



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



JONAS LAEDSON MARINHO DA SILVA SANTOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO
MULTICOMPONENTE PARA TRATAMENTO DE GÁS NATURAL
PROVENIENTE DE POÇOS DE PETRÓLEO MADUROS**

JOÃO PESSOA

2017

JONAS LAEDSON MARINHO DA SILVA SANTOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO
MULTICOMPONENTE PARA TRATAMENTO DE GÁS NATURAL
PROVENIENTE DE POÇOS DE PETRÓLEO MADUROS**

Trabalho final de curso submetido à
Coordenação do Curso de
Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba,
como requisito parcial para obtenção
do título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Dr. Leopoldo Oswaldo
Álcazar Rojas.

JOÃO PESSOA

2017

S237m Santos, Jonas Laedson Marinho da Silva

Modelagem e simulação computacional de adsorção multicomponente para tratamento de gás natural proveniente de poços de petróleo maduros./ Jonas Laedson Marinho da Silva Santos.– João Pessoa, 2017.

59f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas.

Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Química) Centro de Tecnologia - Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1.Adsorção multicomponente 2. Gás natural 3. Diferenças finitas 4. Poços maduros 5. MATLABI. Título.

BS/CT/UFPBCDU: 2.ed.66(043)

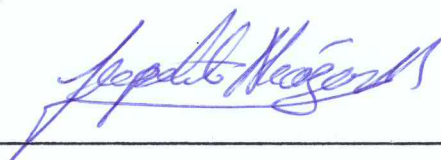
JONAS LAEDSON MARINHO DA SILVA SANTOS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE ADSORÇÃO
MULTICOMPONENTE PARA TRATAMENTO DE GÁS NATURAL
PROVENIENTE DE POÇOS DE PETRÓLEO MADUROS

Esta monografia foi julgada adequada para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pela Banca Examinadora designada pela Coordenação do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba.

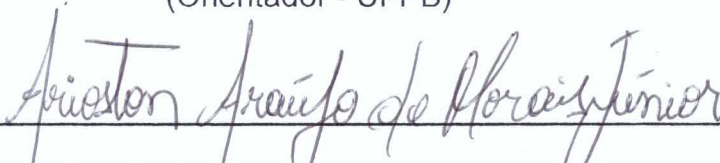
Aprovado em 17 de Novembro de 2017

BANCA EXAMINADORA



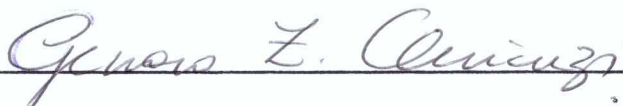
Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas

(Orientador - UFPB)



Prof. Dr. Arióston Araújo de Moraes Júnior

(Avaliador - UFPB)



Profa. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi

(Avaliador - UFPB)

*Dedico este Trabalho a
DEUS, aos meus pais, LAELSON
DA SILVA SANTOS e MARGARET
MARINHO DA SILVA SANTOS, e a
minha avó materna, MARIA
MARINETE MARINHO, por todo
amor, esforço, e apoio em cada
momento de minha vida.*

*“Bendito o Senhor, rocha
minha, que adestra as minhas mãos
para batalha e os dedos para a
guerra”.*

Salmos 144.1

AGRADECIMENTOS

À Deus, que traçou desde a eternidade um caminho excelente e me segurou em suas mãos me fazendo caminhar, mesmo quando não tinha mais forças. A Ele seja toda honra, toda glória e todo louvor por todas as conquistas da minha vida!

Aos meus pais, por todo amor, dedicação e por todos os investimentos e sacrifícios feitos com o intuito de me conceder uma educação de qualidade. Algo que jamais poderei pagar.

À minha avó materna, Maria Marinete Marinho, que me apoiou em todos os momentos inclusive nos mais difíceis com muito amor e dedicação me ensinando sempre.

Aos meus tios Paulo e Marilete Fontes, Marinésio e Maria José Marinho, Zózimo e Maria José Araújo da Costa, José Jacob e Teresinha Araújo, João e Norma Araújo da Costa e todos os meus familiares e os amigos que se tornaram família como Antônio e Marinalva Cavalcanti por unirem seus esforços para de alguma forma me ajudar na manutenção dos meus estudos. Não posso jamais retribuir o que fizeram, mas sou grato e estarei sempre orando por vossas vidas.

A querida Sabrina Costa por todo amor, companheirismo, apoio, auxílio, motivação e votos que “fique rico logo” durante esta jornada. Houve dias que pensei que não conseguiria, mas sempre acreditou que poderia ir mais além e me trouxe motivação para isso.

Aos amigos que tive o prazer de conhecer durante esses anos, pelo apoio nos estudos e pela alegria que me proporcionaram dentro e fora da universidade.

Aos membros do Laboratório de Modelagem Computacional e Controle de Processos (LABMCanos) como Paulo Romero, Mateus Scher, Jéssica Oliveira, Emanuela Vieira, Walter Yanco, Rodrigo Estanislau, Rodrigo Marinho e o professor Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior, por se tornarem uma família no convívio diário.

Por último, porém não menos importante, ao meu orientador, professor Dr. Leopoldo Oswaldo Álcazar Rojas, pelas oportunidades de trabalhar ao seu lado em projetos de iniciação científica e monitoria, pela disponibilidade de sempre me ensinar e orientar, pela compreensão e dedicação para realização deste trabalho, por todas as vezes que tirou do seu próprio bolso para pagar refeições quando eu não tinha e por se tornar um pai acadêmico e um amigo distinto. Meus mais sinceros agradecimentos, pois como disse Isaac Newton “se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”!

RESUMO

A busca por métodos eficientes, baratos e limpos torna-se imprescindível frente a exploração em poços de petróleo maduros que produzem apenas de 3-100 barris/dia, onde o tratamento convencional se torna economicamente inviável. O gás natural associado à exploração do petróleo produzido tem componentes como metano e etano com vasta aplicação na indústria, sobretudo na petroquímica. Assim, a adsorção multicomponente competitiva em sílica-gel mostra-se um método promissor para o tratamento deste gás a fim de regular o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos presentes. O método numérico de diferenças finitas e de discretização de Euler implícito atrasado no tempo e centrado no espaço foram utilizados e para tornar as equações diferenciais parciais dos balanços de massa e energia em equações algébricas. Associando o método de Runge-Kutta a estas equações e implementadas no MATLAB foi possível resolver em uma dimensão tais EDP's juntamente com o termo de adsorção pelo modelo de Langmuir. Dentre os componentes do gás, monitorou-se isobutano, dióxido de carbono, etano e metano, sendo os dois últimos componentes de interesse para a petroquímica. Primeiramente, é constatada a adsorção do metano por ser componente majoritário devido à existência de muitos sítios ativos livres, porém, com a entrada contínua de gás, há adsorção dos outros componentes que tem maior afinidade com adsorvente 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. O balanço de energia que dá informação da variação da temperatura demonstra uma dinâmica rápida e influência dos calores de adsorção. No entanto, antes de 1 hora de processo é possível notar que há estabilização desta variável, uma vez que há sempre processos de adsorção e dessorção combinados de forma a equilibrar a temperatura. 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: MATLAB, Adsorção multicomponente, gás natural, diferenças finitas, simulação computacional, poços maduros.

ABSTRACT

The research for efficient, cheap and clean methods becomes essential against exploitation in mature oil wells that produce only 3-100 barrels/day, where conventional treatment becomes economically unviable. The natural gas associated with the exploitation of petroleum produced has components such as methane and ethane with wide application in the industry, mainly in petrochemical. Thus, the competitive multicomponent adsorption on silica gel shows a promising method for the treatment of this gas in order to regulate the dew point of the hydrocarbons present. The numerical method of finite differences and discretization of implicit Euler delayed in time and centered in the space were used and to make the differential equations partial of the mass and energy balances in algebraic equations. By associating the Runge-Kutta method to these equations and implemented in MATLAB it was possible to solve in one dimension such EDP's together with the adsorption term by the Langmuir model. Among the gas components, isobutane, carbon dioxide, ethane and methane were monitored, the last two components being of interest for petrochemicals. Firstly, adsorption of methane is observed because it is a major component due to the existence of many free active sites, however, with the continuous entry of gas, there is adsorption of the other components that have greater affinity with adsorbent to the detriment of methane desorption. This phenomenon occurs by structural factors that derive from the affinity coefficients, the maximum surface concentration and the initial concentrations in the fluid phase. The energy balance that gives information of the temperature variation demonstrates a rapid dynamics and influence of the heat of adsorption. However, before 1 hour of process it is possible to notice that there is stabilization of this variable, since there are always adsorption and desorption processes combined in order to balance the temperature. It can be affirmed, then, that the adsorption will be an efficient method in the separation of the components and, consequently, in the regulation of the dew point, thus having the technical feasibility assured by the computational verification.

KEYWORDS:. MATLAB, multicomponent adsorption, natural gas, finite differences, mature wells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema dos mecanismos de adsorção e dessorção.

Figura 2.2. Estrutura de sílica gel onde (a) representa um possível poro da partícula, (b) representa um grupo siloxano, (c) um grupo silanol isolado, (d) silanóis vicinais e (e) mostra silanóis geminais.

Figura 2.3. Superfície da sílica gel ilustrada de forma simples, onde (a) mostra grupos silanóis geminais, (b) representa grupos silanóis vicinais, (c) um grupo siloxano e (d) representa um grupo silanol isolado.

