

## ANÁLISE TRANSIENTE DA DESIDRATAÇÃO DE METANO POR ADSORÇÃO FÍSICA

J. D. Benthier, benthier@vm.uff.br<sup>1</sup>

F. Y. Araújo, fredurca@yahoo.com.br<sup>2</sup>

L. A. Sphaier, lasphaier@mec.uff.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Mecânica Teórica e Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC/UFF, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria 156, bloco E, sala 216, Niterói, RJ, 24210-240, Brazil

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ

**Resumo:** A desidratação de gás natural é de extrema importância para evitar a formação de hidratos e prevenir uma série de problemas. Diferentes métodos de desidratação existem; entretanto, métodos que utilizem dessecantes sólidos são capazes de desumidificar o gás a níveis de vapor d'água mais baixos que outros métodos. Este trabalho apresenta uma formulação simples para simular a desidratação de uma corrente úmida de metano escoando através de um meio poroso composto de partículas higroscópicas. O modelo assume uma pequena resistência a difusão dentro de partículas e as taxas de transferência de calor e massa são contabilizadas utilizando coeficientes de transferência convectiva constantes. A formulação é desenvolvida baseando-se nos tradicionais princípios de conservação de massa e energia, considerando um modelo unidimensional transiente. Uma análise dimensional também foi feita e grupos adimensionais relevantes foram introduzidos. O conjunto de parâmetros adimensionais obtido são semelhantes aos grupos do método efetividade-NUT, utilizados amplamente em trocadores de calor. A formulação proposta, apesar de sua simplicidade, representa uma nova contribuição, uma vez que análises similares estão aparentemente ausentes na literatura de desidratação de gases. Finalmente, para ilustrar o efeito gerado pela variação dos grupos adimensionais, as equações são resolvidas utilizando uma combinação do Método dos Volumes Finitos e Método das Linhas. Os resultados exemplificam como os parâmetros adimensionais podem influenciar o processo de desidratação.

**Palavras-chave:** Metano, Gás Natural, Adsorção, Desidratação, Dessecante, Adsorvente, Purificação de Gás

### 1. NOMENCLATURA

$A$	área
$c_p$	calor específico à pressão constante
$h_h$	coeficientes de transferência convectiva de calor
$h_m$	coeficientes de transferência convectiva de massa
$i$	entalpia específica
$\mathbf{j}''$	vetor fluxo de massa
$L$	altura do cilindro
$m$	massa
$\dot{m}$	vazão mássica
$T$	temperatura
$t$	tempo
$v_b$	velocidade baseada na área transversal total
$v_i$	velocidade baseada na área dos espaços entre partículas
$x$	distância de entrada do cilindro
$W$	concentração de água adsorvida em base seca
$Y$	concentração de vapor d'água em base seca

#### Símbolos Gregos

$\epsilon$	porosidade total
$\rho$	massa específica
$\tau$	período de operação

#### Subscritos

$adv$	advectivo
$b$	leito
$\delta$	poro fechado
$e$	efetiva
$g$	gás natural
$i$	espaços (vazios) entre partículas
$in$	entrada
$l$	água adsorvida (fase líquida)
max	valor máximo
min	valor mínimo
op	operação
out	saída
$p$	partícula
$\pi$	poro
$s$	fase sólida
$v$	vapor d'água

#### Sobrescritos

$( )^*$	adimensional
$( \sim )$	base seca

## 2. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por petróleo e gás para geração de energia faz com que a indústria petrolífera esteja continuamente pesquisando por novas e maiores reservas. Nos últimos anos, este objetivo vem sendo alcançado em locais que apresentam dificuldades extras para produção como, por exemplo, em campos submarinos localizados em águas profundas ou ultra profundas. Analisando o cenário atual de desenvolvimento da cadeia produtiva de gás natural, podem-se identificar aspectos relevantes que contribuem para ampliação de sua utilização e expectativas de crescimento no mercado mundial.

Para a comercialização, o gás natural passa por processamento específico para desidratação e fracionamento, que resulta em três produtos: gás natural processado (metano e etano), gás liquefeito de petróleo (propano e butano) e gasolina natural (pentano e hidrocarbonetos mais pesados). Nesta fase, o gás já deve atender a padrões rígidos de especificação e ser praticamente isento de contaminantes, para não causar impacto ambiental ou problemas aos equipamentos onde será utilizado como combustível ou matéria-prima.

Do ponto de vista do tratamento (processamento) e condicionamento do gás natural, este deve estar com níveis de água estabelecidos por normas para evitar a formação e deposição de hidratos sólidos que podem, a longo prazo, reduzir o diâmetro útil da linha de transporte para os clientes. Esses compostos crescem bloqueando, parcial ou totalmente, linhas, válvulas e equipamentos. Além disso, podem também ser encontrados em sedimentos submarinos nas margens continentais bem como no fundo dos oceanos (Clennell, 2000).

Para prevenir a formação de hidratos, diversas técnicas podem ser utilizadas, dentre elas encontram-se processos mais difundidos, como os processos de desidratação utilizando dessecantes líquidos e sólidos, sendo o último abordado neste trabalho. O trabalho de Gandhidasan *et al.* (2000) realiza um estudo sobre a utilização de dessecantes sólidos a base de sílica gel, no qual projetos de dessecantes e os efeitos das variações dos diversos parâmetros sobre o processo foram analisados. Além disto, foi desenvolvido um estudo sobre a energia requerida no processo de regeneração. Já o estudo Cavenati *et al.* (2006b) discute um processo para remoção de dióxido de carbono e nitrogênio de gás natural através de baixas e médias vazões, utilizando para cada objetivo um diferente tipo de material. A vantagem apresentada neste estudo é conseguir a remoção de dois contaminantes presentes no gás natural em apenas um ciclo. Diferentes sentidos de fluxo, temperaturas e taxas de camadas adsorventes foram os parâmetros analisados. Grande parte do trabalho realizado por Kikkiniades *et al.* (1995) compreende o estudo da viabilidade de realização simultânea de remoção e concentração de  $H_2S$  do gás natural por adsorção via variação de pressão, atingindo com este método níveis adequados de concentração de contaminantes no gás natural. O estudo Cavenati *et al.* (2006a) utiliza um processo a vácuo de adsorção por oscilação de pressão para a remoção de dióxido de carbono em uma corrente contaminada de gás natural para atingir níveis adequados em metano. O adsorvente utilizado foi uma zeólita 13X. A remoção de  $CO_2$  foi realizada de modo satisfatório e, somado a isto, este processo auxiliou na separação de outros contaminantes e impurezas presentes no gás natural.

