$$

$$C_{16} = \frac{1000.1,05.C_8}{cp_{reg_{aq}}.\Delta T_{ln}} \quad (A.63)$$

$$C_{17} = \frac{1000.1,05.C_9}{cp_{reg_{aq}}.\Delta T_{ln}} \quad (A.64)$$

Tem-se:

$$m_{g_{aq}} = C_{15}\frac{t_{ads}.F'}{L_{ope}} + C_{16}.h_b.D^2 + C_{17}.D^3 \quad (A.65)$$

Onde:

ΔT_{ln} Média logarítmica de temperatura na etapa de aquecimento, °C

$cp_{reg_{aq}}$ Calor específico médio do gás de regeneração no ciclo de aquecimento, kg/kJ°C

$m_{g_{aq}}$ Massa de gás necessária ao aquecimento do sistema, kg

Q_{total} Calor necessário ao aquecimento do sistema, MJ

T_h Temperatura máxima do gás para aquecimento do leito em regeneração, °C

Cálculos referentes ao resfriamento do sistema

Demanda térmica de resfriamento do vaso de aço

$$Q_{aco,r} = \frac{M_{vaso}cp_{aco}}{1000}(T_4 - T_5) \quad (A.66)$$

Substituindo M_{vaso} :

$$Q_{aco,r} = \frac{cp_{aco} \cdot C_6 \cdot (T_4 - T_5)}{1000} \cdot h_b \cdot D^2 + \frac{cp_{aco} \cdot C_7 \cdot (T_4 - T_5)}{1000} \cdot D^3 \quad (A.67)$$

Fazendo:

$$C_{19} = \frac{cp_{aco} \cdot C_6 \cdot (T_4 - T_5)}{1000} \quad (A.68)$$

$$C_{20} = \frac{cp_{aco} \cdot C_7 \cdot (T_4 - T_5)}{1000} \quad (A.69)$$

Temos:

$$Q_{aco,r} = C_{19} \cdot h_b \cdot D^2 + C_{20} \cdot D^3 \quad (A.70)$$

Onde:

$Q_{aco,r}$ Calor necessário ao resfriamento do vaso de aço, MJ

T_5 Temperatura final do ciclo de resfriamento, °C

Demanda térmica de resfriamento do leito

$$Q_{leito,r} = \frac{M_{leito}cp_{ads}}{1000}(T_4 - T_5) \quad (A.71)$$

Substituindo M_{leito}

$$Q_{leito,r} = 1,1 \frac{3600}{F_{ads}} t_{ads} \cdot F' \cdot \frac{Q_p}{86400 \cdot L_{ope}} (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6} \frac{cp_{ads}(T_4 - T_5)}{1000} \quad (A.72)$$

Fazendo:

$$C_{21} = 1,1 \frac{3600}{F_{ads}} \frac{Q_p}{86400} (t_{H_2O_e} - t_{H_2O_s}) \cdot 10^{-6} \frac{cp_{ads}(T_4 - T_5)}{1000} \quad (A.73)$$

Temos:

$$Q_{leito} = C_{21} \cdot \frac{t_{ads} F'}{L_{ope}} \quad (A.74)$$

Sendo Q_{leitor} o calor necessário ao aquecimento do leito em MJ.

Demanda térmica total de resfriamento

Acrescentando 5% de folga relativo ao resfriamento de válvulas, tubulações e conexões, podemos calcular a demanda total de resfriamento:

$$Q_{resf} = 1,05.(Q_{aco_r} + Q_{leitor}) \quad (A.75)$$

Então:

$$Q_{resf} = 1,05.C_{21} \frac{t_{ads} F'}{L_{ope}} + 1,05 C_{19}.h_b.D^2 + 1,05 C_{20}.D^3 \quad (A.76)$$

Tendo o valor do calor total demandado pelo sistema no ciclo de resfriamento (Q_{resf}), é possível calcular a massa de gás que será necessária a partir da equação:

$$m_{g_{resf}} = \frac{1000 Q_{resf}}{cp_{reg_{resf}} \cdot \Delta T_{ln_r}} \quad (A.77)$$

Onde:

$$\Delta T_{ln_r} = \frac{(T_4 - T_1) - (T_5 - T_1)}{\ln \left(\frac{T_4 - T_1}{T_5 - T_1} \right)} \quad (A.78)$$