Figura 3.2. Ilustração do método de discretização no tempo e espaço utilizando Euler implícito.

Figura 4.1. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=5h$.

Figura 4.2. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=10h$.

Figura 4.3. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=15h$.

Figura 4.4. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=20h$.

Figura 4.5. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=24h$.

Figura 4.6. Concentração de Metano ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3 e 5 horas.

Figura 4.7. Concentração de Metano ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.

Figura 4.8. Concentração de etano ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3 e 5 horas.

Figura 4.9. Concentração de etano ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.

Figura 4.10. Concentração de dióxido de carbono ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3 e 5 horas.

Figura 4.11. Concentração de dióxido de carbono ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.

Figura 4.12. Concentração de isobutano ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3 e 5 horas.

Figura 4.13. Concentração de isobutano ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.

Figura 4.14. Variação da temperatura através dos pontos de 1 a 4 no tempo.

Figura 4.15. Variação da temperatura através dos pontos de 5 a 8 no tempo.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição média do gás natural proveniente de poços maduros

Tabela 3.2. Coeficiente de afinidade concentração superficial máxima utilizados.

Tabela 3.3. Coeficiente de afinidade concentração superficial máxima utilizados.

Tabela 3.4. Calor de adsorção dos componentes de interesse na simulação.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo

MME – Ministério de Minas e Energia

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS GERAIS.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	ADSORÇÃO	18
2.1.1	ESPONTANEIDADE DA ADSORÇÃO	19
2.1.2	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	21
2.1.3	SÍLICA-GEL	22
2.2	EXPLORAÇÃO EM CAMPOS MADUROS	25
3	METODOLOGIA	26
3.1	BALANÇO DE MASSA	27
3.2	BALANÇO DE ENERGIA.....	29
3.3	MÉTODO DE RESOLUÇÃO DAS EDP's.....	29
3.4	DADOS	31
4	RESULTADOS	34
4.1	COMPORTAMENTO DO METANO AO LONGO DO TEMPO.....	38
4.2	COMPORTAMENTO DO ETANO AO LONGO DO TEMPO.....	39
4.3	COMPORTAMENTO DO DIÓXIDO DE CARBONO AO LONGO DO TEMPO	41
4.4	COMPORTAMENTO DO ISOBUTANO AO LONGO DO TEMPO..	42
4.5	COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA AO LONGO DO TEMPO	43
5	CONCLUSÕES	46
	REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação na indústria química, petroquímica e correlatas, especialmente a separação de gases, são normalmente responsáveis por maiores custos e está diretamente ligada a consumo de energia para estes sistemas.

Sendo assim, a busca por alternativas cada vez mais econômicas e com consumo energético cada vez menor têm amplo campo de estudo sendo explorado nas últimas décadas.

A década de 70 trouxe consigo a alta no preço do petróleo que ainda é amplamente consumido e produzido e com isto houve um interesse por processos de separação alternativos (Ruthven, 1994). Na década de 80 a pesquisa por tecnologias melhores e processos alternativos continua e apesar da criogenia e absorção serem processos que mais obtiveram estudos na separação de gases, uma vertente crescente de forma contínua para atividades comerciais e pesquisa é a separação baseado em adsorção (Notaro, 1999).

O processo de adsorção é um fenômeno de interação fluido-sólido (gás ou líquido) onde há afinidade do sólido com componentes desse fluido formando ligações intermoleculares e aderindo a superfície. Este fenômeno foi estudado de forma limitada até meados dos anos 60, mas a síntese de zeólitas pela Union Carbide em 1959 aliado ao desenvolvimento de novos processos de separação deram ênfase nessa área com os ciclos PSA (Pressure Swing Adsorption) (Yang, 1987). Tais eventos, seguidos de uma série de desenvolvimento teórico e experimental significativos como a primeira patente registrada nos Estados Unidos em 1960 empregando a tecnologia PSA, tornaram a adsorção uma importante operação unitária na indústria química.

Os processos PSA consistem na passagem da mistura gasosa, sob pressão, por um leito preenchido com um adsorvente de alta superfície específica que tem como função aprisionar determinado componente da mistura, deixando os demais livres. O ciclo regenerativo ocorre com a diminuição da pressão, logo os componentes são desorvidos e retornam a fase fluida como a condição inicial do processo. Segundo Jasra (1991), um

processo PSA consiste de uma série de sequências cíclicas de várias etapas de adsorção a alta pressão e dessorção a baixa pressão. Variações deste processo podem ser encontradas com nome de VSA (“Vacuum Swing Adsorption”) ou TSA (“Temperature Swing Adsorption”), onde a dessorção é realizada através de uma bomba de vácuo ou aumento da temperatura, respectivamente.

Neves (2000) afirma que dentre as principais aplicações industriais da tecnologia PSA a recuperação de gases industriais entre outras como separação do ar na produção de oxigênio e nitrogênio, purificação de hidrogênio, purificação de hélio, secagem de gases, separação de hidrocarbonetos e separação de gás natural.

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos composto predominantemente por metano e etano que nas condições normais de pressão e temperatura permanecem no estado gasoso.

A recuperação do 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 força motriz ao escoamento do reservatório e o fator de recuperação de gás (que está relacionado à taxa de extração de petróleo do reservatório) (Brauns *et al*, 2010).

Num campo considerado maduro, o fator de recuperação é baixo mesmo quando se utiliza das técnicas de recuperação. Tais campos apresentam uma produção de 3 a 100 barris por dia, enquanto os jovens produzem em média 20 mil barris/dia.

Com o declínio da produção desses poços, os grandes produtores devolvem esses poços à Agência Nacional de Petróleo (ANP) por empregarem técnicas que nesta faixa de produção não são viáveis economicamente. Segundo Soares (2010), esta é uma grande oportunidade para médios e pequenos produtores, quer seja de forma direta nos projetos de revitalização quer seja com atividades transversais de bens e serviços, para atenderem as demandas dos projetos.

A ANP publicou a portaria número 249/2000 determinando que apenas 15% do gás associado a exploração que é estimado no interior do reservatório poderia ser queimado a fim de diminuir a geração de resíduos poluentes e nocivos a atmosfera.

Diante do exposto, fica claro a necessidade de buscar métodos mais limpos e viáveis economicamente para a produção de gás natural associado a exploração do petróleo em campos maduros. A adsorção mostra-se uma técnica promissora para remoção dos componentes mais pesados do gás natural a fim de regular o ponto de orvalho de hidrocarbonetos de acordo com a especificação.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção como um método para tratamento do gás natural a fim de atingir especificações técnicas para seu transporte, armazenamento e processamento.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a adsorção competitiva de CH_4 , C_2H_6 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e CO_2 em sílica-gel;
- Avaliar a influência da liberação do calor por parte da adsorção na temperatura e condições de equilíbrio do leito.
- Avaliar a viabilidade técnica de métodos baseado na adsorção como separação dos hidrocarbonetos presentes no gás natural.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo caracterizado pela transferência de massa física de um ou mais componentes de uma fase fluída em direção a superfície de um sólido chamado de adsorvente.

Na proximidade do sítio, as moléculas que possuem afinidade com o adsorvente são atraídas por forças que podem ser de origem química ou física e ficam aderidas na superfície. Uma vez que esse processo acontece, há uma diminuição na energia do sistema pela liberação de calor chamada de entalpia de adsorção.

O processo inverso é chamado de dessorção onde os componentes que estavam retidos na superfície do sólido são transferidas para a fase fluída absorvendo energia da vizinhança (DO, 1998).

Os processos de adsorção são sempre exotérmicos devido a migração de fase de um ou mais componentes do fluido para o sólido. A figura 2.1 a seguir serve para ilustrar como a liberação e absorção de energia estão relacionadas com adsorção e dessorção.

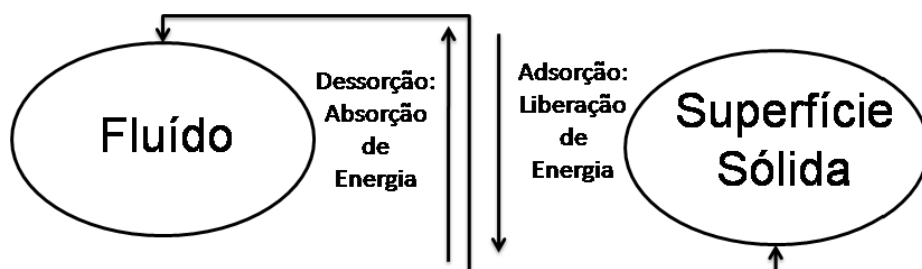


Figura 2.1. Esquema dos mecanismos de adsorção e dessorção. Fonte: Autor, 2017.

De acordo com o tipo de interação e da quantidade de energia liberada pode-se classificar o fenômeno em duas formas básicas: adsorção física também chamada de fisorção e adsorção química ou quimissorção (RUTHVEN, 1983).

A adsorção física se caracteriza pela interação de forças de Van der Waals, dipolo induzido ou dipolo permanente, mantendo o equilíbrio de adsorção por consequência dessas forças. Neste tipo de adsorção a energia liberada ou absorvida através da adsorção ou processo inverso é da magnitude das forças relacionadas, sendo assim é possível recuperar os componentes adsorvidos em sua forma original pelo mecanismo de dessorção.