Neste trabalho é abordado o tema de desidratação de gás natural, mais precisamente, por utilização de adsorventes sólidos onde, aparentemente, ainda há pouco desenvolvimento e estudo comparado a outros tipos de métodos de desidratação. Portanto, por uma análise mais abrangente do equacionamento dos adsorventes, este estudo é apresentado em uma visão mais detalhada com respeito ao modelo matemático apresentado, podendo-se ainda entender melhor como ocorrem as evoluções da temperatura e da redução de umidade em um ciclo de desidratação. A formulação aqui apresentada é normalizada utilizando grupos adimensionais similares aos desenvolvidos em estudos para trocadores de calor e massa (Sphaier e Worek, 2009) e para o armazenamento de gás na forma adsorvida (da Silva e Sphaier, 2010).

## 3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

Apresentam-se as principais formulações para a modelagem do estudo da desidratação de gás natural utilizando adsorvente sólido. O reservatório apresenta apenas uma entrada e saída para o gás natural e, inicialmente, encontra-se vazio a pressão e temperatura ambiente. Logo em seguida, incide sobre o reservatório a corrente de gás natural apresentando níveis de vapor d'água elevado e, portanto, o processo de desumidificação do gás natural inicia-se.

### 3.1 Hipóteses Simplificadoras

Para a resolução do problema apresentado, anteriormente ao seu desenvolvimento, são explicitadas algumas considerações utilizadas no trabalho, tais como: pequenas concentrações de vapor de água; variações na concentração não afetam as velocidades; escoamento unidirecional; perda de carga é desprezível; a difusão de calor e massa nas partículas é rápida levando a uma resistência à transferência de calor e massa desprezível; calores específicos constantes; efeitos de radiação são desprezíveis devido às pequenas diferenças relativas de temperaturas; não há reação química ou geração de energia; influência desprezível de forças gravitacionais; poros podem ser modelados como cilíndricos e a porosidade é homogênea; meio isotrópico; as propriedades de entrada do fluido, assim como a vazão, é constante; adsorção reversível; mistura de gases ideais; não há mudança de fase, além daquela resultante da adsorção; não há perdas de calor para o ambiente; e escoamento ocorre nos espaços (vazios) entre partículas, enquanto a difusão ocorre dentro de partículas.

### 3.2 Balanço de Massa

Desde de que a massa da parte sólida e aquela referente ao gás natural sejam consideradas invariantes, apenas um balanço de massa para a água é requerido. Denominando  $\mathcal{V}$  a parte do volume do reservatório (que inclui todos os volumes) e  $\mathcal{S}$  como sua superfície externa, um balanço de massa integral, onde  $x_0$  e  $x_1$  são posições arbitrárias dentro do reservatório, é escrito como:

$$\frac{d}{dt} \int_{x_0}^{x_1} (\epsilon_b \rho_{v,i} + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \rho_{v,\pi} + \rho_l) \mathcal{A}_x dx = - (\mathbf{j}_{v,i}'' \cdot \hat{\mathbf{n}} \mathcal{A}_x)_{x=x_1} + (\mathbf{j}_{v,i}'' \cdot \hat{\mathbf{n}} \mathcal{A}_x)_{x=x_0} \quad (1)$$

onde:

$$\mathbf{j}_{v,i}'' = \rho_{v,i} \mathbf{v}_b = \epsilon_b \rho_{v,i} \mathbf{v}_i = \rho_g Y \mathbf{v}_b \quad (2)$$

Finalmente, simplificações resultam:

$$\epsilon_b \frac{\partial Y}{\partial t} + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \frac{\partial Y_p}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial W}{\partial t} + v_b \frac{\partial Y}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

Um balanço de massa geral para o volume das partículas é dado por:

$$\frac{d}{dt} \int_{x_0}^{x_1} (\rho_l + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \rho_{v,\pi}) \mathcal{A}_x dx = \int_{x_0}^{x_1} h_m \rho_g (Y - Y_p) S \mathcal{A}_x dx \quad (4)$$

onde:

$$S = \frac{\mathcal{A}_s}{\mathcal{V}} = \frac{1}{\mathcal{A}_x} \frac{d\mathcal{A}_s}{dx} \quad (5)$$

Finalmente, realizando as simplificações, obtém-se:

$$\frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial W}{\partial t} + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \frac{\partial Y_p}{\partial t} = h_m S (Y - Y_p) \quad (6)$$

Subtraindo a Eq. (6) da Eq. (3) obtém-se o balanço de massa para os espaços vazios entre partículas, tal como:

$$\epsilon_b \frac{\partial Y}{\partial t} + v_b \frac{\partial Y}{\partial x} = -h_m S (Y - Y_p) \quad (7)$$

