

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE PARA TRATAMENTO DE GÁS NATURAL PROVENIENTE DE POÇOS DE PETRÓLEO MADURO

Jonas L. M. S. Santos¹; Emanuella F. L. Vieira¹; Arioston A. M. Junior¹; Leopoldo O. A. Rojas¹

¹ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química – jonas.laedson@hotmail.com / leopoldo@ct.ufpb.br

RESUMO

A busca por métodos eficientes, baratos e limpos torna-se imprescindível frente à exploração em poços de petróleo maduros que produzem de 3-100 barris/dia, onde o tratamento convencional se torna inviável economicamente. Os componentes do gás associado à exploração de petróleo possuem vasta aplicação na indústria, sobretudo na petroquímica. Assim, a adsorção multicomponente competitiva em sílica-gel mostra-se um método promissor para o tratamento desse gás a fim de regular o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos. Este trabalho utiliza o método diferenças finitas para solução numérica das equações diferenciais parciais do balanço de massa, fluidodinâmica em regime poroso e de adsorção pelo modelo de Langmuir, implementadas no MATLAB. Dentre os componentes do gás proveniente dos poços maduros, monitorou-se $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, CO_2 , C_2H_6 e CH_4 , sendo os dois últimos componentes de interesse para a petroquímica. Primeiramente, é constatada a adsorção do metano por ser componente majoritário devido a existência de muitos sítios ativos livres, porém, com a entrada contínua de gás, há adsorção dos outros componentes em detrimento da dessorção de metano. Este fenômeno ocorre por fatores estruturais que derivam dos coeficientes de afinidade, da concentração superficial máxima e das concentrações iniciais na fase fluida. Além disso, expõe-se a dependência inversa da adsorção em relação à temperatura utilizando isotermas à 313K e 100K, com o favorecimento do fenômeno por temperaturas mais brandas. Pode-se afirmar, então, que a adsorção será um método eficiente na separação dos componentes e, conseqüentemente, na regulação do ponto de orvalho, tendo assim a viabilidade técnica assegurada pela comprovação computacional.

PALAVRAS-CHAVE: gás natural associado, adsorção multicomponente, MATLAB, modelagem computacional, poços maduros.

1. INTRODUÇÃO

A recuperação do gás natural proveniente da exploração de poços de petróleo é geralmente feita com o auxílio de técnicas secundárias e terciárias, a exemplo da injeção de água, polímeros ou de gás hidrogênio, combustão *in situ*, entre outras, com a finalidade de aumentar a pressão do reservatório e o fator de recuperação de gás (que está relacionado à taxa de extração de petróleo do reservatório). Num campo considerado maduro, o fator de recuperação é baixo mesmo quando se utiliza das técnicas de recuperação. Tais campos apresentam produção baixa quando comparados à poços de petróleo jovem: os maduros produzem apenas 3 a 100 barris por dia, enquanto os jovens têm uma produção média de 20 mil barris por dia. Este fato de baixa produção e acumulação causa desinteresse e devolução de poços maduros por parte de grandes empresas à ANP, o que dá a oportunidade de negócio lucrativo a empresas de pequeno porte que possuam tecnologias específicas de recuperação – já na Quarta Rodada de Licitações, ainda em 2002, promovida pela ANP (Agência Nacional de Petróleo), das 21 concessões oferecidas para exploração da bacia sedimentar brasileira, 12 foram adquiridas por empresas menores, atuantes

apenas no segmento de exploração e produção de petróleo e gás.

O gás associado tem composição variada de acordo com cada poço, porém a Tabela 1 apresenta a composição média de hidrocarbonetos (gentilmente cedida por empresa de pequeno porte atuante no setor). Observa-se facilmente que a composição majoritária do gás é constituída por metano (CH_4) e etano (C_2H_6), os quais possuem vasta aplicabilidade na indústria petroquímica. Isso corrobora para o interesse econômico na exploração dos reservatórios e indica uma alternativa limpa e economicamente viável.

Tabela 1: Composição média do gás associado proveniente de poços maduros em porcentagem molar.