A adsorção química, também chamada de quimissorção, ocorre quando há formação de ligação química do componente que possui afinidade com os sítio ativo. Essas ligações podem ser iônica ou covalente. O que implica em uma interação maior quando comparado com a física, tomando um caráter de irreversibilidade e modificando a estrutura da molécula quando há a dessorção.

2.1.1 ESPONTANEIDADE DA ADSORÇÃO

Processos físico-químicos gerais obedecem à influência simultânea de duas funções de estado termodinâmicas que são Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS). Com a análise combinada destes fatores, pode-se determinar o grau de espontaneidade e de intensidade do processo.

Uma correlação que pode ser utilizada para analisar o grau de espontaneidade de um sistema é a definição matemática da energia livre de Gibbs (ΔG) e relaciona as variações de entropia e entalpia de um sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura.

A energia de Gibbs consegue expressar a capacidade de um sistema em realizar trabalho e como o princípio de processos de transferência mostra que espontaneamente o fluxo se dá de um estado de maior potencial a menor potencial, pode-se mostrar que:

- Para processos que ocorram espontaneamente: $\Delta G < 0$.
- Para processos que ocorram de modo não espontâneo: $\Delta G > 0$.

- Para processos que se encontrem em equilíbrio: $\Delta G = 0$.

Tendo em consideração que processos exotérmicos ($\Delta H < 0$) e com variação positiva de entropia ($\Delta S > 0$) ocorrem espontaneamente, pois resultam em um ΔG negativo, ou seja, há mudança de um nível de energia maior para um menor.

Para o caso da adsorção, faz-se necessário analisar os parâmetros de entalpia e entropia na magnitude dessas grandezas e como elas interferem na energia de Gibbs.

Observa-se que a adsorção é um fenômeno que libera calor para as vizinhanças pela mudança de fase de fluido para a superfície sólida, ou seja exotérmico ($\Delta H < 0$) gerando calor para o meio.

Portanto, reavaliando a equação (2.1) em termos da energia de Gibbs podemos observar que o termo de variação da entalpia é negativo e da variação de entropia é positivo. Para que a regra da espontaneidade de Gibbs seja cumprida ($\Delta G < 0$) temos a seguinte relação:

- Se a temperatura se elevar ($\uparrow T$), isso implicará em uma variação positiva no ΔG .
- Se a temperatura foi diminuída ($\downarrow T$), teremos uma variação negativa no ΔG .

A implicação de tais observações leva a considerar que o aumento da temperatura desfavorece a adsorção e a diminuição da temperatura leva ao favorecimento do processo adsorptivo. Para que haja o processo de dessorção para um dado equilíbrio, basta que a temperatura aumente (ou diminua a pressão) do sistema acima do equilíbrio (JASRA *et al*, 1991).

A partir da equação de Gibbs é possível deduzir as relações que auxiliam na avaliação da temperatura sobre o sistema:

$$T < \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow \text{Adsorção} \quad (2.2)$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow \text{Equilíbrio} \quad (2.3)$$

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow \text{Dessorção} \quad (2.4)$$

Portanto, pode-se afirmar que parâmetros como pressão e temperatura que são de importância para os gases possuem uma influência decisiva na adsorção física.

2.1.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo do equilíbrio de adsorção leva ao conhecimento das características adsorptivas de um sistema sorvato-adsorvente e aos dados de equilíbrio que denotam concentrações do soluto em ambas as fases neste estado. Ou seja, quando não há mais fluxo líquido de transferência de calor e massa entre as fases e atingido o equilíbrio macroscópico pode-se conhecer valores de concentração de equilíbrio naquela temperatura.

A mudança da temperatura influencia nestes dados de concentração de forma que cada temperatura gera dados diferentes para o mesmo sistema. É razoável, portanto, estabelecer temperaturas constantes e estas relações denominam-se isotermas.

Há alguns modelos de isotermas comuns, porém o mais clássico para a representação em monocamada é a isoterma de Langmuir. Algumas considerações são necessárias, pois o modelo prevê uma adsorção em monocamada e para tal é necessário que a superfície seja completamente homogênea e a interação entre duas ou mais moléculas adsorvidas seja desprezível.

Segundo RUTHVEN (1994) a adsorção competitiva considera interação de moléculas na fase fluida com adsorvidas, sendo, portanto admissível a

utilização da isoterma de Langmuir para descrever essa interação. A forma geral desta equação pode ser escrita como:

$$q_A = q_{mA} \frac{b_A c_A}{1 + b_B c_B} \quad (2.5)$$

onde q_A é a quantidade do soluto A adsorvido na superfície adsorvente em $\frac{mol_{ads}}{m^3}$;

q_{mA} é a quantidade máxima de soluto A que poderá ser adsorvido no equilíbrio em $\frac{mol_{ads}}{m^3}$;

b_A é o parâmetro de interação entre adsorvente e soluto A em $\frac{m^3}{mol}$;

b_B é o parâmetro de interação entre adsorvente e soluto B em $\frac{m^3}{mol}$;

c_A é a concentração do componente A na corrente fluída em $\frac{mol}{m^3}$;

c_B é a concentração do componente B na corrente fluída em $\frac{mol}{m^3}$.

Outras isotermas também descrevem a adsorção em monocamada para hidrocarbonetos, porém a isoterma de Langmuir se adequa melhor a dados experimentais da literatura e possui um efeito satisfatório para o sistema estudado neste trabalho.

2.1.3 SÍLICA-GEL

Um fator de extrema importância para a adsorção é a escolha do adsorvente que deve conferir características ao sistema ao qual é inserido.

RUTHVEN (1983) fala que na escolha do adsorvente, a seletividade é a mais importante propriedade para a eficiência do processo e depende das diferenças no equilíbrio entre as taxas de adsorção e dessorção do adsorvato. Quanto maior essa diferença melhor separação haverá dos componentes deste fluido.

A sílica – gel é um adsorvente amplamente utilizado, uma vez que é um polímero inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos, Si-O-Si, em seu interior e tem vasta população de grupos silanóis, SiOH, cobrindo sua superfície. É a distribuição desigual de densidade eletrônica destes grupos que conferem a estes um caráter ácido. Sendo assim, os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Estes grupos exercem influência sobre hidrocarbonetos de cadeias maiores e de substâncias mais polares, deixando passar hidrocarbonetos de cadeias curtas (DE OLIVEIRA, 2008).

A sílica gel é um óxido inorgânico considerado uma das principais matrizes precursoras da síntese de novos materiais, a partir de reações que não envolvem graus avançados de complexidade, baseadas na adsorção de agentes sililantes, ou seja, componentes que possuem afinidade pela sílica. Esta facilidade de adsorver, ou seja, essa espécie de ancoramento ocorre devido a sílica ser formada por unidades tetraédricas, por isso este polímero tem apresentado vastas aplicações na química de superfície como suporte. 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.

A sílica também apresenta grande estabilidade, inerte ao meio reacional, podendo ser regenerada facilmente para uma posterior reutilização. Essas propriedades permitem a realização de reações de imobilização de moléculas orgânicas, como hidrocarbonetos, ampliando seu uso como fase estacionária em cromatografia gasosa, que é uma técnica de separação bastante utilizada que tem como base a adsorção, catalisador heterogêneo, a sílica também pode ser usada como catalisador sólido, e sequestrante de metais tóxicos presentes em água e efluentes.

A figura seguinte mostra as possibilidade de grupos silanóis que são classificados em três categorias básica: Silanóis livres (isolados), geminais e vicinais. Estes últimos apresentam ligações do tipo ligações de hidrogênio (DE OLIVEIRA, 2008).

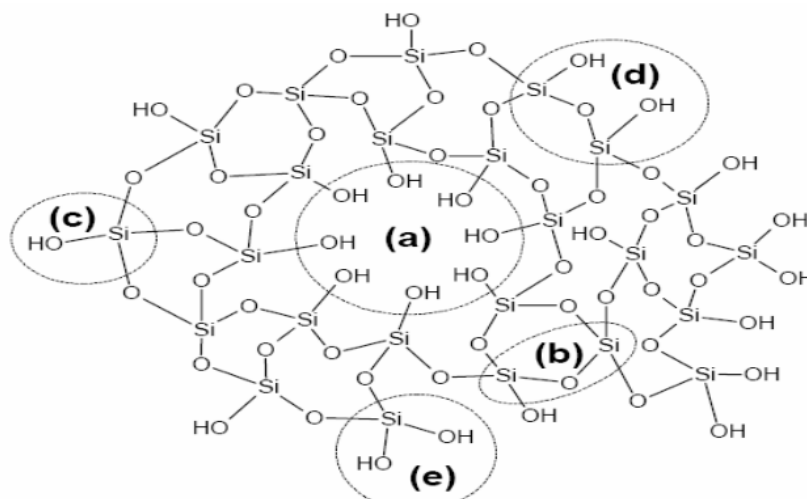


Figura 2.2. Estrutura de sílica gel onde (a) representa um possível poro da partícula, (b) representa um grupo siloxano, (c) um grupo silanol isolado, (d) silanóis vicinais e (e) mostra silanóis geminais. Fonte: Costa, 2007.

De acordo com a IUPAC, o fenômeno da adsorção pode ser definido como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção como a quimissorção entre o substrato e adsorvato. Este fenômeno ocorre exatamente nos poros do adsorvente, mostrado na Figura 2.2. Uma forma simples de ilustrar a superfície da sílica gel será mostrada na figura 2.3 (AIROLDI, 2000).