### 3.3 Balanço de Energia

Como a variação de pressão é considerada desprezível (de acordo com as hipóteses anteriormente estabelecidas), um balanço de energia geral é escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{x_0}^{x_1} (\epsilon_b \rho_g (i_g + i_{v,i} Y) + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \rho_g (i_g + i_{v,\pi} Y_p) + i_l \rho_b W + i_s \rho_b) \mathcal{A}_x dx = \\ = - (\rho_g (i_{v,i} Y + i_g) (\mathbf{v}_b \cdot \hat{\mathbf{n}}) \mathcal{A}_x)_{x=x_1} + (\rho_g (i_{v,i} Y + i_g) (\mathbf{v}_b \cdot \hat{\mathbf{n}}) \mathcal{A}_x)_{x=x_0} \end{aligned} \quad (8)$$

Por fim, simplificações resultam em:

$$\epsilon_b \frac{\partial}{\partial t} (i_g + i_{v,i} Y) + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \frac{\partial}{\partial t} (i_g + i_{v,\pi} Y_p) + \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial}{\partial t} (i_l W) + \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial i_s}{\partial t} + v_b \frac{\partial}{\partial x} (i_{v,i} Y + i_g) = 0 \quad (9)$$

O balanço de energia para as partículas é mais simples, pois não há movimento (além de difusão), portanto pode ser expresso por:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{x_0}^{x_1} ((1 - \epsilon_b) \epsilon_p (i_g \rho_g + i_{v,\pi} \rho_{v,\pi}) + i_l \rho_l + i_s \rho_b) \mathcal{A}_x dx = \\ = \int_{x_0}^{x_1} (i_{v,f} h_m \rho_g (Y - Y_p) + h_h (T - T_p)) S \mathcal{A}_x dx \end{aligned} \quad (10)$$

E, por fim, simplificando:

$$(1 - \epsilon_b) \epsilon_p \frac{\partial}{\partial t} (i_g + i_{v,\pi} Y_p) + \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial}{\partial t} (i_l W) + \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial i_s}{\partial t} = \left( i_{v,f} h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (11)$$

Subtraindo a Eq. (11) da Eq. (9) obtém-se o balanço de energia para os espaços vazios entre partículas:

$$\epsilon_b \frac{\partial}{\partial t} (i_g + i_{v,i} Y) + v_b \frac{\partial}{\partial x} (i_g + i_{v,i} Y) = - \left( i_{v,f} h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (12)$$

### 3.4 Balanço de Energia Simplificado em Termos das Temperaturas

Expandindo as Eq. (11) e Eq. (12) e utilizando as equações de conservação de massa Eq. (6) e Eq. (7) e multiplicando por  $i_{v,\pi}$  e  $i_{v,i}$ , pode-se expressar as seguintes equações para as partículas e os espaços vazios entre partículas, respectivamente:

$$(1 - \epsilon_b)\epsilon_p \left( \frac{\partial i_g}{\partial t} + Y_p \frac{\partial i_{v,\pi}}{\partial t} \right) + \frac{\rho_b}{\rho_g} \left( W \frac{\partial i_l}{\partial t} + (i_l - i_{v,\pi}) \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial i_s}{\partial t} \right) = \left( (i_{v,f} - i_{v,\pi}) h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (13)$$

$$\epsilon_b \left( \frac{\partial i_g}{\partial t} + Y \frac{\partial i_{v,i}}{\partial t} \right) + v_b \left( \frac{\partial i_g}{\partial x} + Y \frac{\partial i_{v,i}}{\partial x} \right) = - \left( (i_{v,f} - i_{v,i}) h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (14)$$

Utilizando as definições de calores específicos para gases perfeitos e de substâncias incompressíveis, as Eq. (13) e Eq. (14) resultam, respectivamente:

$$(1 - \epsilon_b)\epsilon_p (c_{p_g} + Y_p c_{p_v}) \frac{\partial T_p}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\rho_g} (W c_l + c_s) \frac{\partial T_p}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\rho_g} (i_l - i_{v,\pi}) \frac{\partial W}{\partial t} = \left( (i_{v,f} - i_{v,\pi}) h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (15)$$

$$(c_{p_g} + Y c_{p_v}) \left( \epsilon_b \frac{\partial T}{\partial t} + v_b \frac{\partial T}{\partial x} \right) = - \left( (i_{v,f} - i_{v,i}) h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (16)$$

Definindo calores específicos em base seca:

$$\rho_g \tilde{c} = \rho_g (c_{p_g} + Y c_{p_v}) \quad (17)$$

$$\rho_e \tilde{c}_e = \rho_b (c_s + c_l W) + \rho_g (c_{p_g} + Y_p c_{p_v}) (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \quad (18)$$

e substituindo nas Eq. (15) e Eq. (16):

$$\frac{\rho_e}{\rho_g} \tilde{c}_e \frac{\partial T_p}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\rho_g} (i_l - i_{v,\pi}) \frac{\partial W}{\partial t} = \left( (i_{v,f} - i_{v,\pi}) h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (19)$$

$$\tilde{c} \left( \epsilon_b \frac{\partial T}{\partial t} + v_b \frac{\partial T}{\partial x} \right) = - \left( (i_{v,f} - i_{v,i}) h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (20)$$

onde  $\rho_e$  é uma densidade efetiva ou aparente, definida por:

$$\rho_e = \rho_b + (1 + \epsilon_b) \epsilon_p \rho_g \quad (21)$$

Introduzindo os calores de adsorção:

$$i_{sor}^p = i_{v,\pi} - i_l, \quad i_{sor}^i = i_{v,i} - i_{v,\pi}, \quad i_{sor} = i_{sor}^p + i_{sor}^i = i_{v,i} - i_l \quad (22)$$

