



MODELLING AND COMPUTATIONAL SOLUTION FOR THE CONTROL OF HYDROCARBON DEW POINT IN NATURAL GAS PRODUCED IN MATURE OIL WELL

Jonas Laedson Marinho da Silva Santos

Arióstton Araújo de Moraes Júnior

Paulo Romero de Araujo Mariz

Marcelo da Silva Pedro

Leopoldo Oswaldo Álcazar Rojas

jonas.laedson@hotmail.com

aamj@ct.ufpb.br

rom3romariz@gmail.com

marcelopedrocz@hotmail.com

leopoldo@ct.ufpb.br

Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia, 58051-970, João Pessoa, Paraíba, Brasil.

Abstract. *Production of oil and gas from mature oil wells is an important activity nowadays. The low production per well (3-100 BPD), demands the use of nonconventional technologies. In order to use the associated gas, it must be treated to fit it into the ANP regulation. The hydrocarbon dew point (HDP) is one of the sensitive parameters to be control principally for security reasons. A multicomponent PSA process is proposed to control HDP for low gas production. In this context the modelling and simulation of a multicomponent adsorber is presented. The model includes the mass and heat balance equations, for the heterogeneous multicomponent system in a non- steady state. The mass inter-phase flux is calculated by the Langmuir extended isotherm, considering locally thermodynamics equilibrium. These system of partial differential equations were solved by finite difference method, using central*

CILAMCE 2017

Proceedings of the XXXVIII Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering
P.O. Faria, R.H. Lopez, L.F.F. Miguel, W.J.S. Gomes, M. Noronha(Editores), ABMEC, Florianópolis, SC, Brazil,
November 5-8, 2017.

difference for space discretization and backward difference for the discretization of time partial derivatives. The boundaries were introduced in the spatial ends. By this, the hole system is assumed to behave as an initial value problem. For the initial time all the space variables are known. The variables in the next step of time are calculated by solving the non-linear system considering the variables in the former time. A four component system of i-C₄H₁₀, CO₂, C₂H₆ e CH₄, were studied. The transient mass transfer and the adsorption and desorption processes were monitored. The heat balance revealed the temperature dependence in the adsorptive process. The model could predict the breakthrough curve for the four components. This model is proposed to be used as real time tool for optimizing the operation of the adsorption unit.

Keywords: First keyword, Second keyword, Third keyword (up to 5 keywords)

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 (CH₄) e etano (C₂H₆), 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.

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 (Si(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.

Table 1. Composição media típica do gás associado em poços de petróleo maduros.

Component	% mol	Component	%mol
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

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 Eq. 1 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 Eq. (1) a seguir:

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 y_A}{\partial z^2} - u_z \frac{\partial y_A}{\partial z} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\dot{q}}{\rho} \quad (1)$$

Onde y_A é concentração mássica do composto A, t é o tempo do processo, z é 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 é a densidade do fluido e D_L é coeficiente de dispersão do leito.

Simultaneamente, foi utilizada a equação constitutiva de Langmuir estendida para multicomponentes, como mostrado a seguir na Eq. (2):

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

Onde q_i é a concentração superficial de adsorção do componente i , q_{mi} é a concentração superficial máxima de adsorção do componente i , $b_{i,j,...n}$ é o coeficiente de afinidade do respectivo componente e $c_{i,j,...n}$ é a concentração do respectivo componente na fase fluida.

O coeficiente de afinidade b_i é corrigido pela temperatura que é variável no processo de acordo com a Eq. (3):

$$b_i = \frac{b_{0i} P}{RT} \quad (3)$$

Onde R é a constante universal dos gases, P é a pressão do sistema, T é a temperatura que varia durante o processo e b_{0i} é o coeficiente de afinidade no estado de referência do componente i .

A fim de ter conhecimento acerca da temperatura do processo que é variável é necessário um balanço de energia do fluido na superfície sólida conforme a Eq. (4) a seguir:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} = -k_t \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \dot{Q}_{ads} \quad (4)$$

Onde T é a temperatura, t é o tempo do processo, z é variação do espaço que informa o tamanho do leito, u_z é a velocidade axial média do fluido, k_t é a constante de difusividade térmica da sílica-gel, $\dot{Q}_{ads}$ é o calor liberado pelo processo adsorativo e é calculado segundo a Eq. (5) a seguir:

$$\dot{Q}_{ads} = \Delta H_{ads} \frac{\partial q_{ads}}{\partial y_A} \frac{\partial y_A}{\partial t} \quad (5)$$

Onde ΔH_{ads} é a energia liberada devido à mudança de alta energia na fase fluida para baixa energia térmica na superfície do sólido adsorvente.