Fazendo:

$$C_{22} = \frac{1000.1,05 C_{19}}{cp_{reg_{resf}} \cdot \Delta T_{ln_r}} \quad (A.79)$$

$$C_{23} = \frac{1000.1,05.C_{20}}{cp_{reg_{resf}} \cdot \Delta T_{ln_r}} \quad (A.80)$$

$$C_{24} = \frac{1000.1,05.C_{21}}{cp_{reg_{resf}} \cdot \Delta T_{ln_r}} \quad (A.81)$$

Tem-se:

$$m_{g_{resf}} = C_{22}.h_b.D^2 + C_{23}.D^3 + C_{24} \frac{t_{ads} \cdot F'}{L_{ope}} \quad (A.82)$$

Onde:

ΔT_{ln_r} Média logarítmica de temperatura na etapa de resfriamento, °C

$cp_{reg_{resf}}$ Calor específico médio do gás de regeneração no ciclo de resfriamento, kg/kJ°C

$m_{g_{resf}}$ Massa de gás necessária ao resfriamento do sistema, kg

Q_{resf} Calor necessário ao resfriamento do sistema, MJ

Verificação da vazão de regeneração

A vazão definida para regenerar o leito de adsorção é dada por:

$$Q_{m_{reg}} = \frac{Q_p \cdot F}{24 \cdot 100} \cdot \rho_{gs} = C_{18} \cdot F = C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1) \quad (\text{A.83})$$

Sendo ρ_{gs} a Massa específica do gás úmido na entrada da unidade de desidratação a 20°C e 1 atm em kg/m^3

Para determinar se tal vazão é suficiente para regeneração, deve-se compará-la com as vazões necessárias para aquecimento e resfriamento do leito.

Dos cálculos anteriores, temos as massas de gás necessárias ao aquecimento e resfriamento que, ao serem divididas pelo tempo, resultarão nas vazões almejadas para a comparação. É preciso então determinar os tempos destinados aos ciclos, conforme mostrado a seguir.

O tempo de regeneração é dado pela equação a seguir, considerando 1 leito em regeneração.

$$t_{reg} = \frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb} \quad (\text{A.84})$$

Onde t_{sb} é o tempo de *Stand-by* em horas.

O tempo de regeneração é destinado às etapas de aquecimento e resfriamento. É estabelecido um percentual do tempo total para cada etapa:

$$t_{aq} = \frac{K_1}{100} \cdot t_{reg} = \frac{K_1}{100} \cdot \left(\frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb} \right) \quad (\text{A.85})$$

$$t_{resf} = \frac{100 - K_1}{100} \cdot t_{reg} = \frac{100 - K_1}{100} \cdot \left(\frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb} \right) \quad (\text{A.86})$$

Onde:

K_1 Percentual do tempo de regeneração destinado a etapa de aquecimento

t_{reg} Tempo máximo para regeneração do sistema, h

t_{aq} Tempo da etapa de aquecimento da regeneração, h

t_{resf} Tempo da etapa de resfriamento da regeneração, h

Pode-se então calcular as vazões de gás necessárias ao aquecimento ($Q_{m_{aq}}$) e ao resfriamento ($Q_{m_{resf}}$) do sistema.

$$Q_{m_{aq}} = \frac{m_{g_{aq}}}{t_{aq}} \quad (\text{A.87})$$

$$Q_{m_{aq}} = C_{15} \frac{t_{ads}}{t_{aq}} \frac{F'}{L_{ope}} + C_{16} \frac{h_b \cdot D^2}{t_{aq}} + C_{17} \frac{D^3}{t_{aq}} \quad (\text{A.88})$$

$$Q_{m_{aq}} = \frac{C_{15}t_{ads}\frac{F'}{L_{ope}} + C_{16}h_b \cdot D^2 + C_{17}D^3}{\frac{K_1}{100} \cdot \left(\frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb}\right)} \quad (\text{A.89})$$

Da mesma forma, para o resfriamento:

$$Q_{m_{resf}} = \frac{m_{gresf}}{t_{resf}} \quad (\text{A.90})$$

$$Q_{m_{resf}} = \frac{C_{24}t_{ads}\frac{F'}{L_{ope}} + C_{22}h_b \cdot D^2 + C_{23}D^3}{\frac{100 - K_1}{100} \cdot \left(\frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb}\right)} \quad (\text{A.91})$$

