



## 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

### **SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.**

R. R. Lavich, E. L. Cerutti, H. T. Barbosa, A. A. Ulson de Souza, S. M. A. Guelli U. de Souza

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina. Campus Universitário, Caixa Postal 476 – CEP: 88.040-900 – Florianópolis – SC – Brasil  
Telefone: (0-xx-48)331-9448 – Fax: (0-xx-48)331-9687 – E-mail: [selene@enq.ufsc.br](mailto:selene@enq.ufsc.br)

**Resumo** – O processo de adsorção se encontra presente em várias etapas da cadeia de produção da indústria do petróleo e gás, sendo utilizado tanto para processos de separação, como na purificação das correntes de hidrocarbonetos obtidas por refinarias e indústrias petroquímicas. Com o auxílio de softwares que solucionem os modelos numéricos, que representam os fenômenos de transferência e equilíbrio envolvidos em uma coluna de adsorção, é possível obter uma fiel reprodução do processo, obtendo assim informações que orientam a obtenção das condições ótimas de operação. Este trabalho visa, a partir de modelos teórico-computacionais, desenvolvidos no ambiente computacional do software CFX-5.5 da AEA Technology, simular o fenômeno de adsorção em uma coluna de leito fixo, considerando que esta seja utilizada na remoção de contaminantes da indústria de petróleo e gás, e obter as melhores condições operacionais do processo. Os resultados gerados através da simulação da coluna de adsorção estão representados sob a forma de curvas de “breakthrough” e perfil tridimensional dos campos de velocidade e concentração no interior da coluna, para diferentes temperaturas, sendo comparados com dados obtidos na literatura.

Palavras-Chave: adsorção; petróleo e gás; simulação; CFX.

**Abstract** – The adsorption process is applied to some stages of the production in petroleum and gas industry, being used in separation processes and in the hydrocarbons purification in refineries and petrochemical industries. By using softwares to solve the numerical models, that represent the transfer phenomena and equilibrium, it is possible to obtain the behavior of adsorption column and to determine the optimum conditions of operation. This work is developed using the computational software CFX-5.5 of the AEA Technology, to simulate the adsorption phenomenon in a column of fixed bed, considering that this is used in the removal of undesired compounds of the petroleum and gas industry. These results are used to determine the operational conditions that maximize the efficiency of process. The results are presented under the form of breakthrough curves and three-dimensional profile of the velocity and concentration inside of the column, for different temperatures, being compared to data from literature.

Keywords: adsorption; oil and gas; simulation; CFX.

## 1. Introdução

Em diversas etapas da produção de derivados de petróleo, colunas de adsorção são amplamente utilizadas, sendo as principais aplicações, na indústria do petróleo, a separação de parafinas, olefinas, xilenos e n-parafinas de seus isômeros, e processos de purificação, como na secagem e remoção de mercaptanas do gás natural, secagem de gases de craqueamento e remoção de enxofre do GLP.

Este trabalho visa obter modelos teórico-computacionais que reproduzam o fenômeno de transferência de massa a fim de obter dados que possam ser utilizados na determinação das melhores condições operacionais do processo. A simulação da coluna de leito fixo é efetuada considerando que esta seja utilizada na remoção de contaminantes da indústria de petróleo e gás. O processo de transferência de massa é resolvido no ambiente computacional do software CFX-5.5 da AEA Technology, que é composto por um pacote computacional capaz de elaborar o domínio físico do problema, assim como discretizá-lo gerando malhas computacionais que servem de base para a aplicação do Método dos Volumes Finitos, visando à obtenção dos resultados a partir das condições de contorno declaradas. Os resultados são expressos na forma de tabelas, gráficos e representação tridimensional do campo vetorial e escalar para as diferentes condições operacionais.

## 2. Modelagem Matemática

A modelagem utilizada para o sistema sólido-fluido vertical está baseada em equações de conservação da massa e espécie química, para o fluido e para as partículas sólidas, e permite obter os perfis longitudinais de concentração e velocidade ao longo da coluna. As hipóteses assumidas são: gás ideal; a pressão total é constante durante o processo; o fluxo mássico é descrito por um modelo de dispersão axial; equilíbrio instantâneo; a isoterma de equilíbrio de adsorção é descrita por Nitta et al. (1984); a temperatura é constante e uniforme ao longo da coluna.