Compo- nente	% mol _(média)	Compo- nente	% mol _(média)
CO ₂	0.355	NC ₅	0.093
N ₂	5.591	C ₆	0.102
C ₁	88.899	C ₇	0.032
C ₂	3.619	C ₈	0.043
C ₃	0.767	C ₉	0.021
IC ₄	0.162	C ₁₀	0.000
NC ₄	0.237	C ₁₁	0.000
IC ₅	0.080	C ₁₂	0.000

Porém, devido à geração de resíduos poluentes e nocivos, a portaria 249/2000 da ANP determina que apenas 15% desse gás natural pode ser queimado. Assim, além da constante busca por tratamentos mais baratos, há a necessidade de tratamentos limpos (Braunset et al., 2010).

Assim, a adsorção dos componentes de interesse contidos no gás mostrou-se um método bastante promissor para o tratamento necessário a fim de regular o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos, de acordo com a especificação. A sílica-gel mostrou-se um adsorvente apropriado por ser uma polimerização do ácido silícico ($\text{Si}_x(\text{OH})_{4-2x}$), o que gera uma malha de siloxanos (-Si-O-Si-) formando uma estrutura amorfa contendo água no interior (Belmabkhout et al, 2009). Essa estrutura característica da sílica permite que moléculas grandes, como é o caso de hidrocarbonetos de cadeias maiores, sejam adsorvidas prioritariamente em relação a metano e etano, compostos de interesse que continuarão na fase fluida.

Este trabalho apresenta um modelo matemático computacional que soluciona numericamente as equações de balanço de massa, fluidodinâmica em regime poroso e de adsorção pelo modelo de Langmuir, simultaneamente. A finalidade de simular este processo é descrever a interação entre adsorvente e adsorvato, além de apresentar a

influência da temperatura no interior do leito durante o processo.

2. METODOLOGIA

As equações do balanço de massa, o qual é o balanço de maior interesse para esse processo, já que descreve o transporte entre a fase fluida e a fase sólida, seguiram o modelo de difusão de Fick que, para este caso particular, trata de dispersão variante no tempo e no espaço gerando equações diferenciais parciais (EDP's).

A equação utilizada considera a dispersão em um leito fixo, variante apenas em uma dimensão do espaço (eixo z) tendo L como comprimento total deste leito, sendo escrita conforme a Equação (1) a seguir:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} + u_z \frac{\partial x_A}{\partial z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\dot{q}_{ads}}{\rho} = D_L \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \quad [1]$$

Onde: x_A é a concentração mássica do componente A no fluido;

t é o tempo de processo;

z é a variação do espaço que informa o tamanho do leito;

u_z é a velocidade axial média do fluido;

ϵ é a porosidade do leito;

\dot{q}_{ads} é a taxa de adsorção do componente A na fase sólida;

ρ a densidade do fluido;

e D_L é coeficiente de dispersão do leito.

Ao mesmo tempo, usou-se a equação constitutiva de Langmuir estendida para multicomponentes, como mostrado a seguir na Equação (2):

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i \cdot c_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot c_j} \quad [2]$$

Onde: q_i é a concentração superficial de adsorção do componente i ;

q_{mi} é a concentração superficial máxima de adsorção do componente i ;

$b_{i,j,\dots,n}$ é o coeficiente de afinidade do respectivo componente;

$c_{i,j,\dots,n}$ é a concentração do respectivo componente na fase fluida;

Como há variação de temperatura no processo, é necessário que o coeficiente de atividade seja corrigido para cada componente, através da equação a seguir:

$$b_i = \frac{b_{0i} P}{RT} \quad [3]$$

Onde: R é a constante universal dos gases;

P é a pressão do sistema;

T é a temperatura, que varia durante o processo;

b_{0i} é o coeficiente de afinidade no estado de referência do componente i .

Para resolução numérica das equações diferenciais parciais geradas, utilizou-se o método de discretização de Euler implícito com atraso no tempo e centrado no espaço (Cuminato e Meneguete, 2013). A Figura 1 ilustra este método, onde para a variação de tempo tem-se o intervalo entre t_0 e t_{kt} . Já para a variação do espaço, tem-se de z_0 a $z_n=L$ como forma de representar o volume de controle finito do leito.