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 Fig. 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.

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 um vetor e através do método de

Runge-Kutta pode-se resolver o modelo com uma variação temporal 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 a problemática e obter o conjunto de vetores-solução.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos compostos descritos na Tab. 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 1 abaixo representa as Isotermas provenientes da Eq. 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.

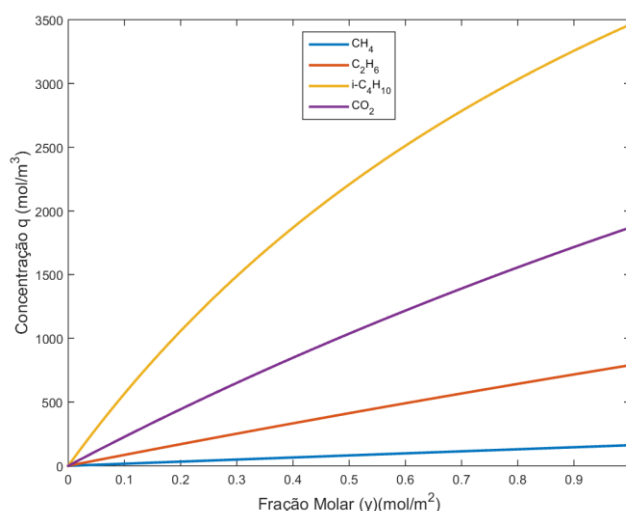


Figura 1: Isotermas segundo o modelo de Langmuir a 313K de espécies presentes no gás natural em sílica-gel.

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 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.

Analizou-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 máxima dos componentes monitorados em relação ao adsorvente.

Component	Coeficiente de afinidade $\left(\frac{m^3}{mol}\right) (b_i)$	Concentração superficial máxima $\left(\frac{mol_{ads}}{m^2}\right) (q_{mi})$
CO_2	6.4×10^{-3}	9470
CH_4	0.5×10^{-3}	7812
C_2H_6	2.5×10^{-3}	9009
$i - C_4H_{10}$	19.7×10^{-3}	8019

É perceptível que o coeficiente de afinidade do $i - C_4H_{10}$ foi determinante neste fenômeno previsto teoricamente, já que é cerca de três vezes maior em relação ao componente mais próximo na escala (CO_2), mesmo que o composto inorgânico tenha uma capacidade de adsorção máxima maior.

O fato do $i - C_4H_{10}$ 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 C_2H_6 e do CO_2 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 CO_2 .

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 ($CO_2 = 9470$ e $C_2H_6 = 9009$ 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 (C_2H_6 e CH_4) 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 2 a seguir relaciona, para os mesmos compostos monitorados diretamente, as isotermas de Langmuir a uma temperatura mais baixa.

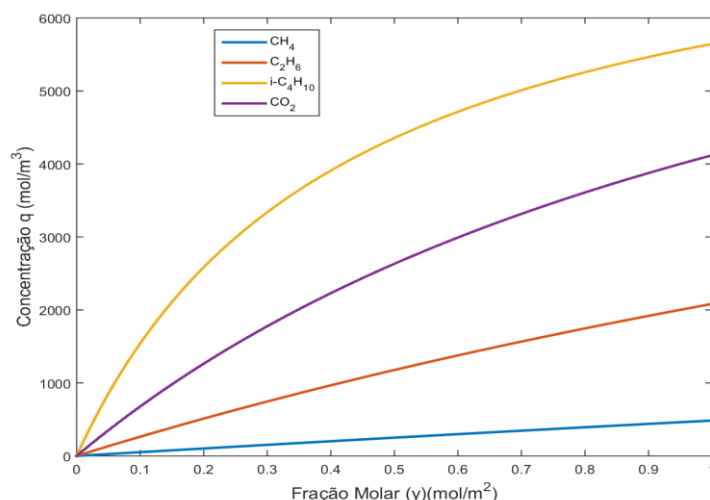


Figura 2: Isotermas segundo o modelo de Langmuir a 100K de espécies presentes no gás natural em sílica-gel.

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 Fig. 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_0 tem a dependência com a temperatura no denominador.