- Equação da Conservação da Massa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_\alpha \rho_\alpha) + \nabla \cdot (r_\alpha \rho_\alpha U_\alpha) + \frac{\partial}{\partial t}(r_\beta \rho_\beta Y_{A\beta}) = 0 \quad (1)$$

- Equação da Conservação da Quantidade de Movimento – Fase Gasosa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_\alpha \rho_\alpha U_\alpha) + \nabla \cdot (r_\alpha (\rho_\alpha U_\alpha \otimes U_\alpha)) = -r_\alpha \nabla p_\alpha + \nabla \cdot (r_\alpha \mu_\alpha (\nabla U_\alpha + (\nabla U_\alpha)^T)) \quad (2)$$

onde  $r_\alpha$  é a porosidade do leito,  $r_\beta$  a fração volumétrica da fase sólida,  $\rho_\alpha$  é a concentração mássica total da fase gasosa,  $U_\alpha$  é o vetor da velocidade intersticial,  $t$  é o tempo,  $p_\alpha$  é a pressão total e  $\mu_\alpha$  é a viscosidade absoluta do gás.

- Equação da Conservação da Espécie Química “A” - Fase Gasosa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_\alpha \rho_\alpha Y_{A\alpha}) + \nabla \cdot (r_\alpha (\rho_\alpha U_\alpha Y_{A\alpha} - \Gamma_{A\alpha} (\nabla Y_{A\alpha}))) = -\frac{\partial}{\partial t}(r_\beta \rho_\beta Y_{A\beta}) \quad (3)$$

onde  $\Gamma_{A\alpha}$  é o coeficiente de difusão, calculado como  $\Gamma_{A\alpha} = \rho_\alpha D_{A\alpha}$ , sendo  $D_{A\alpha}$  a difusividade mássica da espécie química A na fase gasosa,  $Y_{A\alpha}$  é a fração mássica da espécie química A na fase gasosa,  $Y_{A\beta}$  é a fração mássica média da espécie química A no adsorvente e  $\rho_\beta$  é a massa específica do adsorvente sólido.

- Equação da Conservação da Espécie Química A - Fase Sólida:

Considerando que o acúmulo de massa na fase gasosa dentro dos poros do adsorvente é desprezível quando comparado ao na fase sólida, a Equação 4 é válida para um sistema controlado por difusão no macroporo (Morbidelli et al., 1982).

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_\beta \rho_\beta Y_{A\beta}) = A_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}^{(A)} \rho_\alpha (Y_{A\alpha} - \langle Y_{A\alpha} \rangle) \quad (4)$$

onde  $\langle Y_{A\alpha} \rangle$  é a fração mássica da espécie química A no macroporo,  $A_{\alpha\beta}$  é a área específica da partícula, calculada por:

$$A_{\alpha\beta} = \frac{6 r_\beta}{d_\beta} \quad (5)$$

e  $K_{\alpha\beta}$  é o coeficiente de transferência de massa definido por:

$$\frac{1}{K_{\alpha\beta}} = \frac{1}{K_\alpha} + \frac{1}{\varepsilon_p K_\beta} \quad (6)$$

Na Equação 6,  $K_\alpha$  é o coeficiente de transferência de massa externo ao filme,  $K_\beta$  é o coeficiente de transferência de massa interna (Glueckauf, 1955), e  $\varepsilon_p$  é a porosidade intraparticular.

- Isoterma de Equilíbrio de Adsorção:

A isoterma de equilíbrio de adsorção descrita por Nitta et al. (1984) é mostrada na Equação 7:

$$\langle Y_{A\alpha} \rangle P_{\beta} = \frac{1}{K_{ads}} \frac{\theta_{A\beta}}{(1 - \theta_{A\beta})^n} \quad (7)$$

onde  $n$  é o coeficiente da isoterma,  $\theta_{A\beta}$  é a concentração mássica adimensional da espécie química  $A$  no adsorvente obtida pela Equação 8:

$$\theta_{A\beta} = \frac{Y_{A\beta}}{Y_{A\beta}^{max}} \quad (8)$$

e  $Y_{A\beta}^{max}$  é a fração mássica de saturação da espécie química  $A$  no adsorvente,  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio da isoterma de adsorção, calculada pela Equação 9, onde  $(-\Delta H_{ads})$  é o calor de adsorção,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T_{\beta}$  é a temperatura do sólido.

