

MATERIAIS ADSORVENTES EMPREGADOS NA DESIDRATAÇÃO DO GÁS NATURAL NA REGIÃO DO PRÉ-SAL

Mariana Grazielly Almeida da Silva Mendes¹

Vanessa Barbosa Almeida²

Marília Rafaela Oliveira Santos³

Gustavo Rodrigues Borges⁴

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777

ISSN ELETRÔNICO 2316-3135

RESUMO

As fontes de energia em todo o mundo estão se modificando do estado sólido (carvão) e líquido (petróleo) para estado gasoso (gás natural). A cada dia o setor de energia está propenso a agir em favor do meio ambiente, com isso a busca por energia renovável e que polua menos se tornou um grande desafio. O Gás Natural (GN) é um combustível fóssil que libera menos componentes tóxicos durante a combustão, sendo uma fonte segura de energia quando usado, transportado e armazenado. É composto de uma mistura de hidrocarbonetos gasosos formados quase inteiramente de metano e etano com algumas impurezas, cuja aplicação está em crescimento, pois tem sido empregado em vários campos, como a indústria petroquímica, química e fontes de energia. Para obtenção e comercialização do GN faz-se necessário etapas de tratamento para atender as especificações da indústria. No processamento do GN, a água com os hidrocarbonetos gasosos em condições específicas de temperatura e pressão, são capazes de formar hidratos, corrosões, depleções e perdas de pressões localizadas comprometendo seu transporte por meio de gasodutos. Para resolver essa problemática, a desidratação, utilizando dessecantes sólidos, como peneiras moleculares (zeólitas), destacam-se por apresentar afinidade na separação das moléculas de água da corrente de gás, devido à alta seletividade com o adsorvato, alta recuperação dos produtos e ser um processo reversível. De acordo com a literatura outros adsorventes sólidos também possuem características adequadas para desidratação do GN, como por exemplo sílicas e Redes Metalorgânicas (MOF), cujas principais propriedades e características serão apresentadas neste trabalho.

PALAVRAS-CHAVE

Gás Natural. Pré-Sal. Processamento Primário. Adsorção. Adsorventes.

ABSTRACT

Energy sources around the world are changing from solid (coal) and liquid (oil) to gaseous (natural gas). Every day the energy sector is prone to act in favor of the environment, so the search for renewable energy which pollutes less has become a great challenge. Natural Gas (NG) is a fossil fuel that releases fewer toxic components during combustion and is a safe source of energy when used, transported and stored. Natural Gas is composed of a mixture of gaseous hydrocarbons formed almost entirely of methane and ethane and some impurities, its application is growing because it has been used in various fields, such as the petrochemical, chemical and energy sources industry. In order to obtain and commercialize the NG it is necessary treatment steps to meet the industry specifications. In the processing of NG, water with gaseous hydrocarbons in specific conditions of temperature and pressure, are able to form hydrates, corrosions, depletions and localized pressure losses compromising its transportation through gas pipelines. To solve this problem, dehydration using solid desiccants, such as molecular sieves (zeolites), stands out for presenting affinity in the separation of water molecules from the gas stream, due to the high selectivity with adsorbate, high recovery of products and being a reversible process. According to the literature, other solid adsorbents also have characteristics suitable for NG dehydration, such as silicas and MOFs, whose main properties and characteristics will be presented in this work.

KEYWORDS

Natural Gas. Pre-Salt. Primary Processing. Adsorption. Adsorbent.

1 INTRODUÇÃO

Para combater as mudanças climáticas, o mundo chegou a um consenso que terá que acelerar a procura por tecnologias mais limpas, controlando e reduzindo as emissões de carbono de combustíveis fósseis e desenvolvendo energias não fósseis, incluindo fontes de energia renováveis. Prevê-se que o Gás Natural (GN) possa representar uma porcentagem maior do consumo global de energia primária do que o carvão e o petróleo e se tornar o combustível fóssil dominante após 2030 (CAINENG *et al.*, 2018).

Conforme Martins *et al.*, (2017) a maior descoberta no Brasil e no Mundo, certamente nos últimos anos foi o Pré-Sal. O setor de petróleo e GN no Brasil, corres-

pondem a 13% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro, gerando em torno de R\$ 295 bilhões em participações governamentais, realçando o grande potencial desta indústria. No entanto segundo Oddone (2019), embora exista um enorme volume de GN nos poços do Pré-Sal, o país segue importando o insumo. Com base nisso, na visão de Pedrosa Jr. e Corrêa (2016), existem desafios que ainda necessitam ser superados. Uma das maiores desvantagens dos campos do Pré-Sal, são a alta concentração de contaminantes, principalmente de gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), que juntos podem formar gases ácidos, levando à corrosão de tubulações e equipamentos; entupimento nas linhas devido a formação de hidratos; redução da eficiência de combustão; diminuição da capacidade de transmissão do oleoduto. Em razão disso, o processo de purificação do GN torna-o exorbitante, por causa dos altos investimentos.