Onde:

m_{gaq} Massa de gás necessária ao aquecimento do sistema, kg

$Q_{m_{aq}}$ Vazão mássica de gás necessária ao aquecimento do sistema, kg/h

m_{gresf} Massa de gás necessária ao resfriamento do sistema, kg

$Q_{m_{resf}}$ Vazão mássica de gás necessária ao resfriamento do sistema, kg/h

Para uma adequada regeneração do sistema, a vazão definida para regeneração deverá ser superior aos valores de $Q_{m_{aq}}$ e $Q_{m_{resf}}$, o que resulta nas seguintes restrições:

$$Q_{m_{reg}} - Q_{m_{aq}} > 0 \quad (\text{A.92})$$

∴

$$C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1) - \frac{C_{15}t_{ads}\frac{F'}{L_{ope}} + C_{16}h_b \cdot D^2 + C_{17}D^3}{\frac{K_1}{100} \cdot \left(\frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb}\right)} > 0 \quad (\text{A.93})$$

e

$$Q_{m_{reg}} - Q_{m_{resf}} > 0 \quad (\text{A.94})$$

∴

$$C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1) - \frac{C_{24}t_{ads}\frac{F'}{L_{ope}} + C_{22}h_b \cdot D^2 + C_{23}D^3}{\frac{100 - K_1}{100} \cdot \left(\frac{t_{ads}}{L_{ope}} - t_{sb}\right)} > 0 \quad (\text{A.95})$$

A.2.1 Perda de carga mínima

Verificou-se que a perda de carga mínima na coluna de regeneração ocorrerá quando o gás de regeneração entrar na coluna na temperatura T_1 , durante o ciclo de resfriamento.

É necessário calcular a vazão volumétrica de regeneração na temperatura T_1 e a velocidade do gás:

$$Q_{regT_1} = \frac{Q_{mreg}}{60 \cdot \rho_{regT_1}} \quad (A.96)$$

$$Q_{regT_1} = \frac{C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1)}{60 \cdot \rho_{regT_1}} \quad (A.97)$$

De onde se obtém a velocidade superficial do gás no leito:

$$v_{regT_1} = \frac{4 \cdot Q_{regT_1}}{\pi \cdot D^2} = \frac{4 \cdot C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1)}{\pi \cdot D^2 \cdot 60 \cdot \rho_{regT_1}} \quad (A.98)$$

Onde:

ρ_{regT_1} Massa específica do gás de regeneração na temperatura T_1 e pressão de operação da regeneração, kg/m^3

Q_{regT_1} Vazão volumétrica de gás de regeneração na temperatura T_1 e pressão de operação da regeneração, m^3/min

v_{regT_1} Velocidade do gás de regeneração na temperatura T_1 e pressão de operação da regeneração, m/min

Com o valor de v_{regT_1} , é possível calcular o ΔP por comprimento de leito mínimo durante a regeneração pela equação de Ergum:

$$\frac{\Delta P_{regmin}}{L} = B \cdot \mu_{regmin} \cdot v_{regT_1} + C \cdot \rho_{regT_1} \cdot v_{regT_1}^2 \quad (A.99)$$

∴

$$\frac{\Delta P_{regmin}}{L} = B \cdot \mu_{regmin} \cdot \frac{4 \cdot C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1)}{\pi \cdot D^2 \cdot 60 \cdot \rho_{regT_1}} + C \cdot \rho_{regT_1} \cdot \left(\frac{4 \cdot C_{18} \cdot 100 \cdot (F' - 1)}{\pi \cdot D^2 \cdot 60 \cdot \rho_{regT_1}} \right)^2 \quad (A.100)$$

Fazendo:

$$C_{25} = B \cdot \mu_{regmin} \cdot \frac{4 \cdot C_{18} \cdot 100}{\pi \cdot 60 \cdot \rho_{regT_1}} \quad (A.101)$$

e

$$C_{26} = C \cdot \rho_{reg_{T_1}} \cdot \left(\frac{4 \cdot C_{18} \cdot 100}{\pi \cdot 60 \cdot \rho_{reg_{T_1}}} \right)^2 \quad (\text{A.102})$$

Temos:

$$\frac{\Delta P_{reg_{min}}}{L} = C_{25} \frac{F' - 1}{D^2} + C_{26} \left(\frac{F' - 1}{D^2} \right)^2 \quad (\text{A.103})$$

Onde $\mu_{reg_{min}}$ é a viscosidade do gás de regeneração na temperatura T_1 e pressão de operação da regeneração em cP e $\frac{\Delta P_{reg_{min}}}{L}$ é a perda de carga mínima na regeneração por comprimento do leito, kPa/m.