$$K_{ads} = k_0 \cdot \exp\left(\frac{(-\Delta H_{ads})}{RT_{\beta}}\right) \quad (9)$$

### 2.1. Condições de Contorno

Para as equações diferenciais que descrevem o modelo, foram associadas as seguintes condições iniciais e de contorno: Velocidade do gás na entrada da coluna ( $Z = 0$ ) corresponde a  $2,52 \cdot 10^{-3}$  m/s; Velocidade do gás na saída ( $Z=0,2$  m) da coluna é igual a da entrada; fração mássica de n-pentano na fase gasosa, na entrada da coluna, corresponde a 0,4; Fração mássica de n-pentano na fase sólida na entrada da coluna é obtida a partir da isoterma de adsorção. Na saída da coluna é prescrita a condição de saída (derivada nula) para a fração mássica de soluto em ambas as fases. No início da operação a fração mássica de soluto é nula para ambas as fases.

## 3. Metodologia Numérica

Para a solução das equações governantes relativas à coluna de adsorção de leito fixo, é utilizado o software CFX, com o qual as equações diferenciais governantes do problema são discretizadas e solucionadas utilizando o método de volumes finitos. Para isto, o domínio de cálculo foi dividido em volumes de controle sobre os quais as equações de conservação são integradas, gerando um conjunto de equações algébricas que são resolvidas para a obtenção do perfil de concentração no interior da coluna. A malha gerada é composta de um total de 18.708 volumes de controle, como mostrado na Figura 1.

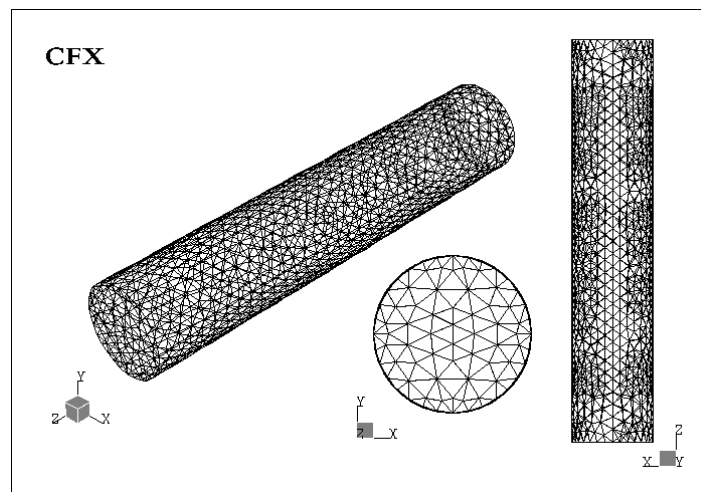


Figura 1 - Configuração da malha gerada.

## 4. Caso de Estudo

A coluna de adsorção de leito fixo estudada neste trabalho é utilizada na separação do hidrocarboneto n-pentano a partir de uma mistura gasosa contendo n-pentano, iso-pentano e nitrogênio em frações molares correspondentes a 0,19; 0,33 e 0,48, respectivamente. É admitido ainda que todo o sistema opera à temperatura constante. Na Figura 2 é ilustrada a coluna de adsorção de leito fixo estudada neste trabalho. Na Tabela 1 são apresentadas as características da coluna de adsorção e as propriedades do fluido e do sólido adsorvente. A isoterma de equilíbrio de adsorção utilizada no modelo é descrita por Nitta et al. (1984), e seus parâmetros encontram-se na Tabela 1, onde  $\Delta H_{ads}$  é o calor de adsorção,  $n$  é o coeficiente da isoterma,  $Y_{A\beta}^{max}$  é a fração mássica de saturação no adsorvente.

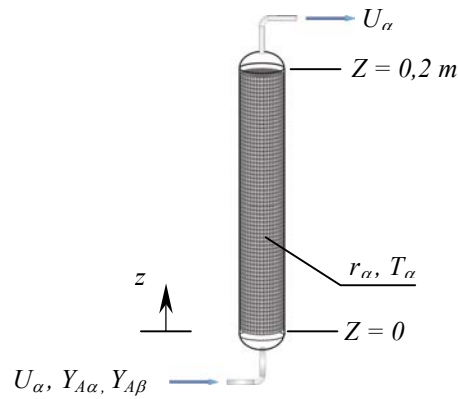


Figura 2 – Esquema da coluna de adsorção de leito fixo.