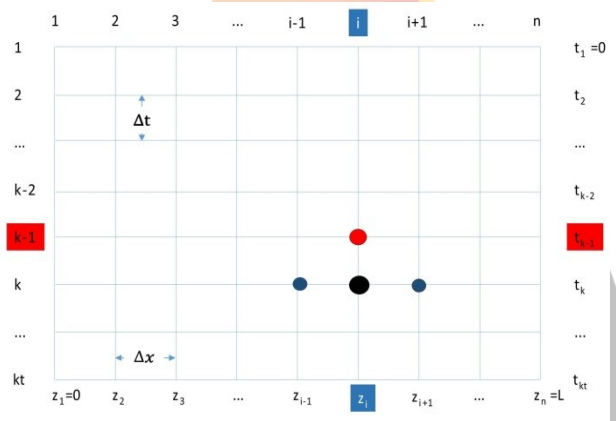


Figura 1: Ilustração do método de discretização no tempo e espaço utilizando Euler implícito.

Conjuntamente, também foi utilizado o método de diferenças finitas, que consiste em aproximar as derivadas em diferenças mensuráveis e finitas cada vez menores para refinar e tornar o modelo ao máximo realista. Deste método, resulta uma matriz de sistemas de equações tridiagonal que possibilita a resolução por algoritmos específicos em

programas computacionais de computação numérica. No presente exposto foi utilizada uma implementação deste sistema de equações no MATLAB, gerando uma rotina de cálculos para representar à problemática e obter o conjunto de vetores-solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos compostos descritos na Tabela 1, os monitorados foram o metano (CH_4), o etano (C_2H_6), o isobutano ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) e o dióxido de carbono (CO_2). Ocorreu também a simulação para o gás nitrogênio (N_2), que não é monitorado diretamente por ser inerte, mas tem sua composição considerada nos cálculos computacionais.

O N_2 para este sistema, inerte, serviu apenas como gás de arraste para manter a dinâmica do leito com fluxo e pressão total constante, com o objetivo de ter a adsorção seletiva favorecida para o isobutano e dióxido de carbono na sílica-gel. Uma vez ocorrido este fato, tivemos a fase gasosa, composta por metano e etano, arrastada pelo nitrogênio que pode ser retirada ao fim do leito.

A Figura 2 abaixo representa as Isotermas provenientes da Equação 2, anteriormente descrita neste trabalho pelo modelo proposto por Langmuir que considera a interação dos componentes entre si e com o adsorvente a 313K. Observou-se que há a

adsorção majoritária do isobutano, seguida de dióxido de carbono, etano e metano.

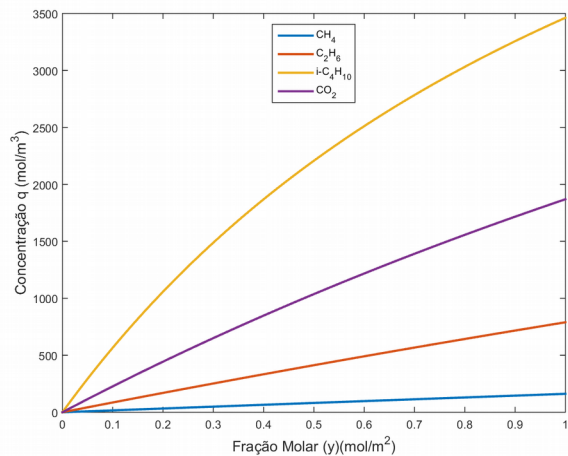


Figura 2: Isotermas segundo o modelo de Langmuir a 313K de espécies presentes no gás natural em sílica-gel.

Atribuiu-se a maior quantidade de adsorvato ser de isobutano ao fato deste possuir uma maior interação com o adsorvente, que é consequência de um coeficiente de afinidade (b_i) maior em relação aos outros componentes anteriormente citados, como pode ser observado na Tabela 2, em conformidade com Mhaskar e Moharir (2011). Ainda de acordo com estes, o b_i determina a linearização da isoterma, ou seja, quanto menor o coeficiente mais próximo de uma reta será a curva e menor a afinidade do respectivo componente.

Analisou-se a tabela seguinte que relaciona, para os componentes monitorados diretamente, os dados do coeficiente de



afinidade em notação científica para uma melhor percepção de diferenças e os coeficientes de concentração superficial máxima que determina quantos moles, no caso ideal, podem ser adsorvidos por metro quadrado.

Tabela 2: Coeficientes de afinidade e índice de concentração superficial máxima dos componentes monitorados em relação ao adsorvente.