E, substituindo nas Eq. (19) e Eq. (20):

$$\frac{\rho_e}{\rho_g} \tilde{c}_e \frac{\partial T_p}{\partial t} = \left( \varphi i_{sor}^i h_m (Y - Y_p) + \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S + \frac{\rho_b}{\rho_g} i_{sor}^p \frac{\partial W}{\partial t} \quad (23)$$

$$\tilde{c} \left( \epsilon_b \frac{\partial T}{\partial t} + v_b \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \left( (1 - \varphi) i_{sor}^i h_m (Y - Y_p) - \frac{h_h}{\rho_g} (T - T_p) \right) S \quad (24)$$

onde  $\varphi$  é a fração de  $i_{sor}^i$  que contribui diretamente no aquecimento (ou resfriamento) dos espaços vazios entre partículas e reciprocamente,  $1 - \varphi$  é a fração de  $i_{sor}^i$  que contribui diretamente no aquecimento (ou resfriamento) das partículas adsorventes. Em outras palavras:

$$\varphi = \frac{i_{v,f} - i_{v,\pi}}{i_{v,i} - i_{v,\pi}}, \quad 1 - \varphi = \frac{i_{v,i} - i_{v,f}}{i_{v,i} - i_{v,\pi}} \quad (25)$$

Nota-se que adicionando as Eq. (23) e Eq. (24) obtém-se:

$$\frac{\rho_e}{\rho_g} \tilde{c}_e \frac{\partial T_p}{\partial t} + \tilde{c} \left( \epsilon_b \frac{\partial T}{\partial t} + v_b \frac{\partial T}{\partial x} \right) = i_{sor}^i h_m (Y - Y_p) S + \frac{\rho_b}{\rho_g} i_{sor}^p \frac{\partial W}{\partial t} \quad (26)$$

o qual mostra que o efeito de aquecimento total (ou resfriamento) pode ser subdividido em uma parte sensível (contendo  $i_{sor}^i$ ) e em uma parte latente (contendo  $i_{sor}^p$ ). Esta análise torna-se mais clara se o balanço de massa das partículas (Eq. (6)), é usada para substituir o fluxo de massa:

$$\frac{\rho_e}{\rho_g} \tilde{c}_e \frac{\partial T_p}{\partial t} + \tilde{c} \left( \epsilon_b \frac{\partial T}{\partial t} + v_b \frac{\partial T}{\partial x} \right) = i_{sor}^i \left( \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{\partial W}{\partial t} + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p \frac{\partial Y_p}{\partial t} \right) + \frac{\rho_b}{\rho_g} i_{sor}^p \frac{\partial W}{\partial t} \quad (27)$$

### 3.5 Quantidade de Água Removida (Adsorvida)

Uma importante aplicação que pode ser realizada é a observação da quantidade de água removida, objetivando o conhecimento, dentre outros aspectos, da saturação do dessecante e da quantidade de água removida.

Há duas formas de calcular a massa líquida removida do gás natural, ou através da quantidade de água adsorvida retida no adsorvente sólido (primeira operação do adsorvente, ou após regeneração), ou pelo conhecimento da concentração de água no gás natural na entrada e na saída do processo de desidratação.

Com base no que foi acima descrito, a expressão para a massa de água líquida removida é obtida multiplicando a diferença das concentrações na saída e entrada pela massa específica do gás seco, a vazão volumétrica de gás e o período de residência <sup>1</sup>, ou seja, expressa-se:

$$m_l = \int_0^\tau \dot{m}_g (Y_{in} - Y_{out}) dt \quad (28)$$

## 4. ADIMENSIONALIZAÇÃO

Primeiramente, certos parâmetros adimensionais possuem termos que podem variar direta ou indiretamente, seja com o tempo ou espaço, e ainda havendo possibilidade de variar com ambos, chamados de variáveis adimensionais, tais como as temperaturas, concentrações, tempo, distância e massa líquida removida adimensionais, respectivamente:

$$T_p^* = \frac{(T_p - T_{ref})}{\Delta T}, \quad T^* = \frac{(T - T_{ref})}{\Delta T}, \quad \text{com} \quad \Delta T = T_{min} - T_{max} \quad (29)$$

$$Y_p^* = \frac{(Y_p - Y_{ref})}{\Delta Y}, \quad Y^* = \frac{(Y - Y_{ref})}{\Delta Y}, \quad W^* = \frac{W}{W_{max}}, \quad \text{com} \quad \Delta Y = Y_{min} - Y_{max} \quad (30)$$

$$t^* = \frac{t}{\tau}, \quad x^* = \frac{x}{L}, \quad m_l^* = \frac{m_l}{\rho_g \Delta Y V} \quad (31)$$

Para a operação de adimensionalização das equações, serão apresentados os principais parâmetros (grupos) adimensionais envolvidos, tais como os tempos de residência, as taxas de capacidades volumétricas, as taxas de capacidades térmicas, razões adimensionais, números adimensionais (números de unidade de transferência), concentração adimensional de água no adsorvente, calores de adsorções adimensionais e as razões de capacidade térmica, respectivamente:

$$\tau_{res} = \frac{L}{v_b} \epsilon_b, \quad \tau_{res}^* = \frac{\tau_{res}}{\tau}, \quad V_r = \frac{V}{\tau}, \quad V = v_b A_x \quad (32)$$

$$C_r = \frac{c_b \rho_b L A_x}{\tau}, \quad C = \rho_g v_b A_x c_{pg}, \quad V_r^* = \frac{V_r}{V}, \quad C_r^* = \frac{C_r}{C} \quad (33)$$

$$\mathcal{X}_i = \frac{\tilde{c}}{c_{pg}}, \quad \mathcal{X}_p = \frac{\rho_e \tilde{c}_e}{\rho_b c_b}, \quad N_{tu}^h = \frac{h_h A_s}{C}, \quad N_{tu}^m = \frac{A_s h_m}{V} \quad (34)$$

$$\Omega = \frac{\rho_b}{\rho_g} \frac{W_{max}}{\Delta Y}, \quad i_{sor}^{p*} = i_{sor}^p \frac{\rho_g \Delta Y}{\rho_b c_b \Delta T}, \quad i_{sor}^{i*} = i_{sor}^i \frac{\rho_g \Delta Y}{\rho_b c_b \Delta T} \quad (35)$$

Tais grupos adimensionais são similares aos recentemente desenvolvidos em (Sphaier e Worek, 2009) para trocadores de calor e massa com materiais adsorventes.