Atualmente, o cenário brasileiro necessita de modificações no processo de adsorção utilizado pela indústria de petróleo e gás, pois devido ao grande volume de GN produzido no Pré-Sal, toda a parte de processamento e condicionamento precisam ser alteradas, como por exemplo, as pressões das torres de separação precisam ser aumentadas para conseguir suprir suas necessidades e conseqüentemente conseguir ter um volume maior de gás processado sem alteração nas instalações e equipamentos (REIS *et al.*, 2019). De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nos projetos de plantas industriais para o processamento de GN, é necessário que os teores de água após a desidratação do GN não ultrapassem o valor de 3 à 5 lb/ft³, já para os teores de CO_2 e H_2S no máximo até 7 lb/ft³.

O processo de desidratação por adsorção é utilizado para a remoção de água de correntes de GN, onde ocorre por transferência de massa, na qual se estuda a habilidade de sólidos adsorverem fluidos na sua superfície. Segundo Ferst (2018), a literatura apresenta uma vasta gama de materiais adsorventes que são utilizados no método de adsorção de água, como a alumina ativada, zeólitas, MOF e a sílica gel. Assim, o objetivo geral desse trabalho é realizar um estudo sobre materiais adsorventes e materiais promissores utilizados atualmente no Brasil e no mundo a serem empregados na desidratação do GN do pré-sal.

2 GÁS NATURAL

Conforme o artigo 6º da Lei 9.478, de 06/08/1997, GN é todo hidrocarboneto que permanece em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gasíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros. Os hidrocarbonetos presentes no GN em maiores quantidades são: metano (C_1), etano (C_2), propano (C_3) e butano (C_4). Já os principais contaminantes são o nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), gás sulfídrico (H_2S) e outros compostos de enxofre. Considera-se como gás rico o GN com teores de hidrocarbonetos pesados superiores a 8%, sendo considerado pobre quando menores que 6% e mediano quando entre 6 e 8% (ANP, 2020).

De acordo com a Administração de Informações e Energia dos EUA (EIA, em inglês, 2019), há diversos tipos de GN, a sua composição irá depender do seu local de origem. Normalmente é encontrado em grandes fendas e entre as camadas de rocha, sendo assim denominado de GN convencional. Já em outras regiões, como por exemplo em rochas pouco porosas como arenito e xisto, ele é chamado de GN não convencional. Os depósitos de GN são encontrados em terra e no mar.

2.1 GÁS NATURAL NO MUNDO

Segundo a ANP (2020), as reservas confirmadas mundiais de GN no ano de 2019 somaram 198,8 trilhões de m^3 , um crescimento de 0,9% em comparação com o ano anterior. Dentre as regiões, a maior parte das reservas provadas se concentram no Oriente Médio, somando 75,6 trilhões de m^3 (38% do total), com alta de 0,3%. Depois, vem a Comunidade dos Estados Independentes, com 64,2 trilhões de m^3 (32,3% do total). Estatísticas mostraram que em 2019, o consumo global de GN apresentou aumento de 2%, inferior à média de expansão dos últimos 10 anos (2,2%), alcançando aproximadamente 3,9 trilhões de m^3 .

2.2 GÁS NATURAL NO BRASIL

O setor de GN obteve uma forte expansão nos últimos anos. Apesar disso, o seu desenvolvimento no Brasil ocorreu de forma lenta por causa da escassez de recursos e dificuldades regulatórias. O setor energético do país começou a progredir a partir do gasoduto entre o Brasil e a Bolívia. O gasoduto Brasil-Bolívia foi financiado pela Petrobras, que assumiu o volume, como carregador, de 30 milhões de metros cúbicos por dia (MMm^3/d), por meio do regime de take-or-pay, com pagamento de 80% do volume contratado. A importação de GN via Gasoduto Brasil e Bolívia (GASBOL), viabilizou o atendimento da demanda crescente e fez com que a participação do GN na matriz energética brasileira passasse de 3% em 1999 para 13% em 2018 (MORAES, 2019).

Diferentemente do petróleo, o GN não possui propriamente um mercado mundial, mas sim mercados regionais (FIOREZE *et al.*, 2013). A distribuição de gás canalizado é um serviço público de rede em que a exclusividade de operação garante os investimentos em expansão da rede, tecnologia e crescimento da base de clientes, fator essencial para a redução das tarifas ao longo do tempo em favor de todos os consumidores de grande, médio e pequeno porte. Assim, é possível observar na Figura 1, as distribuidoras de gás de cada estado do Brasil (SALOMON, 2019).