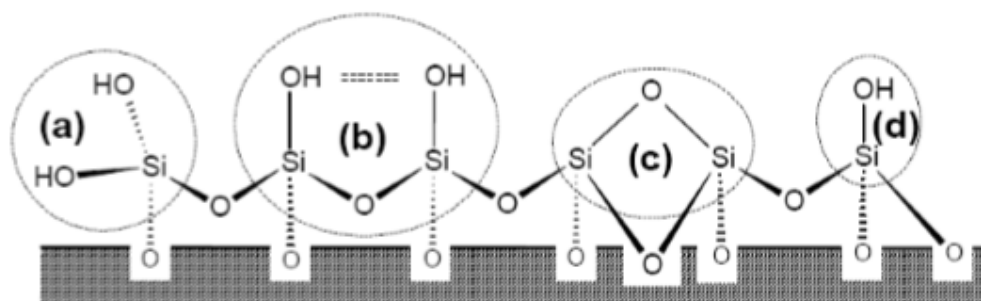


Figura 2.3. Superfície da sílica gel ilustrada de forma simples, onde (a) mostra grupos silanóis geminais, (b) representa grupos silanóis vicinais, (c) um grupo siloxano e (d) representa um grupo silanol isolado. Fonte: Costa, 2007.

COSTA (2007) afirma que a interação dos grupos silanóis com moléculas de água tem influência na reatividade da superfície da sílica gel e torna inacessível a aproximação dos grupos modificadores. É interessante,

portanto, obter a maior quantidade possível de grupos sinlanóis livres na superfície a fim de maximizar a quantidade adsorvida.

2.2 EXPLORAÇÃO EM CAMPOS MADUROS

O petróleo como fonte de energia, seja em forma de gás ou óleo, detém maior parte de consumo e aplicabilidade na indústria de transformação do mundo moderno. Sua utilização e aplicabilidade como combustível e matéria prima da indústria é ampla, principalmente petroquímica, apesar de ser uma fonte não renovável.

Em território nacional, o petróleo transformou de forma impactante a econômica, sociedade e espaço do Brasil, sobretudo nas últimas quatro décadas, porém além de crescimento também gerou problemas ambientais como mencionado por MONIÉ (2013).

A busca por jazidas e reservatórios têm orientado a exploração, cada vez mais, a fronteiras de difícil acesso a exemplo de exploração em águas profundas, ultra-profundas e ambientes críticos como continente antártico. Este tipo de busca resulta em um aumento nas reservas, mas não é suficiente para compensar o aumento crescente no consumo.

BRAUNS (2010) comenta que poços jovens podem produzir em média 20 mil barris/dia através de sua pressão natural do interior do poço que é suficiente para a produção do poço. Esta é a chamada recuperação primária, pois não faz necessário emprego de técnicas para aumento de pressão, mas para controle do poço.

Com o avanço na produção e a diminuição de óleo no interior do poço, há uma queda na pressão diminuindo a produção e fazendo o poço atingir a chamada recuperação secundária. Nesta fase, há necessidade de emprego de técnicas para aumento de pressão no interior do poço a fim de manter uma vazão de produção desejada. Estes métodos, basicamente injeção de água e gás natural têm tecnologias dominadas e de largo uso.

A maioria dos reservatórios existentes já foram implementados esses métodos para aumento da produção e do fator de recuperação do que suas

energias naturais permitiriam. Todavia, essa recuperação segundo SOUZA (2003) é apenas uma fração do total existente na jazida, elevando a recuperação média de 15% a 20% obtida a partir da energia do próprio reservatório para 30% a 45%.

Após esses métodos serem empregados no poço e terem obtido sucesso no aumento de recuperação deste petróleo, o reservatório chega a níveis baixos de produção, sendo necessário o emprego de métodos chamados de terciários ou especiais. Recebem esse nome devido a especificidade destas técnicas que são cada vez mais fontes de estudo. LAMBIASE (2013) vai dizer que a aplicação adequada destes métodos permite que se recupere, em média, de 3 a 12 % a mais do petróleo original que existia na jazida na época de sua descoberta.

O termo campo maduro é um termo técnico que não deve ser confundido com campo marginal. Ambos os termos têm sido confundidos, porém há uma diferença básica entre eles. Campo marginal se refere a casos em que o petróleo obtido a partir daquele campo é economicamente inviável, seja por fatores técnicos ou mesmo de mercado financeiro. Já o termo campo maduro é um termo puramente técnico que descreve a queda na produção devido a atividade exploratória maciça anteriormente realizada.

Sendo assim, é fácil vislumbrar que técnicas de recuperação de petróleo bem como saídas cada vez mais econômicas e limpas para a exploração em campos maduros, sob uma perspectiva mundial, tenderão a ter cada vez mais importância como conclui LAMBIASE (2013).

A produção de petróleo em campos maduros para grandes produtores pode ser inviável por uma série de fatores, mas BRAUNS (2010) comenta que pode ser uma alternativa interessante para pequenos produtores seja na exploração direta ou na prestação de serviços.

3 METODOLOGIA

Para modelar o leito fixo e o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato foram realizados balanços de massa e energia do sistema juntamente com o termo de adsorção segundo a isoterma de Langmuir.

3.1 BALANÇO DE MASSA

As equações do balanço de massa, que consiste no balanço de maior interesse para esse processo, uma vez que descreve o transporte entre as fases fluida e sólida por diferença de potencial, seguiram o modelo de difusão de Fick.

As hipóteses simplificadoras da equação de transporte consistem difusão em película estagnada, pressão no interior do leito constante e que não há resistência a transferência de massa na interface sólido-fluido.

As equações geradas para os quatro componentes em podem ser generalizadas na seguinte equação diferencial parcial (EDP):

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} + u_z \frac{\partial y_A}{\partial z} + \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\dot{q}_{ads}}{\rho} = D_L \frac{\partial^2 y_A}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

onde y_A é a concentração mássica do componente A no fluido dado em $\frac{mol.}{m^3}$,

t é o tempo de processo dado em s ;

z é a variação espacial no tamanho do leito dado em m ;

u_z é a velocidade axial média do fluido dado em $\frac{m}{s}$;

ϵ é a porosidade do leito;

\dot{q}_{ads} é a taxa de adsorção do componente A na fase sólida dado em $\frac{mol.}{m^3 s}$;

ρ é a densidade do fluido dado em $\frac{kg}{m^3}$;

E D_L é coeficiente de dispersão axial do leito dado em $\frac{m^2}{s}$.

O termo \dot{q}_{ads} é o fluxo de adsorção do componente A na fase sólida e pode ser escrito como a derivada da quantidade adsorvida em relação a concentração na fase fluída. Logo, pode-se determinar um fluxo de adsorção através do fluido adimensional da interface sólida:

$$w[y(t, z)] = 1 + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial q}{\partial y} \quad (3.2)$$

Substituindo a equação 3.2 na equação 3.1 temos a equação geral do balanço para ambas as fases do leito:

$$w[y(t, z)] \frac{\partial y_A(t, z)}{\partial t} + u_z \frac{\partial y_A(t, z)}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 y_A(t, z)}{\partial z^2} = 0 \quad (3.3)$$

O termo de Langmuir definido na seção 2.1.2 deste trabalho e descrito na equação 2.5 foi utilizado para o termo de geração no tempo. Retomando a equação 2.5 temos:

$$q_A = q_{mA} \frac{b_A c_A}{1 + b_B c_B} \quad (2.5)$$

Este termo é o responsável por levar as informações de afinidade entre no sistema entre adsorvente e adsorvato e restringir a competitividade entres os compontes. O modelo deve ser capaz de prever variações de temperatura e este fato é de responsabilidade do parâmetro de afinidade b_A é corrigido pela seguinte equação:

$$b_A = \frac{b_0 P}{RT} \quad (3.4)$$

onde b_0 é o coeficiente de afinidade do componente i no estado de referência;

P é a pressão no interior do leito dada em Pa ;

R é a constante universal dos gases dado em $\frac{Pa\ m^3}{mol\ K}$;

T é a temperatura no interior do sistema dada em K .

3.2 BALANÇO DE ENERGIA

Análogo ao balanço de massa pode-se fazer um balanço de energia para o sistema que dará informações sobre a variação da temperatura no tempo considerando os termos convectivo, difusivo e o termo fonte de geração de calor liberado ou consumido na adsorção.

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = -u_z \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} - \frac{1}{\rho C_p} \sum_A \left(\Delta H_{ads} (w(t, z) - 1) \frac{\partial y(t, z)}{\partial t} \right) - \frac{k_t}{\rho C_p} \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \quad (3.5)$$

onde ρ é a densidade do fluido dado em K ;

C_p é a capacidade calorífica a pressão constante do fluido dado em $\frac{J}{kg\ K}$;

ΔH_{ads} é o calor de adsorção ou dessorção dado em $\frac{J}{mol}$;

k_t é a condutividade térmica da sílica-gel dado em $\frac{W}{m\ K}$.