<sup>1</sup>O tempo de residência representa o intervalo de tempo de permanência de uma partícula de fluido dentro do sólido adsorvente.

#### 4.1 Adimensionalização das Equações

Para o balanço de massa da partícula, a equação adimensionalizada resulta em:

$$\Omega V_r^* \frac{\partial W^*}{\partial t^*} + (1 - \epsilon_b) \epsilon_p V_r^* \frac{\partial Y_p^*}{\partial t^*} = N_{tu}^m (Y^* - Y_p^*) \quad (36)$$

Para o balanço de massa dos espaços vazios entre partículas, a equação adimensionalizada resulta em:

$$\tau_{res}^* \frac{\partial Y^*}{\partial t^*} + \frac{\partial Y^*}{\partial x^*} = N_{tu}^m (Y_p^* - Y^*) \quad (37)$$

Para o balanço de energia da partícula, a equação adimensionalizada resulta em:

$$\chi_p \frac{\partial T_p^*}{\partial t^*} = \varphi \frac{N_{tu}^m}{V_r^*} i_{sor}^{i*} (Y^* - Y_p^*) + \frac{N_{tu}^h}{C_r^*} (T^* - T_p^*) + \Omega i_{sor}^{p*} \frac{\partial W^*}{\partial t^*} \quad (38)$$

Para o balanço de energia dos espaços vazios entre partículas, a equação adimensionalizada resulta em:

$$\chi_i \left( \tau_{res}^* \frac{\partial T^*}{\partial t^*} + \frac{\partial T^*}{\partial x^*} \right) = (\varphi - 1) N_{tu}^m \frac{C_r^*}{V_r^*} i_{sor}^{i*} (Y_p^* - Y^*) + N_{tu}^h (T_p^* - T^*) \quad (39)$$

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a solução do problema apresentado, foi utilizado o Método dos Volumes Finitos (Patankar, 1980) com uma malha uniformemente espaçada, e a implementação foi toda feita no sistema *Mathematica* (Wolfram, 2003). Para expressar a relação entre a quantidade adsorvida  $W$  e a umidade e temperatura do gás em equilíbrio com esta fase utilizou-se uma isoterma na forma:

$$\phi = \phi(T, Y) = \frac{Y}{r_M^{v,g} + Y} \frac{P_{op}}{P_{vs}(T)} \quad (40)$$

onde  $\phi$  é a umidade relativa do gás natural, apresentada na referência Basmadjian (1997).

De forma a apresentar uma resolução para o problema proposto utilizando a solução numérica obtida, apresentam-se os parâmetros utilizados para cada desenvolvimento fazendo uso dos valores a partir das referências encontradas (Kohl e Riesenfeld, 1980; Çengel e Boles, 1985; Wylene *et al.*, 2003). A massa específica do gás natural foi calculada assumindo metano puro com comportamento de gás perfeito. A Tab. 1 apresenta os valores numéricos utilizados nas simulações.

Tabela 1. Valores Utilizados para Resolução Numérica

Propriedades	Símbolo	Valor
Temperatura Máxima (K)	$T_{max}$	350
Temperatura Mínima (K)	$T_{min}$	300
Massa Específica do Metano (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho_g$	0.5936
Calor Específico do Metano (J/kg·K)	$c_{p_g}$	2253.7
Calor Específico do Adsorvente (J/kg·K)	$c_b, c_s$	921
Calor Específico da Água Líquida (J/kg·K)	$c_l$	4180
Calor Específico da Água Vapor (J/kg·K)	$c_{p_v}$	1872.3
Concentração Máxima de Água no Adsorvente (kg água/kg adsorvente)	$W_{max}$	0.45
Massa Molecular do Metano (kg/kmol)	$M_g$	16.043
Massa Molecular de Água (kg/kmol)	$M_v$	18.015
Constante do Gás Metano (J/kg·K)	$R_g$	518.35
Porosidade da Partícula	$\epsilon_p$	0.366
Porosidade do Leito	$\epsilon_b$	0.3
Concentração de Vapor Máximo (g vapor/kg metano)	$Y_{max}$	32.096
Concentração de Vapor Mínimo (kg vapor/kg metano)	$Y_{min}$	10 <sup>-6</sup>
Calor de Adsorção (J/kg água)	$i_{sor}$	2.7 × 10 <sup>6</sup>

Para demonstrar a utilização do modelo matemático proposto, a simulação de um caso-teste é realizada. A solução numérica, é baseada no método dos volumes finitos e segue a metodologia descrita em (Sphaier e Worek, 2009). Os valores selecionados para os parâmetros adimensionais foram calculados a partir dos dados apresentados na Tab. 1, e

Tabela 2. Valores Utilizados para Resolução Numérica

Propriedades	Símbolo	Valor
Razão de Capacidades Térmicas	$C_r^*$	$570 V_r^*$
Tempo de Residência Adimensional	$\tau_{res}^*$	$0.3 V_r^*$
Concentração Adimensional de Água no Adsorvente	$\Omega$	19557
Calor de Adsorção Adimensional	$i_{sor}^{i*}$	0
Concentração Adimensional de Entrada	$Y_{in}^*$	1
Temperatura Adimensional de Entrada	$T_{in}^*$	0

podem ser encontrados na Tab. 2. As condições iniciais adimensionais são representadas por  $Y_{in}^*$  e  $T_{in}^*$ , caracterizando, respectivamente, que o fluido entre totalmente saturado com água e que a temperatura de entrada é igual a temperatura mínima. A variação dos perfis adimensionais de temperatura e concentração com o tempo para este caso-teste é apresentada na Fig. 1. Como pode ser observado na Fig. 1, as concentrações aumentam com a evolução temporal apresentando, nos primeiros momentos, as maiores concentrações na entrada do adsorvente, as temperaturas apresentam variação com a posição ao longo do adsorvente e à medida que o tempo transcorre o regime tende a apresentar um comportamento uniforme.