2.4 PRÉ-SAL

O termo Pré-Sal foi estabelecido do ponto de vista geológico, como áreas cujos sedimentos foram acumulados antes do depósito da camada de sal. A região da província petrolífera chamada Pré-Sal, estende-se do litoral do Estado do Espírito Santo até Santa Catarina, em área de aproximadamente 149.000 km² (MME, 2009).

Conforme Rosado (2017), atualmente, as empresas privadas correspondem por 17,1% do petróleo e GN, extraídos no Brasil. Apesar disso, os campos operados pela Petrobras produziram 93,4%, sendo que o campo de Lula, no Pré-Sal da Bacia de Santos, que é detido pela Petrobras (65%), BG (25%) e Galp (10%), continua sendo o maior produtor de petróleo e GN, com uma média diária de aproximadamente 582.000 bpd (barris de petróleo por dia) e 25,5 milhões de m³/d de GN.

A produção diária de petróleo no Pré-Sal triplicou nos últimos 4 anos, passando de 500.000 barris por dia, em 2014, para o patamar de 1,5 milhão de barris por dia em 2018 (PETROBRAS, 2020). Segundo a Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP) (2020), o Pré-Sal apresenta um grande potencial de produção de gás, porém, há desafios tecnológicos que necessitam serem vencidos para um melhor aproveitamento comercial deste gás. Os grandes reservatórios do Pré-Sal encontram-se a grandes distâncias da costa brasileira, o que torna oneroso o escoamento deste gás. Além disso, a presença elevada de contaminantes como o CO₂ e água implica em investimentos relevantes para sua separação. O transporte do GN com elevados índices de contaminação, não é viável economicamente em função de seus efeitos corrosivos nos equipamentos de transporte.

Segundo Hongfang *et al.*, (2019) o GN em geral contém vapor d'água quando sai do reservatório. Quando a pressão e a temperatura do GN alteram, o vapor d'água forma espontaneamente o hidrato. O acúmulo de hidrato no gasoduto, delimitará a vazão do GN no gasoduto, como consequência aumentará a queda de pressão, reduzindo assim a capacidade de escoamento desse gás. Simultaneamente, a umidade do GN também é o principal motivo que causa a corrosão de equipamentos, instrumentos e dutos. Portanto, para assegurar o funcionamento normal dos gasodutos, o GN deve ser desidratado.

2.5 DESIDRATAÇÃO DO GN POR ADSORÇÃO

O GN produzido, associado ou não-associado, está saturado com vapor de água, isto é, contém a máxima quantidade possível de água no estado gasoso. O teor de saturação é função de três parâmetros: pressão, temperatura e presença de contaminantes. Quanto menor a pressão e maior a temperatura, maior a capacidade do gás de reter água no estado vapor (DA NÓBREGA, 2003).

Conforme Freitas, Santos e Santos (2016), os principais motivos para a remoção da água do GN são os seguintes: O GN fundido com a água livre forma hidratos, resultando na obstrução de válvulas/tubulações e entupimento das condutas; a água

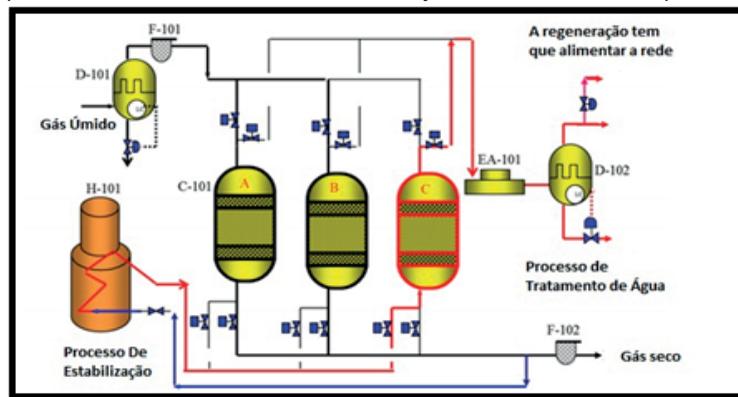
pode se condensar na calha, causando golfadas e uma possível erosão e corrosão e o vapor de água aumenta o volume e diminui o poder calorífico do gás.

Gases de baixa massa molecular como o CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , CO_2 e H_2S , são formadores de hidratos na presença de água (AMBRÓSIO, 2014). Hidratos de gás são sólidos cristalinos formados por água e pequenas moléculas orgânicas. De acordo com Ambrósio (2014), para prevenir a formação de hidratos podem ser utilizadas diversas técnicas, dentre elas estão: Desidratação do GN até atingir um ponto de orvalho em H_2O (WDP) abaixo de qualquer temperatura que o gás possa encontrar em sua trajetória até o destino; adição de inibidores termodinâmicos (como o MEG) que reduzem a temperatura necessária para formação dos hidratos e/ou adição de inibidores cinéticos que retardam a formação de hidratos.