Tabela 1 – Parâmetros e características do caso de estudo.

CARACTERÍSTICAS DA COLUNA	
Comprimento	$2 \cdot 10^{-1}$ m
Diâmetro	$4 \cdot 10^{-2}$ m
Porosidade	0,32
PROPRIEDADES DO FLUIDO (Gás)	
Composição (% molar)	0,19 n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , 0,33 iso-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , 0,48 N <sub>2</sub>
Massa específica	$704,907 \cdot 10^{-3}$ Kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade	$2,39 \cdot 10^{-7}$ Kg/ms
PROPRIEDADES DO ADSORVENTE	
Diâmetro	$2,5 \cdot 10^{-3}$ m
Massa específica	1130 Kg/m <sup>3</sup>
Área específica	2500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Porosidade	0,35
PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO (n-PENTANO)	
- ΔH <sub>ads</sub> , Kcal/mol	13,2
n	5,0
Y <sub>AB</sub> <sup>max</sup> , g/100g	13,0
K <sub>0</sub> , atm <sup>-1</sup>	$2,04 \times 10^{-5}$

## 5. Resultados e Discussões

Através da simulação numérica da coluna de adsorção em leito fixo, por intermédio do software CFX-5.5, operando conforme as condições apresentadas nas Tabela 1, juntamente com as condições de contorno anteriormente declaradas, foram obtidos os perfis de velocidade e de concentração do n-pentano na fase fluida, ilustrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

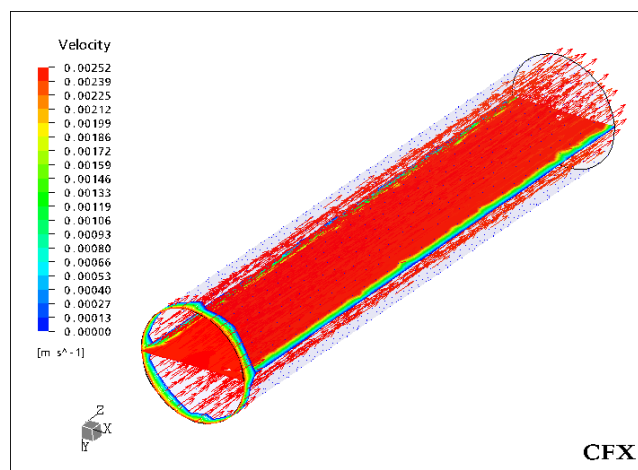


Figura 3 - Perfil de velocidade no interior da coluna

Analisando o comportamento do escoamento do fluido no interior da coluna ilustrado na Figura 3, verifica-se que o perfil velocidade, após estar completamente desenvolvido, corresponde a um perfil radial parabólico, exercendo uma pronunciada influência sobre o perfil de concentração mostrado na Figura 4.

É apresentado na Figura 4 o avanço da frente de adsorção nas temperaturas de 548 e 498K, respectivamente, mostrando os perfis de concentração do n-pentano na fase fluida para os tempos de 0, 10, 20, 30 e 40 minutos, desprezando-se o fenômeno de difusão nos sólidos.