Como a grandeza de maior interesse na desidratação de gás é a quantidade de água removida, a variável  $m_l^*$  é calculada para os caso anteriormente apresentado. Em seguida, variações nos parâmetros adimensionais são feitas a fim de analisar a influência destes parâmetros sob a quantidade de água removida. Esta análise tem grande relevância, pois ela permite a otimização do processo de desidratação e a análise de quais características priorizam e melhoram o processo. Os diferentes casos considerados encontram-se resumidos abaixo:

- Caso 1:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 3$ ,  $r = 1$ ,  $V_r^* = 10^{-5}$ .
- Caso 2:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 3$ ,  $r = 1/10$ ,  $V_r^* = 10^{-5}$ .
- Caso 3:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 3$ ,  $r = 10$ ,  $V_r^* = 10^{-5}$ .
- Caso 4:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 6$ ,  $r = 1$ ,  $V_r^* = 10^{-5}$ .
- Caso 5:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 12$ ,  $r = 1$ ,  $V_r^* = 10^{-5}$ .
- Caso 6:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 3$ ,  $r = 1$ ,  $V_r^* = 10^{-3}$ .
- Caso 7:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 3$ ,  $r = 1$ ,  $V_r^* = 10^{-4}$ .

A quantidade de água adsorvida é analisada variando-se o tempo para valores distintos do fator de separação  $r$ , de  $N_{tu}^h$ , de  $N_{tu}^m$  e de  $V_r^*$ . Os resultados para os cinco casos acima descritos são apresentados nas Fig. 2, Fig. 3 e Fig. 4. A Fig. 2 apresenta uma comparação entre diferentes isotermas de separação, descritas por diferentes valores do fator de separação  $r$ . Como pode-se constatar, a variação da característica da isoterma pela variação do fator de separação apresenta melhor resultado, referente a desidratação do gás natural, quando o seu valor é menor do que 1.

A Fig. 3 apresenta uma análise da variação no número de unidades de transferência sobre a quantidade de massa adsorvida. Pode-se notar que à medida em que estes valores aumentam, a massa removida também aumenta, para um mesmo instante de tempo, caracterizando um comportamento favorável ao processo de desidratação de gás natural quando há a possibilidade do aumento dos valores dos números de unidade de transferência mediante, por exemplo, a variações na geometria ou nos coeficientes do adsorvente.

A Fig. 4 mostra o efeito da variação da razão de capacidade volumétrica na quantidade de água removida. Os resultados mostram que para os casos onde os valores de  $V_r^*$  são alterados a quantidade de massa líquida adsorvida é maior à medida em que os seus valores são diminuídos. Isto ocorre pelo fato de haver um favorecimento na adsorção, pois mantendo-se constantes a velocidade do fluido e o comprimento do leito (reator), quanto maior o tempo de operação, maior é a quantidade removida de água.

## 6. CONCLUSÕES

Este estudo apresentou um modelo matemático para a transferência de calor e massa na desidratação de gás natural através da utilização de materiais adsorventes porosos. Após o equacionamento do problema em questão, a adimensionação das equações foram realizadas de modo a facilitar a compreensão e resolução do sistema de equações resultantes. A solução numérica foi desenvolvida e realizada com auxílio da ferramenta *Mathematica*.

As simulações feitas no presente trabalho permitem compreender a evolução das concentrações de água e da temperatura no leito dessecante. Com isto torna-se possível um melhor entendimento e projeto de materiais para desidratação