Dentre os métodos existentes para desidratar o GN, estão a separação por membranas e criogenia e os mais utilizados atualmente: absorção e a adsorção. O processo de adsorção é normalmente realizado em uma torre com adsorvente adequado no formato de pellets sob condições de estado instável por meio de processos de adsorção cíclica de oscilação de pressão-temperatura (PTSA). O processo PTSA cíclico é a combinação de dois processos cíclicos convencionais, ou seja, adsorção por oscilação de pressão e adsorção por oscilação térmica. Os principais benefícios da combinação desses dois processos são o aumento da eficiência do processo e a redução dos custos totais. A Figura 2 apresenta um esquema de uma unidade de desidratação com leito de peneira molecular (ALEGHAFOURI; DAVOUDI, 2017).

De acordo com Barelli *et al.*, (2020) no modo de funcionamento *Temperature Swing Adsorption* (TSA), o gás desidratado é primeiro aquecido e depois enviado por meio do reator, provocando o aquecimento do material adsorvente e conseqüente a dessorção de vapor de água (fase de regeneração). A fase de regeneração termina com o reator arrefecimento até à temperatura de adsorção. O arrefecimento é realizado com gás seco não aquecido, mas que contribui para remover a água do adsorvente. Após este processo o gás é comprimido novamente e direcionado para o reator em funcionamento em modo de adsorção.

Figura 2 – Esquema da unidade de desidratação com leitos de peneira molecular



Fonte: Aleghafouri e Davoudi (2017).

Sistemas de adsorção para desidratação do GN utilizam adsorventes de estado sólido como dessecante, tais como sílica gel, materiais à base de alumina (bauxita ou alumina ativada) e peneiras moleculares de zeólitos. Como consequência da limitação da adsorção e da necessidade de redução do volume do reator, o processo pode ser realizado por meio de múltiplos ciclos de adsorção e regeneração (BARELLI *et al.*, 2020). O processo de adsorção tem despertado interesse devido a sua alta eficiência diante de outros métodos de separação tradicionais (SILVEIRA, 2001). O fenômeno de adsorção ocorre superficialmente, onde moléculas de soluto (fase gasosa) se aderem à superfície do adsorvente, logo os adsorventes desempenham uma importante função no processo (CADIAU *et al.*, 2017).

2.6 ADSORVENTES UTILIZADOS PARA DESIDRATAÇÃO

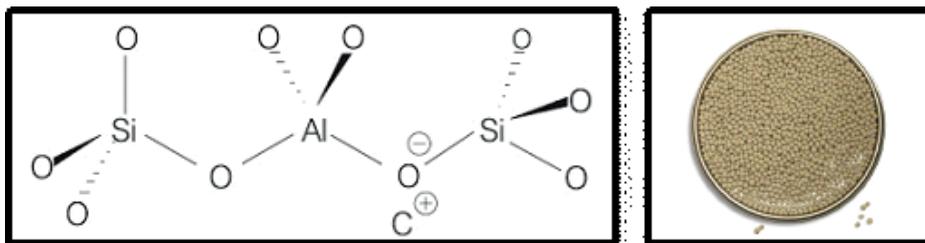
2.6.1 Peneira Molecular e Zeólitas

As peneiras moleculares são constituídas por cristais formados especialmente por alumina e silicatos, tendo como particularidade a uniformidade de seus poros. As principais vantagens das peneiras moleculares, quando comparadas com outros suportes, são relacionadas à possibilidade da variação das seguintes propriedades físico-químicas: tamanho e forma dos poros, dimensões do sistema poroso, presença ou ausência de cavidades, propriedades dos sítios ácidos, propriedades superficiais, volume de vazios e composição da estrutura (DA NÓBREGA, 2003).

Segundo Gandhidasan *et al.*, (2001) as peneiras moleculares exibem maiores cargas de adsorção, maior resistência à incrustação e ao coque, e possibilitam uma elevada remoção de impurezas dos fluxos do processo. No entanto, as peneiras moleculares são as mais caras e requerem temperaturas elevadas para a sua regeneração. Dito isso, segue a busca crescente por materiais mais acessíveis economicamente que resultem numa boa eficiência, como exemplo, as zeólitas.

As zeólitas são compostos cilíndricos, granulares ou esféricos compostos por alumínio e silício (FIGURA 3) que apresentam excelentes propriedades quando aplicados à desidratação. Apresentam afinidade por compostos polares, por isso, são também capazes de remover outras impurezas além da água como, por exemplo, H_2S . São obtidos naturalmente ou na forma sintética, apresentam uma estrutura cristalina muito resistente, o que o leva a atuar em elevadas temperaturas.