Essa condição deverá conduzir a um valor de perda de carga mínima superior a 0,23 kPa/m a fim de assegurar uma boa distribuição do fluxo de gás e garantir a remoção da água (CAMPBELL, 2004), o que gera a seguinte restrição:

$$C_{25} \frac{F' - 1}{D^2} + C_{26} \left(\frac{F' - 1}{D^2} \right)^2 - 0,23 > 0 \quad (\text{A.104})$$

Apêndice B

Adimensionamento do modelo

B.1 Balanço de material

A equação diferencial apresentada abaixo inclui dispersão axial, convecção, acumulação na fase fluida e taxa de adsorção na partícula:

$$-D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial v c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Onde c representa a concentração de H_2O na fase fluida, v é a velocidade intersticial, ε é a fração de vazios e \bar{q} é a concentração média de H_2O na fase sólida, t é o tempo, z é a distância a partir da entrada no leito que está adsorvendo, e D_z é o coeficiente de dispersão axial.

No modelo LDF (*Linear driving force*), a taxa de sorção de uma espécie em uma partícula pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (\text{B.2})$$

Onde q^* é o valor de \bar{q} em equilíbrio com c . O modelo de Langmuir é representado na equação a seguir:

$$q^* = q_{sat}(T) \frac{b(T) P_w}{1 + b(T) P_w} \quad (\text{B.3})$$

Ou então, com a concentração:

$$q^* = q_{sat}(T) \frac{K_L(T) c}{1 + K_L(T) c} \quad (\text{B.4})$$

Para tornar as equações adimensionais, partiu-se da Equação B.1 e multiplicou-se por $1/c_0$, onde c_0 representa a concentração de H_2O na entrada do leito. Como a concentração do componente adsorvível no fluido é muito pequena, ε pode ser retirado da derivada, pois é insignificante para a resposta. Fazendo $\chi = c/c_0$,

$\ell = z/L$ e $\tau = t.v/L$, onde ℓ é a coordenada espacial adimensional, τ é o tempo adimensional e L é o comprimento do leito, tem-se:

$$\frac{d\ell}{dz} = \frac{1}{L} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{v}{L} \quad (\text{B.6})$$

Aplicando a regra da cadeia na equação anterior encontra-se:

$$-\frac{D_z}{L^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \ell^2} + \frac{v}{L} \frac{\partial \chi}{\partial \ell} + \frac{v}{L} \frac{\partial \chi}{\partial \tau} + \frac{1 - \varepsilon v}{\varepsilon c_0} \frac{\rho_p}{L} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{B.7})$$

Multiplicando toda a equação por L/ε tem-se:

$$-\frac{D_z}{Lv} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \chi}{\partial \ell} + \frac{\partial \chi}{\partial \tau} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon c_0} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{B.8})$$

Sabe-se que $L.v/D_z$ é o número adimensional de Peclet. Além disso, vamos multiplicar e dividir o último termo da soma por q_0^* , que é o valor de \bar{q} em equilíbrio com c_0 . Chamando $\gamma = q/q_0^*$ e sabendo que $\rho_b = \rho_p.(1 - \varepsilon)$, ou seja, a "massa específica bulk" é igual a massa específica da partícula vezes um menos a fração de vazios, tem-se:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \chi}{\partial \ell} + \frac{\partial \chi}{\partial \tau} + \frac{\rho_b q_0^*}{\varepsilon c_0} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{B.9})$$

Chamando $D_g = \rho_b.q_0^*/\varepsilon c_0$, tem-se a equação adimensional:

$$-\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \chi}{\partial \ell} + \frac{\partial \chi}{\partial \tau} + D_g \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = 0 \quad (\text{B.10})$$