Componente	Coeficiente de afinidade $\frac{m^3}{(mol)}(b_i)$	Concentração superficial máxima ($\frac{mol_{ads}}{m^2})(q_{mi})$
CO ₂	$6,4 \times 10^{-3}$	9470
CH ₄	$0,5 \times 10^{-3}$	7812
C ₂ H ₆	$2,5 \times 10^{-3}$	9009
i-C ₄ H ₁₀	$19,7 \times 10^{-3}$	8019

É perceptível que o coeficiente de afinidade do i-C₄H₁₀ foi determinante neste fenômeno previsto teoricamente, já que é cerca de três vezes maior em relação ao componente mais próximo na escala (CO₂), mesmo que o composto inorgânico tenha uma capacidade de adsorção máxima maior.

O fato do i-C₄H₁₀ ter uma constante de equilíbrio maior que os demais é consequência da energia de interação entre o

sólido e a sua molécula, já que esta tem uma cadeia carbônica maior, aliado as forças das chamadas ligações de Hidrogênio (H-O) por também serem maiores contribuindo para o fato de ser maior adsorvato.

Seguidamente, há uma fração molar por área de adsorvente maior do gás carbônico em relação ao etano. Quando comparados os coeficientes de afinidade do C₂H₆ e do CO₂ observou-se que o do dióxido foi duas vezes e meia maior que o do hidrocarboneto e isso contribui para que haja uma maior adsorção do CO₂.

Ainda de acordo com análise da tabela, há fatores que competem com a afinidade contribuindo para a concentração superficial de adsorção: a concentração do componente em porcentagem por mol no fluido, onde o etano tem 10 vezes mais (3.619 %/mol) que o dióxido (0.355 %/mol) e a concentração superficial máxima (CO₂ = 9470 e C₂H₆ =

9009 em $\frac{mol_{ads}}{m^2}$). Entretanto, estes fatos únicos não são suficientes para tornar a adsorção em quantidades inversas mantendo $q_{etano} < q_{dióxido}$, demonstrando assim que este equilíbrio é mais sensível ao coeficiente de afinidade.

Os hidrocarbonetos de cadeia curta (C₂H₆ e CH₄) são os últimos na escala de concentração de adsorção, e, baseado nos coeficientes de afinidade e concentração

superficial máxima da Tabela 2, verificou-se que o resultado obtido foi conforme o esperado, pois o etano tem coeficiente de afinidade cinco vezes maior que o metano e mostrou capacidade máxima de adsorção por metro cúbico de até 15% a mais que o CH_4 .

A Figura 3 a seguir relaciona, para os mesmos compostos monitorados diretamente, as isotermas de Langmuir a uma temperatura mais baixa.

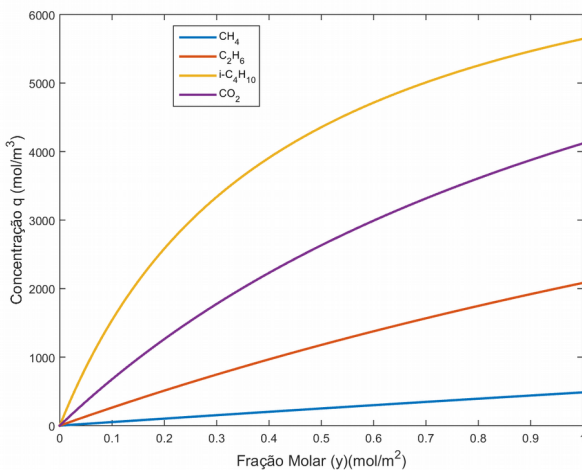


Figura 3: Isotermas segundo o modelo de Langmuir a 100K de espécies presentes no gás natural em sílica-gel.

Verificou-se que temperaturas mais amenas favoreceram o processo de adsorção dos componentes, aumentando as quantidades adsorvidas em relação a temperatura de 313K vista anteriormente na Figura 2. Este fenômeno deveu-se ao fato do processo tratar de uma mudança de fase dos componentes de gás para condensado na superfície do

adsorvente. Outra justificativa: temperaturas mais altas favoreceram a agitação das moléculas e a velocidade de colisão entre elas mesmas e a superfície, desfavorecendo a interação com o suporte. Matematicamente, quanto menor a temperatura, maior o coeficiente de atividade e mais distante de uma reta será a curva, já que o fator de correção b_{i0} tem a dependência com a temperatura no denominador.