A aplicação dos alumino-silicatos possibilita a obtenção de um GN com teor de água inferior a 0,1 ppm. A adsorção das zeólitas é fundamentada na forma estrutural, polaridade e no tamanho das suas moléculas, ou seja, moléculas pequenas são adsorvidas de maneira mais fácil pelos sítios ativos do que as moléculas maiores. Apesar de apresentarem um ponto de orvalho extremamente baixo durante o condicionamento do GN, são suscetíveis a envenenamento e apresentam elevada perda de carga.

Figura 3 – Representação das Zeólitas na sua forma molecular e no formato de grãos.

Fonte: Barboza *et al.*, (2019).

De acordo com Faramawy *et al.*, (2016) apesar da abundância e baixo custo, as zeólitas naturais têm baixa pureza e possui composições variáveis, podendo ter uma eficiência inferior na separação em comparação com as zeólitas sintéticas. Normalmente, elas são operadas a pressões mais altas (>2 bar), tendo a sua capacidade de adsorção limitada por causa da presença de umidade na corrente de gás. A regeneração das zeólitas requer temperaturas muito elevadas (muitas vezes superiores à 300°C).

Vale ressaltar que dessecantes sólidos como os zeólitos 3A, 4A, e 13X atingem concentrações mais baixas de H₂O em comparação com os absorventes líquidos, mas é necessária uma etapa de ativação energética intensiva (aquecimento até ~200°C) para atingir uma capacidade de trabalho suficiente. Contudo, este requisito prolonga cada ciclo de adsorção-dessorção e instiga a acumulação de carbono (formação de coque) dentro do sistema de poros adsorventes. Um processo de desidratação mais eficiente deve ter uma elevada seletividade de H₂O na presença de outros componentes (CADIAU *et al.*, 2017).

2.7 ADSORVENTES promissores (MOFs, SÍLICAS)

2.7.1 Redes Metalorgânicas (MOF)

Segundo Ramos *et al.*, (2014) às estruturas metalorgânicas (MOF) ganharam destaque em diversos estudos por se mostrarem adsorventes eficazes. MOF, são estruturas cristalinas porosas bem definidas (FIGURA 4), que apresentam cavidades moleculares, as quais possuem um aglomerado de metais interconectados à ligantes orgânicos devido a sua tenacidade. Se destacam frente aos adsorventes comuns por dispor de características únicas, como solvente atuante com molde na síntese, modificação na superfície do poro, adsorção seletiva de moléculas, grande porosidade e geometria de poros. Suas peculiaridades servem de parâmetro de controle durante o processo, tendo em vista suas ligações do tipo π , hidrogênio, eletrostática e do tipo ácido-base, necessitando da categoria do contaminante e da estrutura da MOF escolhida.

As MOF têm a estabilidade hidrolítica necessária para aplicações relacionadas com H₂O (água). A estabilidade hidrolítica das MOF tem sido intensamente investigada, como o uso do vapor d'água em meios líquidos, e algumas aplicações como a transferência de calor (bombas de calor e refrigeradores) têm sido demonstradas com

sucesso (CADIAU *et al.*, 2017). Os adsorventes citados por Cadiau *et al.*, (2017), apresentaram como resultados um calor de adsorção (Q_{st}) entre 63 kJ/mol à 64,7 kJ/mol, o que permite a sua regeneração há uma temperatura de 105 °C, já as zeólitas 3A, 4A, e 5A precisam de um (Q_{st}) maior em torno de 80 a 120 kJ/mol, sendo necessário uma temperatura de regeneração 250 °C.

De acordo com Henninger *et al.*, (2011) as MOF dispõem de características únicas, tais como uma grande área de superfície, de volume de poros e uma variabilidade geométrica, química e físico-química sem precedentes, que está relacionada à sua composição sintonizável. No presente momento, as MOF têm sido manipuladas para armazenar gases leves como hidrogênio ou metano, para fins de separação de gases e para aplicações catalíticas, ópticas, magnéticas e outras. Outra individualidade dos MOF está diretamente ligada às suas propriedades de adsorção.