3.3 MÉTODO DE RESOLUÇÃO DAS EDP's

Para resolução numérica das equações diferenciais parciais geradas a partir dos balanços de massa e de energia, utilizou-se o método de discretização de Euler implícito com atraso no tempo e centrado no espaço (Cuminato e Meneguete, 2013). A Figura 3.1 ilustra este método, onde para a variação de tempo tem-se o intervalo entre t_0 (tempo inicial) e t_{kt} (instante de tempo posterior ao passo). Já para a variação do espaço, tem-se de z_0 (início do leito) a z_n (comprimento total do leito) que para este trabalho foi adotado 2 metros.

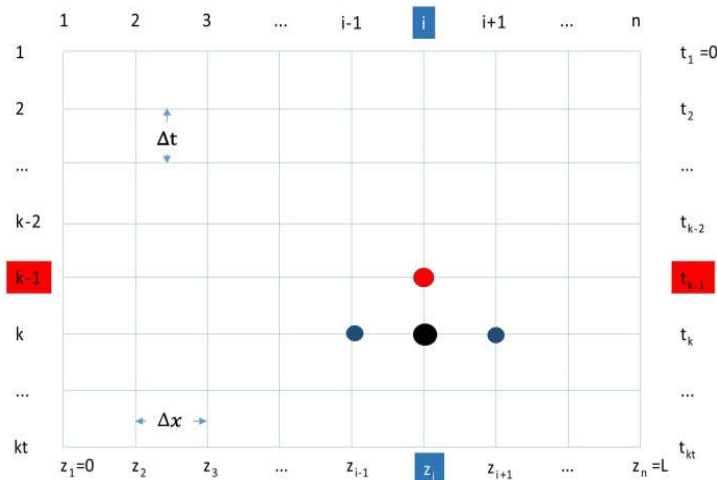


Figura 3.1. Ilustração do método de discretização no tempo e espaço utilizando Euler implícito.
Fonte: Autor, 2017.

Para resolução do problema foi utilizado também o método de diferenças finitas que consiste em aproximar as derivadas em diferenças mesuráveis dentro do compromisso de robustez e esforço computacional.

Os termos de variação ligados ao espaço nos balanços de massa e energia pode ser discretizados da seguinte forma:

$$\frac{\partial y(t, z)}{\partial z} = \frac{y_{i+1}^k - y_{i-1}^k}{2 \Delta z} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial^2 y(t, z)}{\partial z^2} = \frac{y_{i+1}^k - 2y_i^k + y_{i-1}^k}{4 \Delta z^2} \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial z} = \frac{T_{i+1}^k - T_{i-1}^k}{2 \Delta z} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} = \frac{T_{i+1}^k - 2T_i^k + T_{i-1}^k}{4 \Delta z^2} \quad (3.9)$$

Uma vez que as equações foram isoladas em termos das variações temporais ($\frac{\partial y_A}{\partial t}$ e $\frac{\partial T}{\partial t}$), aplicou-se o método de resolução numérica de Runge-Kutta. Todas as equações foram implementadas no MATLAB® e resolvidas com um pacote de método numérica já fornecido por ele denominado “ode45”.

3.4 DADOS

Os dados de composição utilizados na simulação foram gentilmente cedidos por uma empresa de pequeno porte da Bahia que solicitou não ser identificada. A composição média do gás natural proveniente de poços maduros é mostrada na tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1. Composição média do gás natural proveniente de poços maduros.

Componente	% mol _(média)	Componente	% 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

A simulação foi realizada monitorando quatro dos componentes relacionados na tabela 3.1. Metano e etano que é de interesse que permaneça na corrente fluida por ser matéria prima da petroquímica, além de dióxido de carbono e isobutano.

Como havia muitos componentes, mas apenas quatro foram monitorados fez-se a composição percentual da mistura e, após, a concentração inicial com base na pressão, temperatura e constante universal dos gases. Os dados são exibidos na tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2. Coeficiente de afinidade concentração superficial máxima utilizados.

Componente	Composição Percentual(%)	Composição de entrada do leito $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$
CO ₂	10,0	153,7
CH ₄	70,0	1075,9
C ₂ H ₆	15,0	230,5
i-C ₄ H ₁₀	5,0	76,85

Fonte: MASHAR E MOHARIR, 2011.

Os dados concernentes aos coeficientes de afinidade b_0 são exibidos na tabela 3.3 abaixo e foram retirados da literatura.

Tabela 3.3. Coeficiente de afinidade concentração superficial máxima utilizados.

Componente	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	$6,4 \times 10^{-3}$	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

Fonte: MASHAR E MOHARIR, 2011.

Os dados em relação aos calores de adsorção dos componentes de interesse em relação à sílica-gel são muito escassos na literatura. A tabela 3.4 mostra os valores utilizados de calor de adsorção que rendem uma boa aproximação, mas não é descartado a possibilidade de melhoria com dados mais precisos.

Tabela 3.4. Calor de adsorção dos componentes de interesse na simulação.

Componente	Calor de adsorção $\left(\frac{kJ}{mol}\right)$
CO ₂	21,7

CH ₄	20,5
C ₂ H ₆	29,0
i-C ₄ H ₁₀	54,0

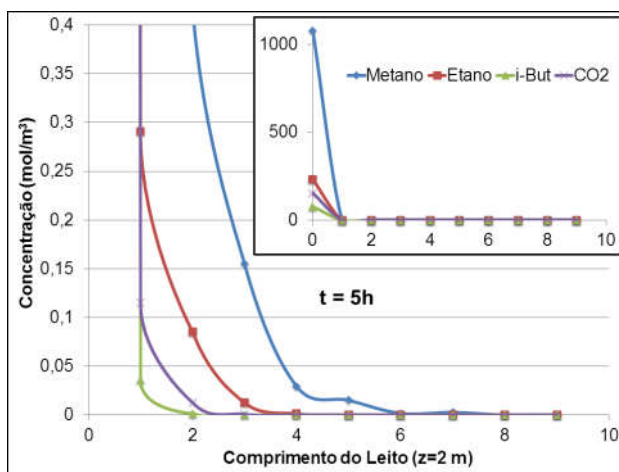
Fonte: DUNNE *et al*, 1996.

4 RESULTADOS

As curvas geradas descrevem a concentração do componente ao longo do leito no espaço discretizado e dentre os componentes monitorados, o metano possui menor coeficiente de afinidade seguido por etano, dióxido de carbono e isobutano.

A Figura 4.1 a seguir demonstra a distribuição destes componentes no leito após um intervalo de cinco horas.

Figura 4.1. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=5h$.



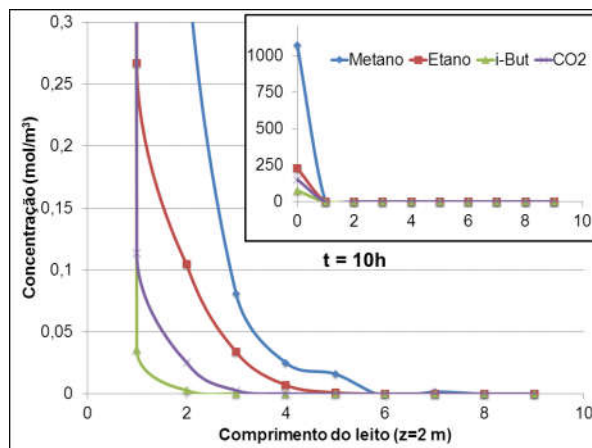
Pode-se notar que todos os componentes são adsorvidos em primeiro momento, pois o leito não preenchido dispõe de muitos sítios livres. No ponto 1 do gráfico, pode-se notar que o isobutano começa a possuir certa quantidade na corrente fluída. Isto indica que neste ponto já há uma saturação deste componente e, como é o de maior afinidade com o adsorvente, é de se esperar e relacionar que os demais também tenham saturação neste ponto.

É possível ver também que o dióxido de carbono, etano e metano não conseguem mais ocupar nenhum sítio neste ponto, o que é demonstrado pelas suas respectivas curvas que compreendem valores maiores que o isobutano neste ponto. No caso do etano, já há um início de saturação no terceiro ponto de discretização que indica a presença de componentes com maior afinidade. Para o metano, observa-se que entre o quarto e quinto ponto de discretização

a curva tem um coeficiente angular baixo. Este fato indica que há metano voltando a corrente fluida frente a adsorção de outros componentes.

A Figura 4.2 descreve a concentração dos componentes ao longo do leito após o intervalo de 10 horas.

Figura 4.2. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=10h$.

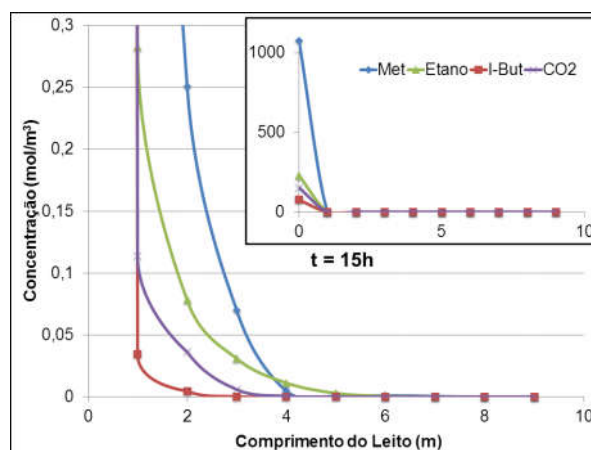


Os componentes em questão prosseguem no leito sendo adsorvidos e o isobutano, que tem maior coeficiente de afinidade, já possui um início de saturação no segundo ponto de discretização. Nota-se, portanto, que no espaço entre a entrada do leito e o segundo ponto de discretização não há mais sítios disponíveis.