A Figura 4 relaciona a concentração de cada componente no fluido evidenciando a adsorção dos componentes na superfície.

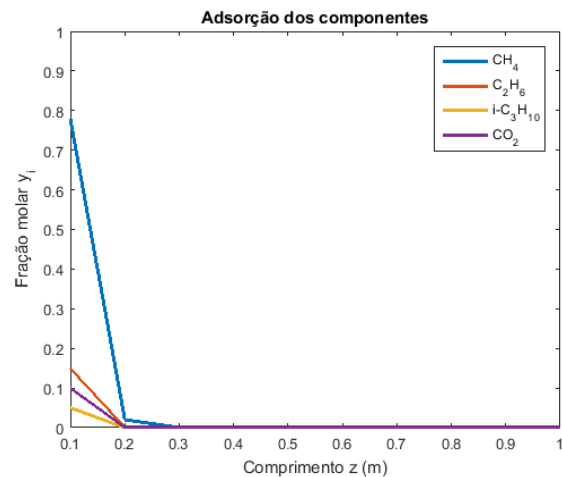


Figura 4: Adsorção dos componentes no início do processo (t_1) que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

Foi possível perceber que o isobutano, o dióxido de carbono e o etano foram adsorvidos mais rapidamente e numa posição mais próxima a entrada do fluxo, sendo justificado pelos fatores de coeficientes de

afinidade e de adsorção máxima superficial, além dos estruturais, anteriormente discutidos. Este registro ocorreu no tempo após a primeira variação do Δt (t_1) onde o metano também foi adsorvido pela sílica devido aos sítios ativos não preenchidos pelos demais componentes, ou seja, quando não houve preenchimento por parte dos demais componentes e o fato de existir uma concentração bem maior levou o metano a ocupar esses sítios.

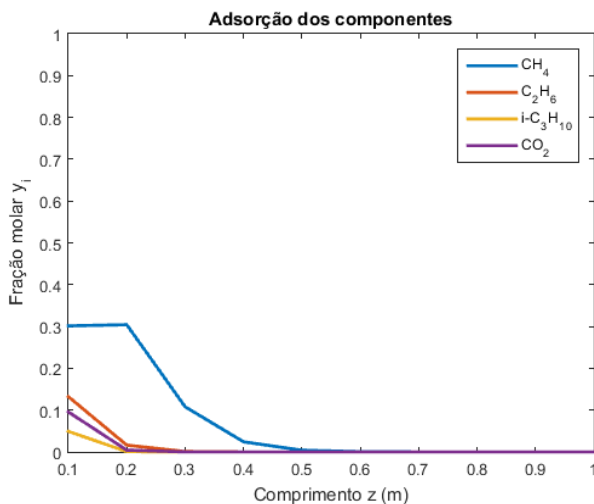


Figura 5: Adsorção dos componentes no tempo t_4 que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

Após certa variação no tempo (em t_4) e com fluxo de entrada do gás natural constante, como é o sistema em questão, foi percebido que houve uma saturação na parte inicial do leito e a curva que representa o metano teve uma estabilização com coeficiente angular

muito próximo a zero. Isso denota, então, um equilíbrio entre os componentes adsorvidos e, neste momento, as forças de interação foram iguais à competitividade dos componentes em si. Entendeu-se, portanto, que o metano não foi mais adsorvido nos primeiros 0.2 metros.

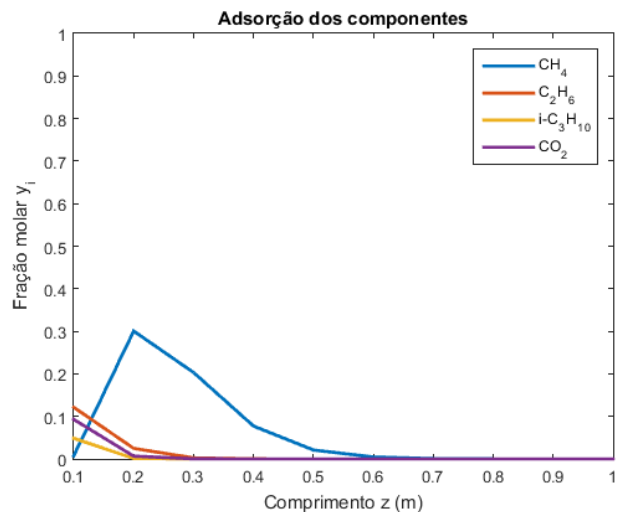


Figura 6: Adsorção dos componentes no tempo t_8 que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