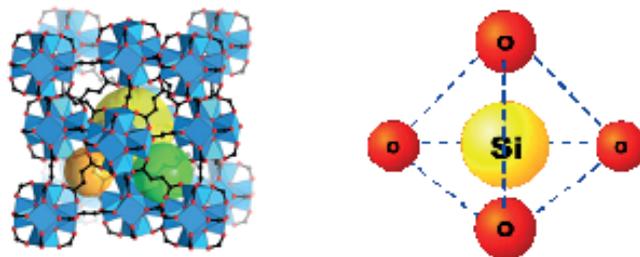
2.7.2 Sílicas

Conforme Ambrósio *et al.*, (2014) a sílica-gel é um composto a base de silício na forma coloidal, com estrutura $Si-O_2 \cdot nH_2O$, obtido a partir da reação entre silicato de sódio e ácido sulfúrico. Encontra-se disponível nas formas granular e esférica (FIGURA 4) e exibe diferentes tamanhos de poros, podendo ser obtida pura ou misturada com alumina. A sílica-gel é comercialmente encontrada com vários nomes, no entanto dois tipos são os mais usuais para desidratação de gás: Sorbead-R (ou Natrasorb-T) e Sorbead-W (ou Natrasorb- TW).

O primeiro tipo é mais ativo e contém 3% de alumina em sua estrutura, sendo por este motivo empregado na parte mais ativa do leito. Já o segundo tipo é menos ativo e contém 10% de alumina, podendo ser aplicado no topo do leito, para proteger a zona ativa e evitar a presença de líquidos nesta região. O manuseamento de leitos adsorventes sílica-gel é capaz de atingir pontos de orvalho no gás tratado próximos a -50°C.

As sílicas exercem influência sobre hidrocarbonetos de cadeias maiores e de substâncias mais polares, deixando passar hidrocarbonetos de cadeias curtas. Além dessas, as sílicas mesoporosas ordenadas são bastante utilizadas nos processos de adsorção. Pode-se destacar, entre as suas diversas vantagens, as características peculiares, como o fato de ser termicamente estável, mantendo sua estrutura mesmo quando submetida a altas pressões (SANTOS, 2017).

Figura 4 – Representação da MOF e sílica gel em estrutura



Fonte: Kim *et al.*, (2017).

Outras vantagens da sílica é a de possuir uma alta capacidade para água, podendo ser regenerada a uma baixa temperatura, e não é catalítica para reações de conversão de enxofre. Um ponto negativo da sílica gel, é a sua tendência a se estilhaçar quando em contato com água líquida. Se o fluxo de adsorção no leito for descendente (de cima para baixo), e o leito estiver equipado por uma camada de dessecante resistente à água no seu topo, como por exemplo as sílicas mesoporosas ou aluminas, pode-se evitar esta situação (GANDHIDASAN *et al.*, 2001).

Stefanescu (2017), analisou substâncias adsorventes como sílica gel podem na verdade remover toda a água dentro do fluxo de gás. Quanto ao comportamento em tempo de sílica gel, pode-se dizer que a sua vida útil dependerá do uso da temperatura de regeneração de gás que não deve ultrapassar 180°C. O excesso repetido da temperatura resulta na degradação do tamanho dos grãos da sílica, e o pó resultante atravessa os filtros, adentrando as unidades compressoras de gás, com isso, gerando uma deterioração prematura dos componentes do compressor.

Assim, vale ressaltar que os dessecantes sólidos, tais como sílica-gel, e MOF, a depender das suas propriedades texturais/estruturais podem captar água do ar por adsorção em uma ampla faixa de valores de umidade. Entretanto, os adsorventes convencionais (por exemplo, zeólitas e alumina), requerem alto consumo de energia para liberar a água capturada. Apesar de que as MOF já tenham sido consideradas em numerosas aplicações, o uso de MOF para a coleta de água só foi proposto recentemente e ainda estão em estudo. A flexibilidade com a qual as MOF podem ser feitos e modificados em nível molecular, e pela sua porosidade alta (85%), os torna ideais para superar os desafios mencionados neste trabalho (KIM *et al.*, 2017).

3 CONCLUSÃO

Atualmente, às perspectivas em relação ao aumento de produção do GN é viável mundialmente, principalmente após a descoberta do Pré-Sal. Este estudo destacou as propriedades de diferentes adsorventes que podem ser utilizados na desidratação do GN. As peneiras moleculares, possuem uma variação no tamanho, forma e dimensão, demonstram uma maior carga de absorção, alta resistência de incrustação e uma excelente remoção das impurezas.

Já as zeólitas, por apresentarem uma afinidade polar com os seus componentes, elimina tanto a água como também o H_2S . Além disso, exibem uma estrutura cristalina resistente o que o torna seletivo a suportar altas temperaturas. Ponto negativo das zeólitas, é a necessidade de temperaturas superiores à 300°C para se regenerar. Por outro lado, destacam-se os novos adsorventes, como as MOF, sílica gel e as aluminas que poderão substituir os adsorventes atuais. As MOF possuem uma estabilidade hidrolítica essenciais para aplicação com água, por enquanto só tem registros aplicados à transferência de calor (bombas de calor e refrigeradores). As vantagens da utilização da sílica gel na adsorção, é a sua estabilidade térmica, sendo regenerada a baixas temperaturas, todavia, começa a se estilhaçar quando em contato com água líquida.