Observa-se que entre o terceiro e quarto ponto de discretização há uma crescente concentração de etano na corrente fluida e um decréscimo de dióxido de carbono. Isto indica que há uma dessorção de C_2H_6 para dar lugar ao CO_2 .

A Figura 4.3 a seguir tem a finalidade de denotar a concentração dos componentes ao longo do leito quinze horas após o início do processo.

Figura 4.3. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=15h$.

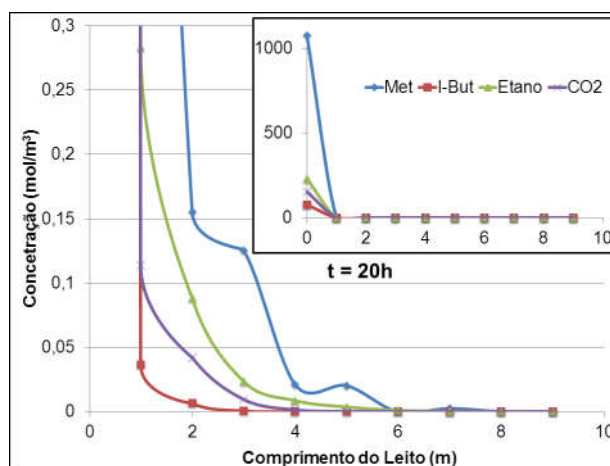


Nota-se que a dinâmica do isobutano é lenta, pois ainda há pouca saturação deste no início do leito até o terceiro ponto mesmo após 15 horas. Isto é devido a baixa concentração deste componente na fase fluida e pode ser associado ao alto coeficiente de afinidade que torna essa interação mais espontânea em relação aos demais componentes.

Um fato interessante na Figura 4.3 é que o metano pela primeira vez nos momentos expostos é adsorvido mais do que o etano. O metano possui maior concentração na fase fluida e, até o ponto anterior ao quarto, sua curva tinha valores maiores para os mesmos pontos. No entanto, o etano é dessorvido para dar lugar ao dióxido de carbono que já demonstra saturação no ponto três. A dessorção de etano é ligeiramente maior que a necessária e a abundância de metano o faz preencher os sítios não ocupados pelo gás carbônico. Este fato é apenas flutuação na dinâmica do processo, não sendo frequente a adsorção de metano frente a etano.

A Figura 4.4 a seguir demonstra a concentração dos componentes ao longo do leito após 20 horas do início do processo. Para o CH_4 nesta figura é possível observar dois momentos em que se formam dois pequenos platôs na curva, entre os pontos 2 e 3 como também entre 4 e 5.

Figura 4.4. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluida no instante $t=20\text{h}$.

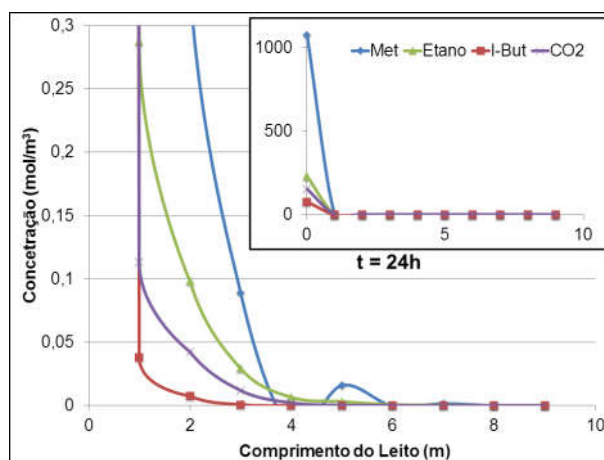


Como o metano é o componente majoritário nesta mistura de gás natural, esses platôs indicam o deslocamento da frente gasosa, ou seja, o metano que adentra o leito não encontra sítio ativo livre ao longo do primeiro metro e só será adsorvido entre o quinto e sexto ponto de discretização. Isto não significa que não há metano adsorvido antes do sexto ponto, mas que o metano que se propaga no leito do fluido não encontra sítio livre.

Para os casos dos demais componentes observa-se que a frente gasosa continua a prosseguir em direção ao fim do leito, porém há ainda sítios livres que vão os adsorvendo ao longo do caminho.

A Figura 4.5 descreve a concentração dos componentes monitorados ao longo do leito após um intervalo de 24 horas que é o tempo de simulação final exposto neste trabalho. Neste gráfico há um trecho entre os pontos 3 e 6 que ocorre o fenômeno da dessorção do metano frente a outros componentes, mas neste momento é combinado com o termo associado a convecção mássica do balanço. Portanto, além da adsorção a força de arraste do fluido corrobora para um coeficiente angular da curva de concentração em detrimento do espaço positivo. Além deste fenômeno, observa-se que o CO_2 encontra saturação próxima ao quarto ponto de discretização e isso corrobora com a dessorção dos demais componentes.

Figura 4.5. Concentração de metano, etano, isobutano e dióxido de carbono em fase fluída no instante $t=24\text{h}$.



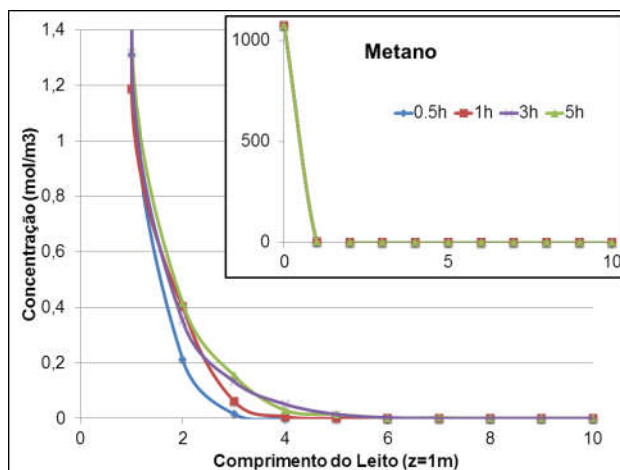
O isobutano começa no terceiro ponto a dar indícios de saturação e isso corrobora para a ideia de que não haverá concentração expressa deste componente próximo a saturação do leito, bem como o gás carbônico.

4.1 COMPORTAMENTO DO METANO AO LONGO DO TEMPO

A fim de uma análise criteriosa sobre o comportamento do metano, as Figuras 4.6 e 4.7 descrevem a concentração deste componente ao longo do leito para os tempos de 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 24 horas.

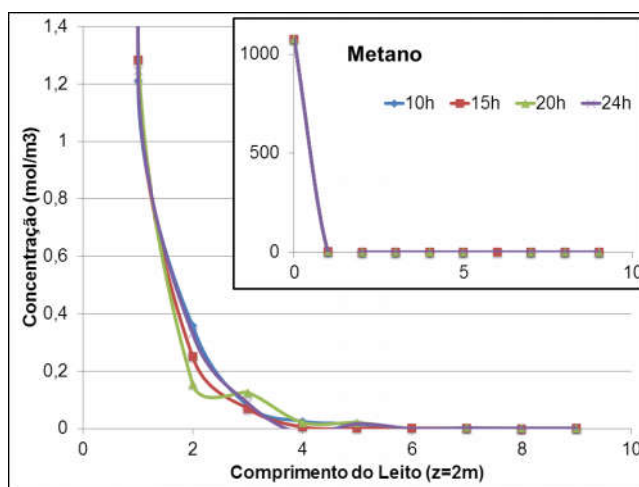
É possível notar que após meia hora de progressão do processo no primeiro ponto de discretização já há uma quantidade de metano que não é adsorvida. A concentração de metano na corrente gasosa é menor em meia hora e cresce a medida que o tempo se processa como era de se esperar.

Figura 4.6. Concentração de Metano ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3 e 5 horas.



A Figura 4.7 denota o avanço de metano na corrente fluida ao longo do leito através do tempo e pode-se perceber que há um pequeno platô formado devido a dessorção deste componente naquele intervalo de ponto conforme comentado na Figura 4.4.

Figura 4.7.Concentração de Metano ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.

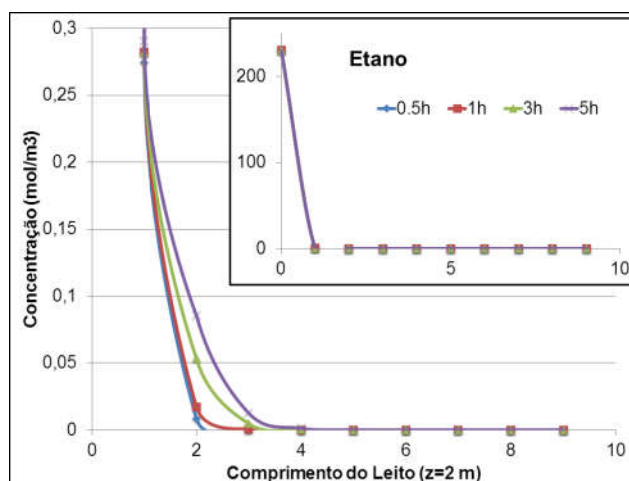


As curvas que correspondem a 15 e 20 horas demonstram valores de concentração menores que 10 horas e isso se deve ao fator do coeficiente de dispersão do leito e do fator convectivo corroborar para o arraste das moléculas dessorvidas.