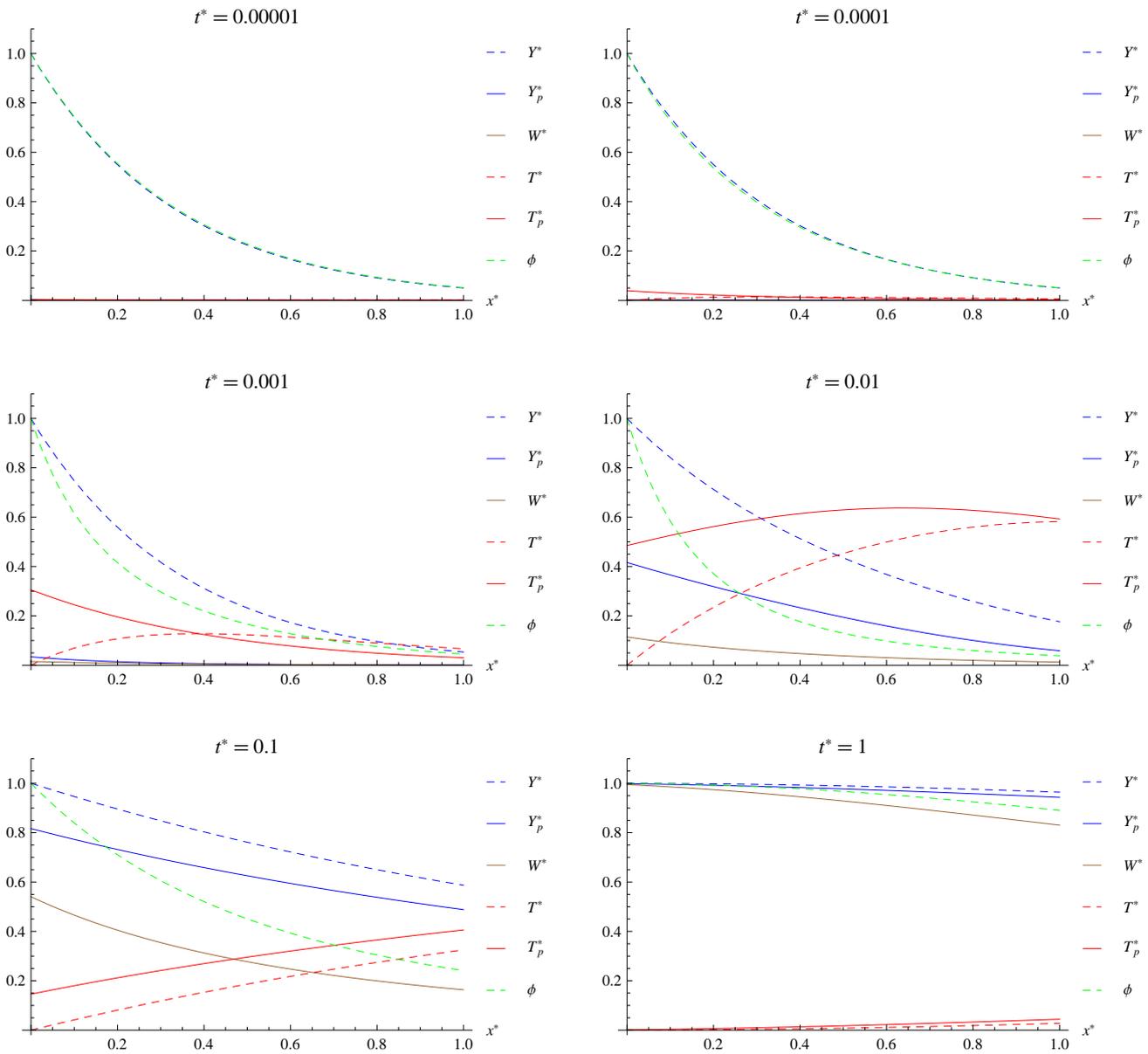


Figura 1. Estudo de Caso 1:  $N_{tu}^m = N_{tu}^h = 3, r = 1, V_r^* = 10^{-5}$ .

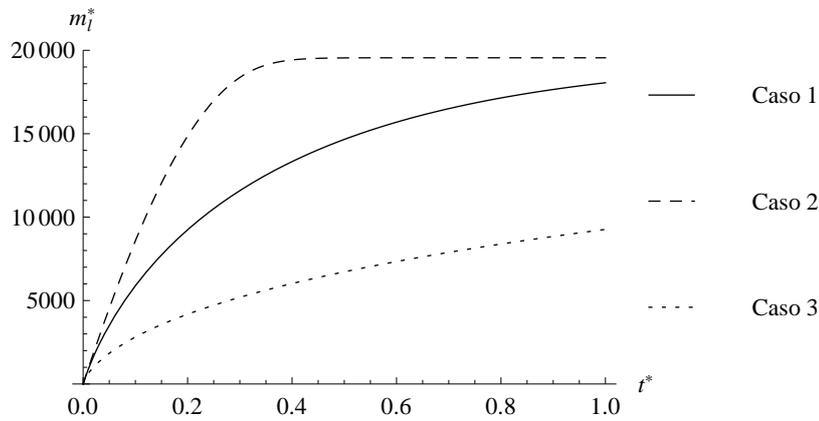


Figura 2. Estudo do comportamento da massa de água removida - variação do fator de separação  $r$ .

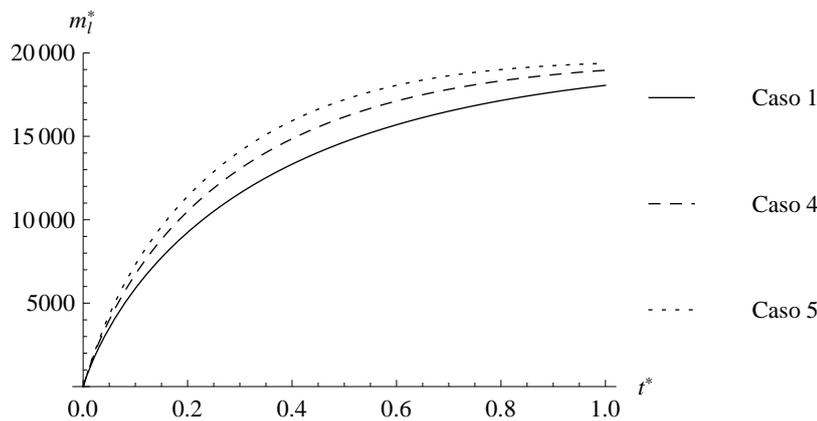


Figura 3. Estudo do comportamento da massa de água removida - variação do número de unidades de transferência  $N_{tu}^m = N_{tu}^h$ .

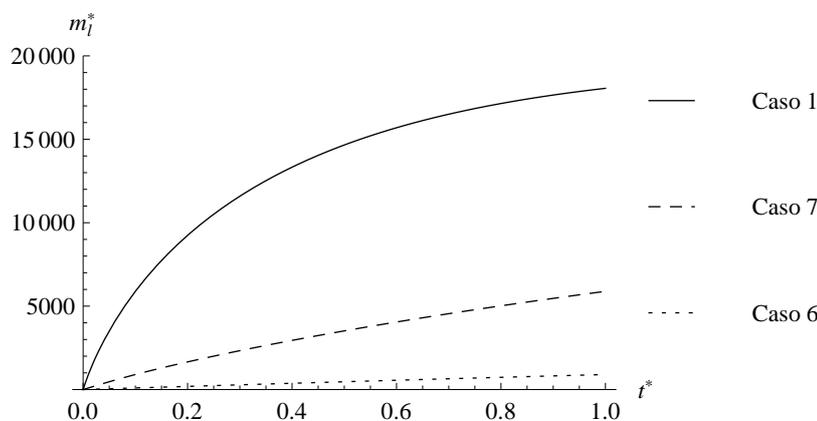


Figura 4. Estudo do comportamento da massa de água removida - variação da razão de capacidade volumétrica  $V_r^*$ .