O adimensionamento da segunda equação diferencial parcial se dá de forma semelhante. Fazendo $\gamma = q/q_0^*$ e $\tau = t.v/L$ tem-se:

$$\frac{v}{L} \frac{\partial \gamma \cdot q_0^*}{\partial \tau} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{k_i \cdot v}{L} \left(\frac{q_i^*}{q_0^*} - \frac{\bar{q}_i}{q_0^*} \right) \quad (\text{B.12})$$

Chamando $S = L.k_i/v$ e $\gamma^* = q^*/q_0^*$ tem-se a segunda equação diferencial adimensional:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = S(\gamma^* - \gamma) \quad (\text{B.13})$$

As condições de contorno foram adimensionalizadas da mesma maneira e os resultados foram apresentados no Capítulo 3, de acordo com a situação em que se

aplica a equação. O algebrismo é direto e não é demonstrado aqui.

Trabalhando as isotermas de Langmuir e Freundlich para deixá-las no formato adimensional e prontas para resolução, tem-se:

$$\gamma^* = q_{sat} \frac{K_L c}{1 + K_L c} \frac{1}{q_0^*} \quad (\text{B.14})$$

Mas:

$$q_0^* = q_{sat} \frac{K_L c_0}{1 + K_L c_0} \quad (\text{B.15})$$

Substituindo:

$$\gamma^* = q_{sat} \frac{K_L c}{1 + K_L c} \frac{1}{q_{sat} \frac{K_L c_0}{1 + K_L c_0}} \quad (\text{B.16})$$

Na forma final tem-se:

$$\gamma^* = \frac{(K_L \cdot c_0 + 1)\chi}{1 + K_L \cdot c_0 \chi} = \frac{k' \chi}{1 + K_L \cdot c_0 \chi} \quad (\text{B.17})$$

B.2 Balanço de energia

B.2.1 Fase gasosa

O balanço de energia da fase gasosa, sem o termo de troca de calor com o vaso, é representado pela equação a seguir:

$$-\lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + \rho_g C_g \frac{\partial(vT_g)}{\partial z} + \rho_g C_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} h_f a_s (T_g - T_s) = 0 \quad (\text{B.18})$$

Fazendo a temperatura de alimentação do gás no leito que está adsorvendo como a temperatura de referência (T_0) e dividindo toda equação anterior por essa temperatura tem-se:

$$-\lambda_L \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial z^2} + \rho_g C_g \frac{\partial(v\theta_g)}{\partial z} + \rho_g C_g \frac{\partial \theta_g}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} h_f a_s (\theta_g - \theta_s) = 0 \quad (\text{B.19})$$

Pela regra da cadeia tem-se:

$$\frac{d\ell}{dz} = \frac{1}{L} \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{v}{L} \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\partial \theta}{\partial \ell} \frac{1}{L} \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \ell^2} \frac{1}{L^2} \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \frac{v}{L} \quad (\text{B.24})$$

Aplicando na equação B.19 tem-se:

$$-\frac{\lambda_L}{L^2} \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial \ell^2} + \frac{\rho_g C_g v}{L} \frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} + \frac{\rho_g C_g v}{L} \frac{\partial \theta_g}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} h_f a_s (\theta_g - \theta_s) = 0 \quad (\text{B.25})$$

Ao dividir a equação por $\frac{\rho_g C_g v}{L}$ tem-se:

$$-\frac{\lambda_L}{\rho_g C_g v L} \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} + \frac{\partial \theta_g}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{h_f a_s L}{\rho_g C_g v} (\theta_g - \theta_s) = 0 \quad (\text{B.26})$$

Dessa equação podemos nomear dois grupos adimensionais:

$$\Omega_1 = \frac{\lambda_L}{\rho_g C_g v L} \quad (\text{B.27})$$

$$\Omega_2 = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{h_f a_s L}{\rho_g C_g v} \quad (\text{B.28})$$

Logo, a equação de balanço de energia na fase gasosa na forma adimensional tem a seguinte forma:

$$-\Omega_1 \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial \ell^2} + \frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} + \frac{\partial \theta_g}{\partial \tau} + \Omega_2 (\theta_g - \theta_s) = 0 \quad (\text{B.29})$$

Ou então:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \tau} = \Omega_1 \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial \ell^2} - \frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} - \Omega_2 (\theta_g - \theta_s) \quad (\text{B.30})$$