4.2 COMPORTAMENTO DO ETANO AO LONGO DO TEMPO

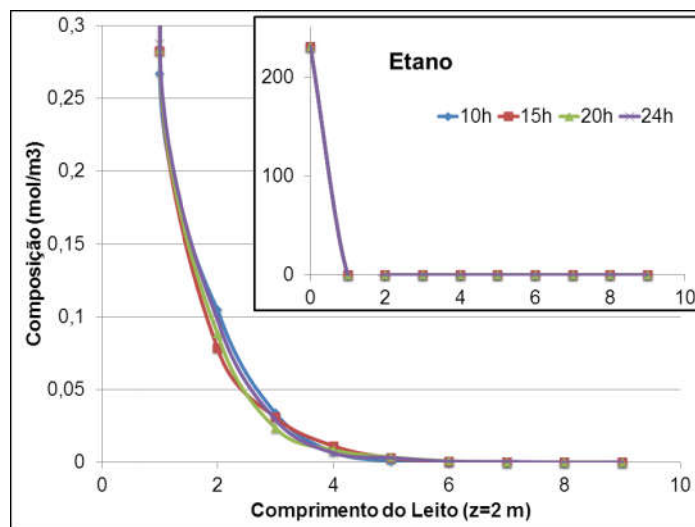
As Figuras 4.8 e 4.9 demonstram a concentração de etano ao longo do leito nos tempos de 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 24 horas de processo.

Figura 4.8. Concentração de etano ao longo do leito nos tempos de 0,5, 1, 3 e 5 horas.



O etano possui uma maior afinidade com o adsorvente em relação ao metano e, por esse motivo, tende a ser mais estável. As curvas de 0.5 e 1 hora estão mais próximas pelo fato dos demais componentes com maior afinidade com a sílica ainda não ter expressa concentração no interior do leito.

Figura 4.9. Concentração de etano ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.



Na Figura 4.9 que retrata a concentração de metano ao longo do leito nos tempos de 10 a 24 horas, percebe-se que as quantidades na fase fluida crescem devido a dessorção deste como também a nova entrada de etano no leito.

Por fatores inerentes ao processo, a curva que demonstra a concentração de etano no tempo de 15 horas tem maior valor no terceiro ponto

da discretização que a curva de 20 horas. Isto se deve não só a dessorção de etano por fator competitivo, mas a dispersão atuar de modo a arrastar junto com a convecção mássica.

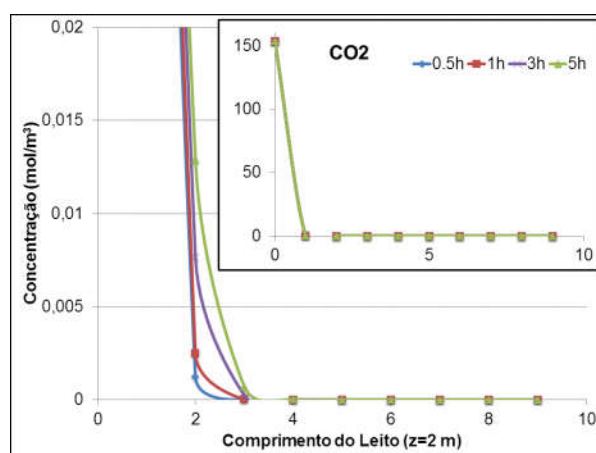
4.3 COMPORTAMENTO DO DIÓXIDO DE CARBONO AO LONGO DO TEMPO

As Figuras 4.10 e 4.11 descrevem a concentração de dióxido de carbono ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 24 horas.

Na figura 4.10 é possível notar que a adsorção de gás carbônico é rápida e isso é sugerido ao fato das curvas de 0.5 e 1 hora terem coeficientes angulares grandes em módulo. Isto sugere que os sítios ativos livres no início do processo que não são preenchidos por componente com mais afinidade é logo ocupado pelo CO_2 .

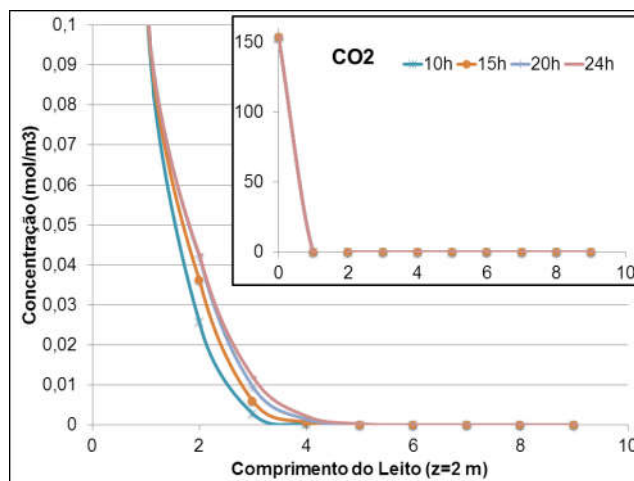
Após o intervalo de 3 horas há uma mudança na taxa de adsorção por comprimento do leito e indica que o CO_2 encontra sítios preenchidos e que outro componente preferível na adsorção ocasiona sua dessorção.

Figura 4.10. Concentração de dióxido de carbono ao longo do leito nos tempos de 0.5, 1, 3 e 5 horas.



A Figura 4.11 demonstra que ao se processar o tempo obtêm-se curvas mais espaçadas entre si e que há saturação dos primeiros pontos de discretização do leito mostrando uma concentração ainda que mínima no ponto 4 da discretização.

Figura 4.11. Concentração de dióxido de carbono ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.



Para tal componente, a dinâmica no leito não é tão rápida devido a questão de não ser tão baixa a sua afinidade com a sílica. Como este composto é interessante que seja separado do metano e etano percebe-se que após sua competitividade com estes lhe fará permanecer adsorvido frente aos hidrocarbonetos de interesse.

4.4 COMPORTAMENTO DO ISOBUTANO AO LONGO DO TEMPO

As Figuras 4.12 e 4.13 descrevem a concentração de isobutano ao longo do leito nos tempos de 0,5, 1, 3, 5, 10, 15, 20 e 24 horas.

Figura 4.12. Concentração de isobutano ao longo do leito nos tempos de 0,5, 1, 3 e 5 horas.

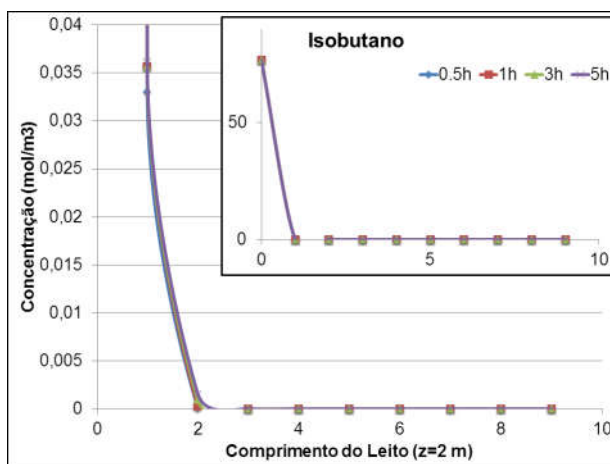
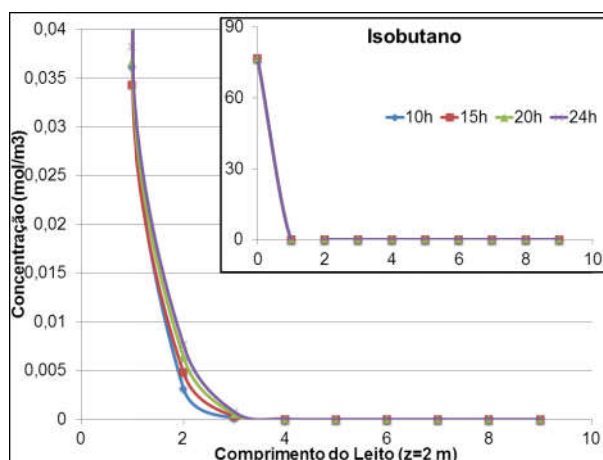


Figura 4.13. Concentração de isobutano ao longo do leito nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.



As curvas que descrevem a concentração de isobutano nos tempos de 0,5, 1, 3 e 5 horas ao longo do leito estão quase que sobrepostas enquanto que é possível observar uma pequena separação entre as curvas nos tempos de 10, 15, 20 e 24 horas.

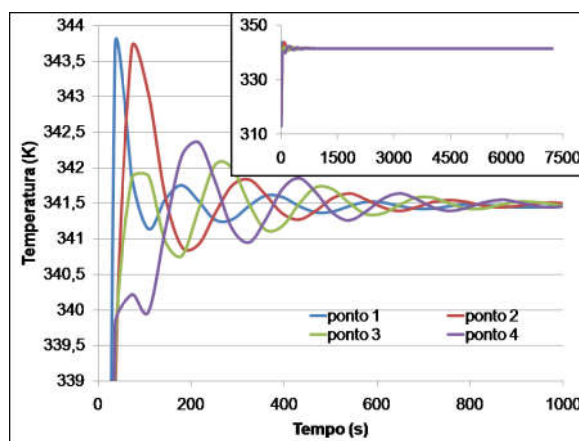
Esse fato diz respeito a adsorção no isobutano ser prioritária frente a outros componentes e sua concentração de entrada no leito ser bem baixa. Dentre todos os componentes monitorados, o isobutano é o menor em quantidade e isso favorece em primeiro momento a adsorção dos demais, porém é o maior em afinidade o que posteriormente favorece a dessorção para sua adsorção no sítio ativo.