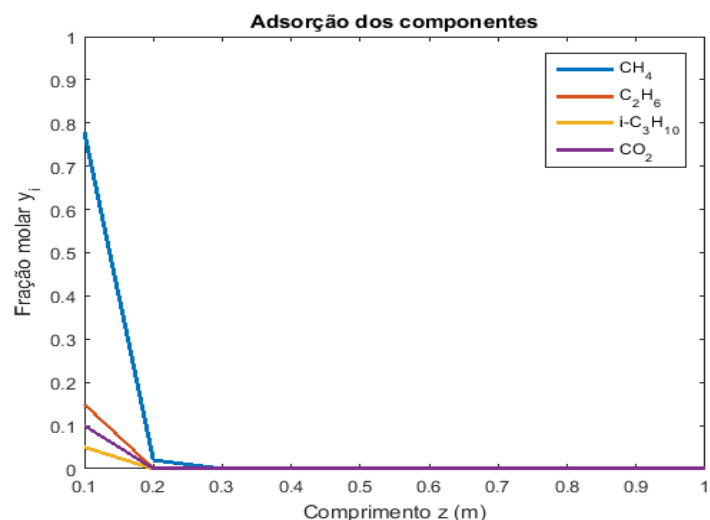


Figura 3: Adsorção dos componentes no início do processo (t_1) que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

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

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.

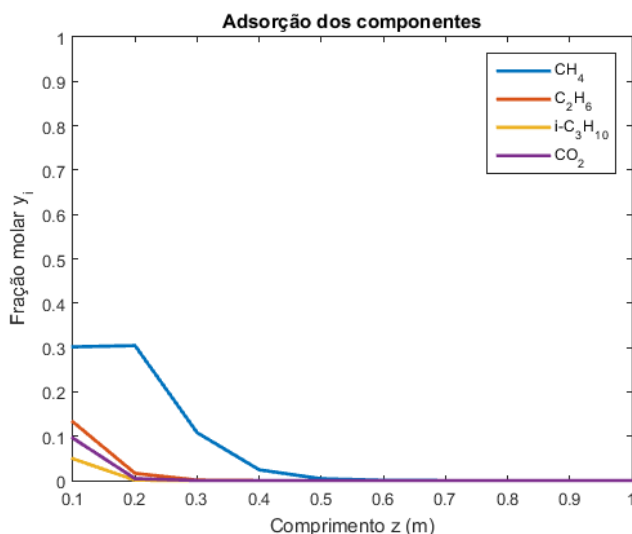


Figura 4: Adsorção dos componentes no tempo t_4 que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

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.

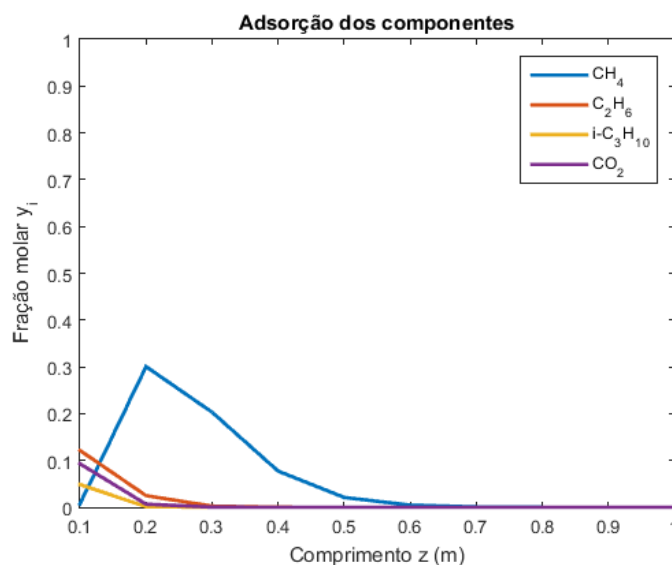


Figura 5: Adsorção dos componentes no tempo t_8 que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

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 Fig. 5, que tem uma inclinação positiva no intervalo entre 0.1 e 0.2 m, o que indica uma variação 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 Eq. 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 viabilidade técnica assegurada pela comprovação computacional.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao departamento de engenharia química e ao centro de tecnologia por todo apoio.

REFERÊNCIAS

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

Belmabkhout, Y.; Weireld, G. D.; Sayari, 2009. *A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption .Langmuir*, pp. 13275-13278.

Brauns, B.; Gubitoso, E. B. S.; Marinho, L. C. D.; Grandra, R. M, 2010. Viabilidade técnica e econômica na exploração de petróleo em campos maduros. *Uma porta para a indústria nacional VI Congresso Nacional de Excelência em Gestão*, pp. 1-19.

Cuminato, J. A.; Meneguette, M, 2013. Discretização de Equações Diferenciais Parciais: técnicas de diferenças finitas. Rio de Janeiro: SBM.

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

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