Após uma nova variação de tempo ($\Delta t > 0$), verificou-se que, à medida que há entrada de gás, a concentração dos componentes de maior coeficiente de afinidade aumentou e o CH_4 anteriormente adsorvido começou a deixar os sítios, por ter uma interação mais fraca em relação as macromoléculas. Esse fato foi constatado pela curva correspondente na Figura 6, que tem uma inclinação positiva no intervalo entre 0.1 e 0.2 m, o que indica uma variação



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

positiva na fase fluida. Tal processo foi identificado dessorção, pois as demais moléculas, sobretudo o $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, tem um equilíbrio maior que os hidrocarbonetos de cadeia curta.

Esse fenômeno, previsto teoricamente, além da análise dos fatores acima mencionados, servem de base para entender e apontar que à medida que se aproxima o estágio de saturação do leito completo, as concentrações de metano reduziram-se a valores extremamente baixos, principalmente no ponto onde a saturação foi atingida. Para o etano, este fato aconteceu de maneira análoga e pode-se entender que não houve perda de componente de interesse por adsorção na sílica.

4. CONCLUSÕES

O sistema mostrou-se robusto o suficiente para prever as curvas isotérmicas de adsorção dos componentes monitorados. Foram descritas as concentrações de adsorção em ordem decrescente: $q_{\text{isobutano}} > q_{\text{dióxido de carbono}} > q_{\text{etano}} > q_{\text{metano}}$ e relacionadas com os fatores responsáveis por estes fenômenos.

Em primeiro momento, houve uma adsorção por parte do metano e etano, devido a grande quantidade de sítios ativos não preenchidos e a quantidade deste ser muito maior que a dos demais componentes, porém,

denotou-se que, após o contínuo fluxo de gás natural, o CH_4 deu lugar aos componentes com maior afinidade com o adsorvente, através do processo conhecido como dessorção.

Este fenômeno ocorreu por fatores estruturais que derivam dos coeficientes de afinidade (b_i), da concentração superficial máxima (q_{mi}) e das concentrações iniciais na fase fluida (y_i); contribuindo para o entendimento de que, próximo ao ponto de saturação do leito, provavelmente a quantidade adsorvida será praticamente composta por isobutano e dióxido de carbono.

Além disso, a variação de temperatura de 313 K para 100 K indicou o favorecimento da adsorção, uma vez que este processo envolve uma mudança de fase de gás para condensado na superfície do adsorvente. Concomitantemente, o acréscimo da temperatura aumentou a energia cinética das moléculas, o que desfavoreceu a adsorção. O fator que facilitou a detecção desta contribuição inversa foi a temperatura no termo de correção (b_{i0}) ser encontrada no denominador da Equação 3, ou seja, quanto maior a temperatura, menor o valor do coeficiente de afinidade (b_i).

Pode-se, então, afirmar que a adsorção será um método extremamente eficiente em separar os componentes e, conseqüentemente, regular o ponto de orvalho, tendo assim, a

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

viabilidade técnica assegurada pela comprovação computacional.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP. *Portaria nº 249*, de 1º de novembro de 2000.

BELMABKHOUT, Y.; WEIRELD, G. D.; SAYARI, A. *Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption*. *Langmuir*, p. 13275-13278, 2009.

BRAUNS, B.; GUBITOSO, E. B. S.; MARINHO, L. C. D.; GRANDRA, R. M. *Viabilidade técnica e econômica na exploração de petróleo em campos maduros*.

Uma porta para a indústria nacional VI Congresso Nacional de Excelência em Gestão, p. 1-19, 2010.

CUMINATO, J. A.; MENEGUETTE, M. *Discretização de Equações Diferenciais Parciais: técnicas de diferenças finitas*. Rio de Janeiro: SBM, 2013.

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Vol 2. London: Imperial College, 1998.

MHASKAR, P. R.; MOHARIR, A. S. *Multicomponent adsorptive separation: use of lumping in PSA process simulation*. *Adsorption*, v. 17, p. 701-721, 2011.