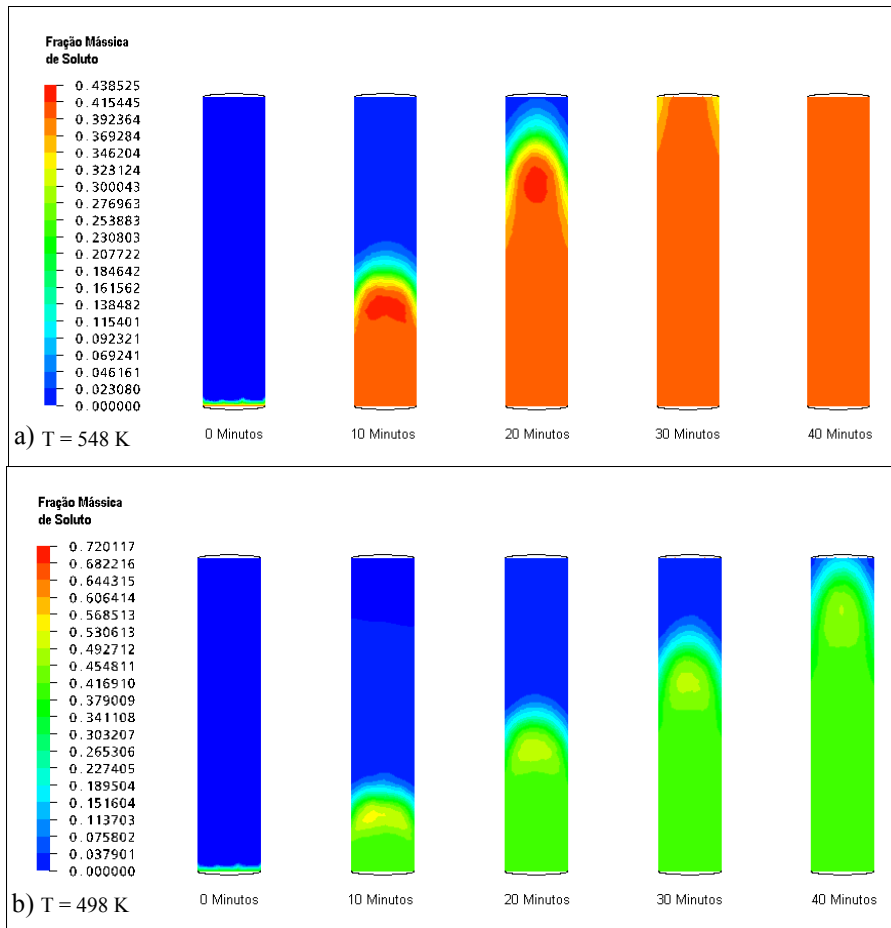


Figura 4 - Avanço da frente de adsorção - Perfis de concentração do n-pentano na fase fluida a 548K (a) e 498 K (b), respectivamente.

Analisando-se os perfis de concentração mostrados pela Figura 4, constata-se inicialmente que o aumento da temperatura age de forma desfavorável no processo adsorptivo, ou seja, a capacidade do sólido em adsorver uma determinada quantidade de soluto se mostrou sensivelmente reduzida ao operar a coluna à temperatura mais elevada. Em consequência da diminuição do grau máximo de saturação do adsorvente, o tempo para saturação completa da coluna também diminui consideravelmente, confirmando-se assim que a temperatura possui uma influência decisiva na adsorção física.

Na Figura 5 são ilustradas as curvas de "breakthrough" obtidas para temperaturas de 548, 498 e 448 K, com suas respectivas isotermas de adsorção, desprezando-se os efeitos da difusão no sólido. Os resultados são comparados com os dados experimentais obtidos por Silva e Rodrigues (1997).

Verifica-se, a partir das curvas de "breakthrough" obtidas experimentalmente, mostradas na Figura 5, que a saturação da coluna, nas condições de temperatura de 548, 498 e 448 K, ocorre em torno de 27, 45 e 62 minutos, respectivamente. Este tempo corresponde ao tempo máximo que a coluna pode operar continuamente sem a interrupção para a troca ou regeneração do sólido adsorvente. A partir da solução numérica das equações governantes, é possível prever que a saturação da coluna ocorre em torno de 25, 42 e 70 minutos, para temperaturas de 548, 498 e 448K, respectivamente. O erro máximo obtido numericamente neste trabalho no tempo de saturação da coluna, comparativamente aos dados experimentais, é de 13%.