4.5 COMPORTAMENTO DA TEMPERATURA AO LONGO DO TEMPO

As Figuras 4.14 e 4.15 descrevem a variação de temperatura através do tempo dado em segundos para os pontos de 1 a 8 ao longo do leito. Não está sendo representado o ponto 9 pela questão de tornar o gráfico mais fácil de observar a variação dos demais pontos.

A Figura 4.14 demonstra a variação de temperatura ao longo do tempo dos primeiros quatro pontos do leito. É possível observar que o primeiro ponto de discretização tem maior variação de temperatura devido à rápida adsorção dos componentes e consequentemente liberação de energia para o meio fluido.

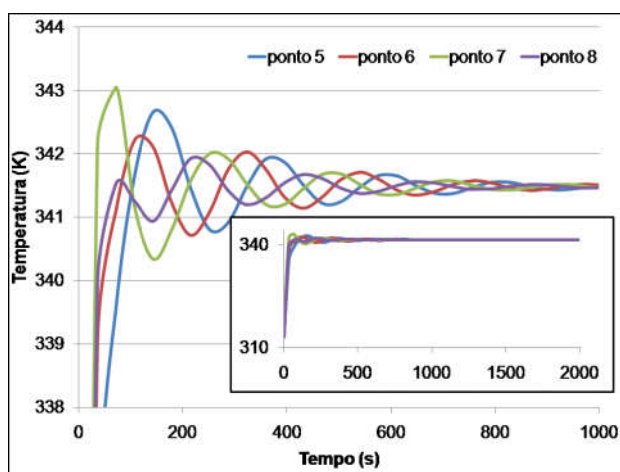
Figura 4.14. Variação da temperatura através dos pontos de 1 a 4 no tempo.



O ponto 2 há também uma variação de temperatura considerável devido a adsorção dos componentes neste ponto. No entanto, há uma variação de tempo entre o primeiro e o segundo ponto o que indica que o fator convectivo é que determina o avanço do gás e também da temperatura em direção ao final do leito.

Para os pontos seguintes, há uma diferença de temperatura ao longo do leito e causa uma força motriz necessária para o fenômeno da condução para uma vez que não há componentes livres para contribuir com a convecção.

Figura 4.15. Variação da temperatura através dos pontos de 5 a 8 no tempo.



A Figura 4.15 demonstra a variação de temperatura através do tempo para os pontos de 5 a 8. Nota-se que a variação de temperatura nos pontos representados por esse gráfico são dados puramente pela dinâmica do leito

devido a transferência de calor por condução. Este fato é apoiado pelo delay da frente de temperatura pela propagação no interior do leito.

5 CONCLUSÕES

O sistema mostrou-se robusto suficiente para prever as curvas de concentração dos componentes monitorados através do tempo e do espaço. Constatou-se que a ordem crescente de adsorção é $q_{\text{metano}} < q_{\text{etano}} < q_{\text{dióxido de carbono}} < q_{\text{isobutano}}$.

Em primeiro momento há adsorção de metano devido a quantidade de sítios livres ao longo do leito e a sua quantidade ser superior em mais que o dobro dos demais componentes juntos. O etano também é adsorvido em primeiro momento devido à quantidade de sítios livres seguido do isobutano e do dióxido de carbono.

O sistema também foi capaz de mostra a dinâmica da temperatura ao longo do leito e é possível notar que nos primeiros momentos no início do leito há um calor liberado devido a adsorção de todos estes componentes ocupando os sítios livres.

Após algum tempo e com a chegada de mais componentes como o isobutano que possui um coeficiente de afinidade maior com a sílica, o metano e etano dão lugar a esse componente bem como o CO₂. Este fenômeno é conhecido como dessorção e, ao contrário da adsorção, consome energia para que aconteça. Portanto, a variação de temperatura no início se dá pelo balanço entre adsorção e dessorção dos componentes através da competitividade entre si.

Para pouco mais da metade restante do leito não há adsorção pelo motivo de não haver em um tempo de 24 horas quantidade suficiente dos compostos para ocupar os sítios livres, sendo necessário um maior tempo para o processo.

Neste tempo de 24 horas não é constatado adsorção para espaço maior que 1,2 metros e com isso pode-se afirmar que a frente de gás que adsorve ainda não chegou a tal ponto. Há variação para a temperatura nesta parte do leito e se da devido unicamente a difusão, pois a diferença de temperatura é força motriz suficiente para tal fenômeno que está previsto no balanço de energia.

Como o metano e etano sempre voltam à fase fluida pelo processo de dessorção devido a interação do dióxido de carbono e isobutano ser maior é possível afirmar que próximo a saturação do leito haverá pouco ou quase

nenhum destes últimos compostos na fase fluída. Logo, a viabilidade de utilizar a técnica de adsorção para separação dos hidrocarbonetos é assegurada pelo método computacional.

A variação de temperatura indica que o sistema foi robusto a prever tal dinâmica e, assim como a dinâmica do metano, tem o comportamento bem rápido. A temperatura é um parâmetro de interesse para este processo devido a influência que exerce sobre o fenômeno, pois o aumento da temperatura desfavorece a adsorção. Este fato é também um dos fatores que explica a dessorção tão rápida de metano no início do leito.

Por fim, pode-se concluir que a adsorção será um bom método de separação dos compostos do gás natural desde que a vazão não seja alta. Este fator corrobora para a viabilidade técnica de utilização deste método no processamento de gás natural proveniente de poços maduros, uma vez que as vazões a serem processadas não são elevadas.

REFERÊNCIAS

AIROLDI, Claudio; FARIAS, Robson Fernandes de. **O uso de sílica gel orgânico funcionalizada como agente sequestrante para metais.** Química Nova, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.

Brauns, B., Gubitoso, E., Marinho, L., & Grandra, R. **Viabilidade técnica e econômica na exploração de petróleo em campos maduros. Uma porta para a indústria nacional.** In: *Congresso nacional de excelência em gestão energia, inovação, tecnologia e complexidade para a gestão sustentável.* 2010. p. 1-19.

Brasil, Ministério de Minas e Energia – Balanço Energético Nacional 2007: Ano Base 2006. Rio de Janeiro EPE; 48p; 2007.

CHOU, Cheng-tung; HUANG, Wen-Chun. **Simulation of a four-bed pressure swing adsorption process for oxygen enrichment.** Industrial & engineering chemistry research, v. 33, n. 5, p. 1250-1258, 1994.

COSTA, José Ricardo da. **Novos agentes sililantes contendo nitrogênio e enxofre como precursores para a síntese de sílica gel e de sílicas mesoporosas modificadas.** 210 f Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CUMINATO, José Alberto; MENEGUETTE, Messias. **Discretização de Equações Diferenciais Parciais: técnicas de diferenças finitas.** Rio de Janeiro: SBM, 2013.

DE OLIVEIRA, VaeudoValdimiro. **Novos adsorventes derivados de sílica gel.** Química Nova, v. 31, n. 144, 2008.

DO, Duong D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** World Scientific, 1998.

DUNNE, J. A.; MARIWALA, M. Rao; SICAR S.; GORTE, R. J.; MYERS A. L. **Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and SF₆ on silicalite.** Langmuir, v.12, p.5888-5895, 1996.

JASRA, R. V., CHOUDARY, N.V., BHAT, S.G.T. **Separation of gases by pressure swing adsorption.** Separation Science and Technology, v.26, n.7, p.885-930, 1991.

LAMBIASE, Regina Célia Palácio; **Produção em campos marginais de petróleo no Brasil - Benefícios Socioeconômicos e Desafios da Atividade.** Revista Economia & Tecnologia (RET), v.9, n.2, p.65-76, 2013.

MHASKAR, Pramathesh R.; MOHARIR, Arun S. **Multicomponent adsorptive separation: use of lumping in PSA process simulation.** Adsorption, v. 17, p701-721, 2011.

MONIÉ, Frédéric; Petróleo, industrialização e organização do espaço regional. In: Piquet, Rosélia (Org). Petróleo, royalties e região. Rio de Janeiro: Garamond. p257-286. (2003)

NEVES, Celia de Figueiredo Cordeiro. **Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo.** 194 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

NOTARO, F., ACKLEY, M.W., SMOLAREK, J. **Recover industrial gases via adsorption.** Chem. Eng., v.106, n.4, p.104-108, 1999.

RUTHVEN, Douglas Morris; FAROOQ, Shamsuzzaman; KNAEBEL, Kent S. **Pressure swing adsorption.** New York: VCH publishers, 1994.

RUTHVEN, Douglas Morris; **Principles of Adsorption and Adsorption Processes,** John Wiley & Sons, New York: 1983, p. 433.

SOARES, Marcelo Fabio Gomes. **Regulação, dinâmica, riscos e oportunidades das operações de exploração e produção de campos maduros com acumulação marginais: o caso Bahia.** Dissertação (Mestrado Profissional em Administração). Universidade Federal da Bahia, Salvador 2010.

SOUZA, Leonardo Pacheco. **Estudo sobre tomada de decisão em projetos de rejuvenescimento de campos petrolíferos maduros.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

YANG, Ralph T. **Gas separation by adsorption processes.** Butterworth-Heinemann, 2013.