Fase sólida

O balanço de energia da fase sólida é representado pela equação a seguir:

$$\rho_p C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_f a_s (T_g - T_s) + \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (\text{B.31})$$

Para a adsorção de somente uma espécie e dividindo a equação por T_0 temos:

$$\rho_p C_s \frac{\partial \theta_s}{\partial t} = h_f a_s (\theta_g - \theta_s) + \frac{(-\Delta H)}{T_0} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (\text{B.32})$$

Aplicando a regra da cadeia temos:

$$\frac{\rho_p C_s v}{L} \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = h_f a_s (\theta_g - \theta_s) + \frac{(-\Delta H)v}{LT_0} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} \quad (\text{B.33})$$

Do adimensionamento feito para o balanço de massa temos que $\gamma * q_0^* = \bar{q}$.
Aplicando na equação acima temos:

$$\frac{\rho_p C_s v}{L} \frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = h_f a_s (\theta_g - \theta_s) + \frac{(-\Delta H)v q_0^*}{LT_0} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \quad (\text{B.34})$$

Dividindo tudo por $\frac{\rho_p C_s v}{L}$ temos:

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \frac{h_f a_s L}{\rho_p C_s v} (\theta_g - \theta_s) + \frac{(-\Delta H) q_0^*}{\rho_p C_s T_0} \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \quad (\text{B.35})$$

Dessa equação podemos nomear dois grupos adimensionais:

$$\Omega_3 = \frac{h_f a_s L}{\rho_p C_s v} \quad (\text{B.36})$$

$$\Omega_4 = \frac{(-\Delta H) q_0^*}{\rho_p C_s T_0} \quad (\text{B.37})$$

Logo, a equação de balanço de energia na fase sólida na forma adimensional tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \Omega_3 (\theta_g - \theta_s) + \Omega_4 \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \quad (\text{B.38})$$

Ou então:

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = \Omega_3 (\theta_g - \theta_s) + \Omega_4 S (\gamma^* - \gamma) \quad (\text{B.39})$$

As condições de contorno para o balanço de energia, assim como para o balanço de massa, diferem caso esteja adsorvendo ou regenerando, e também quando se trata do estado estacionário cíclico. As condições de contorno adimensionalizadas para cada caso foram apresentadas no capítulo de Metodologia. A seguir é apresentado o adimensionamento do balanço de energia para a variável espacial, com o objetivo de introduzir um outro grupo adimensional. Para a condição de contorno em $t = 0$, a analogia é direta e o resultado pode ser consultado no capítulo de Metodologia.

A seguir são apresentadas as condições de contorno:

$$\lambda_L \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=0} = -\rho_g C_g u|_{z=0} (T_g|_{z=0^-} - T_g|_{z=0}) \quad (\text{B.40})$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (\text{B.41})$$

$T_g|_{z=0^-}$ é a temperatura de alimentação, que no caso do leito em adsorção é T_0 e o caso do leito em regeneração é a temperatura de regeneração (T_{reg}).

Dividindo por T_0 e aplicando a regra da cadeia tem-se para o leito em adsorção:

$$\frac{\lambda_L}{L} \frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=0} = -\rho_g C_g u|_{\ell=0} (1 - \theta_g|_{\ell=0}) \quad (\text{B.42})$$

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=1} = 0 \quad (\text{B.43})$$

Ou então:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=0} + \frac{L \rho_g C_g u|_{\ell=0}}{\lambda_L} (1 - \theta_g|_{\ell=0}) = 0 \quad (\text{B.44})$$

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=1} = 0 \quad (\text{B.45})$$

Dessa equação podemos nomear o grupo adimensional:

$$\Omega_5 = \frac{L \rho_g C_g u|_{\ell=0}}{\lambda_L} \quad (\text{B.46})$$

Logo, as condições de contorno para o balanço de energia na forma adimensional tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=0} + \Omega_5 (1 - \theta_g|_{\ell=0}) = 0 \quad (\text{B.47})$$

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=1} = 0 \quad (\text{B.48})$$

Para o leito em regeneração temos:

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=0} + \Omega_5 \left(\frac{T_{reg}}{T_0} - \theta_g|_{\ell=0} \right) = 0 \quad (\text{B.49})$$

$$\frac{\partial \theta_g}{\partial \ell} \Big|_{\ell=1} = 0 \quad (\text{B.50})$$