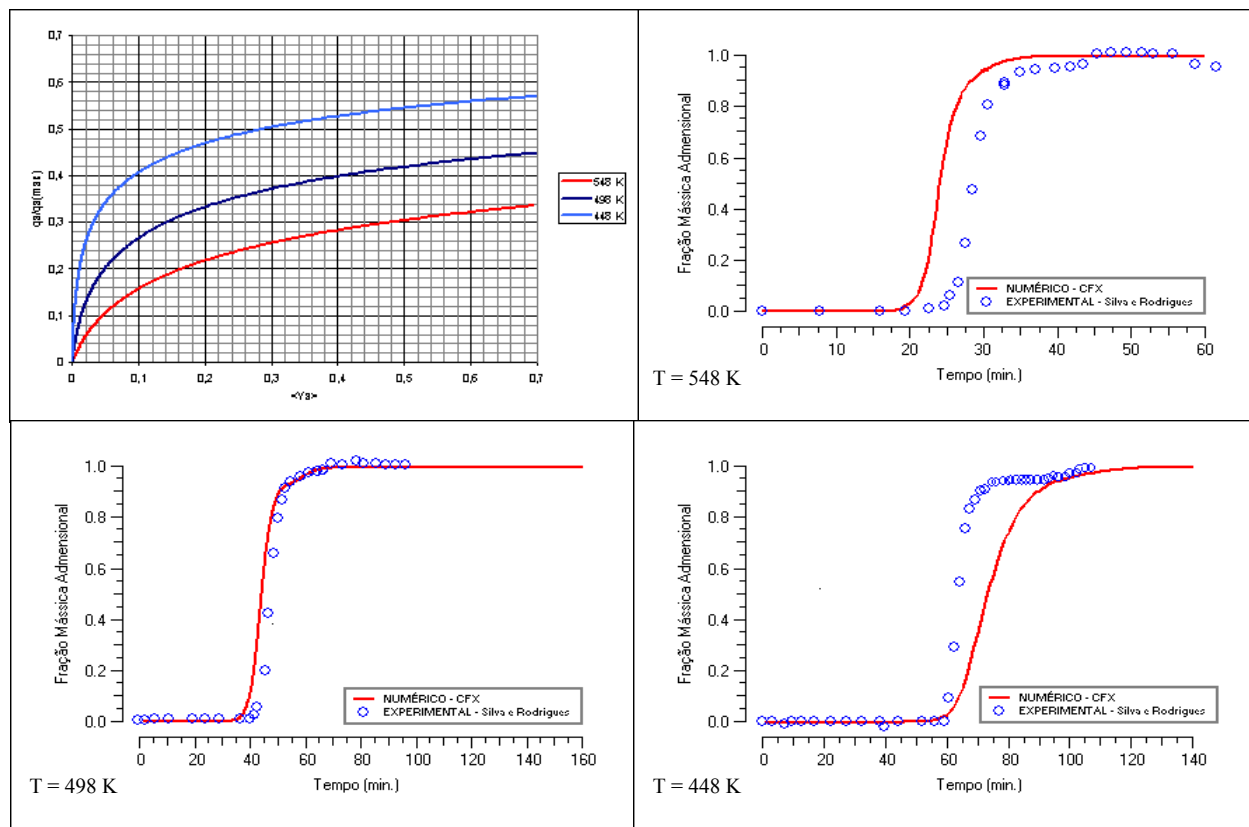


Figura 5 - Isothermas de adsorção do n-pentano em zeólita 5A para as temperaturas de 548, 498 e 448K e as respectivas curvas de “breakthrough” obtidas neste trabalho e os resultados experimentais de Silva e Rodrigues (1997)

## 6. Conclusão

Com a simulação numérica, pode-se por intermédio de softwares, que solucionem os modelos numéricos, prever o comportamento do processo de adsorção, para diferentes temperaturas, podendo ser obtida uma fiel descrição do processo, que em condições experimentais poderiam ser inviáveis, considerando-se os custos envolvidos.

Comparando-se os resultados experimentais obtidos por Silva e Rodrigues (1997), com os resultados deste trabalho, verifica-se que o modelo teórico-computacional, resolvido através do software CFX, prediz com a boa precisão do processo de transferência de massa no interior da coluna, obtendo um erro máximo de 13 % na determinação do tempo de saturação da coluna, para todos os casos estudados.

## 7. Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural – PRH 09 – ANP/MME/MCT.

## 8. Referências

- AEA TECHNOLOGY – ENG. SOFTWARE. Help CFX – 5 : Solver and Solver Manager. United Kingdom, 2001.
- CAVALCANTE, JR. C. L., Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processo em Escala Industrial, Tese submetida a concurso público para professor – UFC: Fortaleza-CE, 1998.
- MORBIDELLI, M., G.; STORTI, S.; CARRÁ, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 1986.
- NITTA, T., SHIGETOMI, T., KURO-OKA, M., KATAYAMA, T., An Adsorption Isotherm of Multi-site Occupancy Model for Homogeneous Surface, *J. Chem. Eng. Jpn.* 17, p. 39-45, 1984.
- RUTHVEN, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley, New York, 1984.
- SILVA J. A. C., RODRIGUES A. E., Fixed-Bed Adsorption of n-Pentane/Isopentane Mixtures in Pellets of 5A Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, p. 3769-3777, 1997.
- SILVEIRA, S. V., Remoção de Poluentes Gasosos por Adsorção - Tratamento Numérico, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2001.