Deste modo, conclui-se que a escolha dos adsorventes no processo de adsorção, irá depender basicamente da temperatura e pressão pré-estabelecidas na planta de processamento primário. Além disso, o adsorvente precisa de algumas propriedades texturais/estruturais específicas para obter um bom resultado, como: grande área superficial e volume de poros, afinidade com a água, ser termicamente estável, baixo custo, e se regenerar a uma baixa temperatura e pressão. Buscando uma opção economicamente viável seria a mesclagem desses adsorventes, como por exemplo: MOF e a sílica gel, que apresentam resultados promissores para a remoção da água.

REFERÊNCIAS

- ALEGHAFOURI, A.; DAVOUDI, M. **Modeling and Simulations of a Pressure-Temperature Swing Adsorption Process for Dhydration of Natural Gas**. Cross Mark, 2017. 13 p.
- AMBRÓSIO, A. A. P. G. O. **Análise de desempenho de desidratação de gás natural por adsorção em peneiras moleculares**. 2014. Dissertação (Mestrado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Panorama Internacional**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/texto-secao-1.pdf>. Acesso em: 7 dez. 2020.
- ARAÚJO, N. K. C. **Estudo da eficiência dos adsorventes de AL₂O₃ e Fe/ AL₂O₃ para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina**. 2016.
- BARBOSA, L. C. **Análise de tecnologias para separação de CO₂ em plataformas offshore: absorção física por líquidos iônicos, absorção química por aminas e permeação por membranas**. 2018. Dissertação (Mestrado) – UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.
- BARBOZA, T. Y.; SANTOS, O. R. M. *et al.* **Estudo de materiais adsorventes para a desidratação do gás natural**. Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 5, 2019.
- BARELLI, L.; BIDINI, G.; OTTAVIANO, P. A.; PERLA, M. Dehydration and low temperature separation technologies for liquified natural gas production via electrolysis: a systematic review. **Journal of Energy Storage**, 2020. 15 p.
- BARRETO, T. A. **Estudo de modelos de formação de hidratos de gás**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

CADIAU, A.; BELMABKHOUT, Y. *et al.* **Hydrolytically** stable fluorinated metal-organic frameworks for energy-efficient dehydration. **Science Journals**, v. 356, n. 6339, p. 731-735, 2017.

CAINENG, Z. O. U. *et al.* Theory, technology and prospects of conventional and unconventional natural gas. **Petroleum Exploration and Development, Science Direct**, v. 45, n. 4, p. 604-618, 2018.

CHERUBINI, C. C. **Preparação e caracterização de membranas polimérica de poli (Fluoreto de vinilideno) para uso na separação de gases**. 2012.

DA NÓBREGA, G. A. S. **Remoção da água do gás natural por absorção utilizando sistemas micro-emulsionados**. 2003. Dissertação (Mestrado) – UFRN, Natal/RN, 2003.

DE SOUZA, Fábio Carvalho. **Estudo da injeção do sequestrante de H₂S na produção de petróleo**. 2019.

DUTRA, J.; MENEZES, F. Gás natural no Brasil: competição para atrair investimentos. **Revista Conjuntura Econômica**, v. 73, n. 2, p. 31-33, 2019. Disponível em: <http://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/rce/article/download/79838/76309>. Acesso em: 2 nov. 2020.

EIA – Administração de Informações e Energia dos EUA. **Natural Gas Explained**. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/>. Acesso em: 19 ago. 2020.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A. E. **Natural gas origin, composition, and processing: a review**. **Science Direct**, 2016.

FERST, C. W. **Reutilização da sílica-gel como adsorvente para remoção de nitrato de águas**. 2018.

FIOREZE, M. *et al.* Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 10, n. 10, p. 2251-2265, 2013.

FLOR, J. B. S. **Síntese e funcionalização de Metal-Organic Frameworks (MOFs) visando aplicação como catalisadores heterogêneos em reações de conversão de CO₂**. 2017.

FREITAS, L. L. *et al.* **Processos de tratamento do gás natural**. Anais II CONEPETRO, Campina Grande: Realize Editora, 2016. Disponível em: <https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/27028>. Acesso em: 7 dez. 2020.

FUHRMANN, G. L. **Análise dos novos condicionantes da oferta nacional de Gás Natural e a demanda termelétrica no próximo decênio**. 2016. Tese (Doutorado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

GANDHIDASAN, P.; AL-FARAYEDHI, A. A.; AL-MUBARAK, A. A. Dehydration of natural gas using solid desiccants. **Energy**, v. 26, n. 9, p. 855-868, 2001.

HENNINGER, S. K. *et al.* Mofs use in adsorption heat pump processes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, n. 16, p. 2625-2634, 2012.