de gás natural. Os resultados das simulações apresentadas neste trabalho foram focados em mostrar o efeito de variar-se parâmetros adimensionais como o fator de separação, os números de unidade de transferência e as razões entre capacidades térmicas. Como apresentado no trabalho, para o fator de separação  $r$ , percebe-se que a adsorção é realizada mais rapidamente nos casos onde  $r$  é menor do que 1 e desfavorável no ponto de vista de rapidez do processo com valores de  $r$  maiores do que 1. Em processos onde existe a necessidade de maiores períodos de desidratação, adsorventes para os quais  $r$  é menor do que um passam a ser interessantes, pois os adsorventes conseguem retirar umidade do gás ao longo de todo o período. A variação dos números de unidades de transferência influencia o processo de desidratação de maneira que, quanto maior seus valores, mais rápido ocorrem as transferências de massa e de energia. Já em relação a razão de taxas de capacidades volumétricas, obtêm-se períodos de operação pequenos para grandes valores de  $V_r^*$ , enquanto para valores menores de  $V_r^*$  apresentam-se períodos de operação maiores. Isto explica o comportamento obtidos nos resultados, ou seja, para menores valores de razão das taxas de capacidades térmicas obtêm-se melhores processos de adsorção, isto é, mais quantidade de massa líquida removida (adsorvida).

Finalmente, deve-se ressaltar que este estudo ainda é preliminar e novas investigações serão feitas, dando continuidade a este trabalho. Além de considerar efeitos adicionais na formulação, a operação em regime contínuo periódico deve ser simulada. Com isto será possível simular a operação mais próxima do real processo de desidratação de gás natural utilizando dessecantes sólidos.

## 7. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao apoio financeiro proporcionado pelo CNPq, FAPERJ e pela Universidade Federal Fluminense.

## 8. REFERÊNCIAS

- Basmadjian, D., 1997. *The Little Adsorption Book - A Practical Guide for Engineers and Scientists*. CRC Press, Florida.
- Cavenati, S., Grande, C.A. e Rodrigues, A.E., 2006a. "Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption". *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 6, pp. 2648–2659.
- Cavenati, S., Grande, C.A. e Rodrigues, A.E., 2006b. "Separation of  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$  mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas". *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, No. 12, pp. 3893–3906.
- Çengel, Y.A. e Boles, M.A., 1985. *Thermodynamics - An Engineering Approach*. McGraw-Hill, Atlanta, GA, 3ª edição.
- Clennell, M.B., 2000. "Hidratos de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira". *Brazilian Journal of Geophysics*, Vol. 18, No. 3, pp. 18–21.
- da Silva, M.J.M. e Sphaier, L.A., 2010. "Dimensionless lumped formulation for performance assesment of adsorbed natural gas storage". *Applied Energy*, Vol. 87, No. 5, pp. 1572–1580.
- Gandhidasan, P., Al-Farayedhi, A.A. e Al-Mubarak, A.A., 2000. "Dehydration of natural gas using solid desiccants". *Energy*, Vol. 26, pp. 855–868.
- Kikkinides, E.S., Sikavitsas, V.I. e Yang, R.T., 1995. "Natural-gas desulfurization by adsorption – feasibility and multiplicity of cyclic steady-states". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 34, No. 1, pp. 255–262.
- Kohl, A.L. e Riesenfeld, F.C., 1980. *Gas Purification*. McGraw-Hill, New York, 4ª edição.
- Patankar, S.V., 1980. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Routledge, New York.
- Sphaier, L.A. e Worek, W.M., 2009. "Parametric analysis of heat and mass transfer regenerators using a generalized effectiveness-NTU method". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, pp. 2265–2272.
- Wolfram, S., 2003. *The Mathematica Book*. Wolfram Media/Cambridge University Press, New York/Champaign, IL, 5ª edição.
- Wylen, G.J.V., Borgnakke, C. e Sonntag, R.E., 2003. *Fundamentos da Termodinâmica*. Editora Edgard Blücher LTDA., São Paulo, SP, 6th edição.

## 9. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo material impresso incluído neste trabalho.

# TRANSIENT ANALYSIS OF METHANE DEHYDRATION VIA PHYSICAL ADSORPTION

J. D. Benther, benther@vm.uff.br<sup>1</sup>

F. Y. Araújo, fredurca@yahoo.com.br<sup>2</sup>

L. A. Sphaier, lasphaier@mec.uff.br<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Mecânica Teórica e Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC/UFF, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria 156, bloco E, sala 216, Niterói, RJ, 24210-240, Brazil

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ

**Abstract:** *The dehydration of natural gas is of extreme importance to avoid the formation of hydrates and other associated problems. Different dehydration methods exist; however the solid desiccant approach can dehydrate natural gas to levels of water vapor lower than other methods. This paper presents a simple formulation for simulating the dehydration of a wet methane stream flowing through a porous medium composed of hygroscopic particles. The model assumes small resistance to diffusion within particles and takes heat and mass transfer rates into account by employing constant transfer coefficients. The formulation was developed based in the traditional mass and energy conservation principles, considering a one-dimensional transient scenario. A dimensional analysis is also performed and relevant groupings are introduced. The set of dimensionless parameters are similar to effectiveness-NTU groupings, widely used in heat exchangers. The proposed formulation, despite its simplicity, represents a new contribution, since a similar analysis is apparently unavailable in the gas dehydration literature. Finally, in order to illustrate the effect of varying the dimensionless groups, the formulation is solved using a combined finite-volumes/method-of-lines approach. The results example how the dimensionless parameters can influence the dehydration process.*

**Keywords:** *Methane, Natural Gas, Adsorption, Dehydration, Desiccant, Sorbent, Gas Purification*