HONGFANG, L.; GUOQUANG, M.; MOHAMMADAMIN, A.; LINGDI, F. Application of supergravity technology in a teg dehydration process for offshore platforms. **Processes**, v. 7, n. 1, p. 43, 2019.

IPB – Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. **Gás do pré-sal: oportunidades, desafios e perspectivas**. Disponível em: https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/02/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas.pdf. Acesso em: 3 nov. 2020.

KIM, H.; YANG, S.; RAO, S. R.; NARAYANAN, S.; KAPUSTIN, E. A.; FURUKAWA, H.; UMANS, A. S.; YAGHI, O. M.; WANG, E. N. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. **Science Journals**, 5 p. 2017.

MARTINS, R. V.; DA SILVA, E. C.; JUNGER, A. P.; GUERRA, S. M. G.; DE SOUZA, J. F. Cenário energético do petróleo e gás natural no brasil e no mundo. **Revista de Casos e Consultoria**, v. 8, n. 2, p. 01-14, 2017.

MINISTÉRIO de Minas e Energia. **Pré-Sal**. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/36212/447336/Cartilha_prx-sal.pdf/99358ea5-ba1a-bec3-0746-0141e0519ce5. Acesso em: 19 out. 2020.

MORAES, F. **Brasil, Bolívia e Argentina: gás natural, mercados e acessos**. 2019. Disponível em: https://bibliotecadigital.fgv.br/dspace/bitstream/handle/10438/27830/A26%20coluna_opinioao_abril_-_brasil_bolivia_e_argentina.pdf. Acesso em: 2 nov. 2020.

NASCIMENTO, J. T. **Avaliação técnico-econômica de ultracentrífugas a gás para remoção de CO2 em poços do pré-sal**. 2012. Tese (Doutorado) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2014.

ODDONE, D. Finalmente um mercado de gás natural no Brasil. **Boletim de Conjuntura**, n. 7, p. 40-43, 2019.

PEDROSA, O. A. J.; DE FRANÇA, A. C. C. A crise do petróleo e os desafios do pré-sal. **Boletim de Conjuntura**, n. 2, p. 4-14, 2016.

PETROBRAS. **Pré-Sal**. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 3 nov. 2020.

PINHEIRO, D. R. **Adsorção de CU^{2+} em alumina de transição obtida a partir da mistura de gibbsita e hidróxido de alumínio gel**. 2015. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2015.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

REIS, M. R. *et al.* Simulação do processo de prevenção da formação de hidratos, através da desidratação do gás natural, utilizando o software prosimplus3/ simulation of the process for preventing hydrate formation through natural gas dehydration using prosimplus3 software. **Brazilian Applied Science Review**, v. 3, n. 6, p. 2616-2625, 2019.

ROSADO, M. **Petróleo e gás natural no Brasil e o direito dos investimentos**. 2017.

SALIBA, S. *et al.* Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro- and mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, p. 221-228, 2016.

SALOMON, A. Chances e ameaças ao 'novo mercado de gás'. **FGV Energia**, p. 17-19, 2019. Disponível em: <https://fgvenergia.fgv.br/publicacao/o-novo-mercado-de-gas-natural-opinioes-de-especialistas-perspectivas-e-desafios-para-o>. Acesso em: 3 nov. 2020.

SANTOS, J. L. M. S. **Modelagem e simulação computacional de adsorção multicomponente para tratamento de gás natural proveniente de poços de petróleo maduros**. 2017.

SOUZA, L. A. Noções de processamento primário de petróleo. **Apostila Petrobras**, 2009.

STEFANESCU, D. P. Different methods of gas dehydration-compared analysis on real casuistry. **Revista de Chimie**, v. 68, n. 9, p. 2117-2121, 2017.

Data do recebimento: 7 de Novembro de 2021

Data da avaliação: 10 de Dezembro 2021

Data de aceite: 10 de Dezembro de 2021

1 Graduada em Engenharia de Petróleo pela Universidade Tiradentes – UNIT/SE.

E-mail: mariana.grazielly@souunit.com.br

2 Acadêmica do curso Engenharia de Petróleo pela Universidade Tiradentes – UNIT/SE.

E-mail: vanessa.barbosa@souunit.com.br

3 Mestre e Doutoranda em Engenharia de Processos, pela Universidade Tiradentes; Graduada em Engenharia de Petróleo pela Universidade Tiradentes – UNIT/SE. E-mail: marilia.rafaele@souunit.com.br

4 Doutor e Mestre em Engenharia de Processos pela Universidade Tiradentes – UNIT; Graduado em Engenharia de Alimentos pela Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões/RS. Professor das Engenharias da Universidade Tiradentes – UNIT/SE. E-mail: gustavo.rodrigues84@souunit.com.br