

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



Remoção Multicomponente dos Compostos BTX presentes no Efluente Petroquímico – Tratamento Numérico

Adriana D. da Luz, Josiane M. M. de Mello, Antônio Augusto Ulson de Souza, Adriano da Silva e Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) e Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABSIN), Florianópolis, SC, Brasil, 88040-900, telefone 3721-9448 Ramal 236 ou 207. adri_enq@hotmail.com, selene@enq.ufsc.br.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

REMOÇÃO MULTICOMPONENTE DOS COMPOSTOS BTX PRESENTES NO EFLUENTE PETROQUÍMICO – TRATAMENTO NUMÉRICO

Abstract

The adsorption processes have been very effective in removing organic contaminants in liquid, such as benzene, toluene and the xylene (BTX). This work presents a phenomenological model that describes the process of BTX removal by adsorption on a column of fixed bed, using activated carbon as adsorbent. The model considers the mass transfer resistances internal and external to the adsorbent particle. The equations are discretized using the Finite Volumes Method. Through the developed computational algorithm, it is performed an analysis of parametric sensitivity of the operating conditions for the adsorption. The kinetic parameters and thermodynamic equilibrium were also investigated for mono and multicomponent BTX compounds, where the competition for active site of adsorption was also studied. The simulations showed that the o-xylene is the contaminant most competitive for the active site of adsorption. The results obtained by simulation showed good correlation compared with experimental data in the literature.

Keywords: BTX, Multicomponent Adsorption, Mathematical Modeling, Finite Volumes Method.

Introdução

Muitos compostos orgânicos tóxicos estão presentes nos efluentes das indústrias petroquímicas, especialmente hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de difícil remoção. Em especial os compostos: benzeno, tolueno e xileno, conhecidos por BTX apresentam um potencial de contaminação maior pelo fato de serem os compostos mais hidrossolúveis do petróleo (JOHNSON *et al.*, 2003). A portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos presentes em água potável: 5µg/L no caso do benzeno, 170µg/L para o tolueno e 300µg/L para o xileno (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

O benzeno, mesmo correspondendo a apenas 2% do petróleo, é considerado o mais tóxico, fato este que está relacionado diretamente ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. Considerando estes aspectos, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com um bom desempenho na remoção dos compostos tóxicos como os BTXs (MELLO *et al.*, 2006). Os processos de separação por adsorção vêm apresentando um crescimento considerável, nos últimos anos, especialmente visando à purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos (SILVA *et al.*, 2005).

Normalmente as pesquisas para remoção de compostos orgânicos voláteis têm sido focadas para componentes isolados, e não para a mistura entre eles. Entretanto, muitos problemas na adsorção, que aparecem na prática da engenharia, envolvem misturas de compostos (KOUYOUMDJIEV, 1992). Medições experimentais de equilíbrio de adsorção multicomponente são complexas para se analisar, especialmente quando o número de componentes ultrapassa dois e quando se tem a influência da dissociação, força iônica, e temperatura.

Neste trabalho os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram obtidos experimentalmente em reatores batelada, de acordo com LUZ (2009), para os compostos BTX mono e

multicomponente, onde a competitividade por sítio ativo de adsorção também foi investigada. É apresentado um modelo fenomenológico que descreve o processo de remoção dos compostos BTX por processo de adsorção em uma coluna de leito fixo, utilizando-se carvão ativado como adsorvente. O método de Volumes Finitos é utilizado na discretização das equações e um algoritmo computacional é implementado em linguagem FORTRAN. Os resultados numéricos obtidos através da simulação apresentaram boa correlação quando comparados com dados experimentais encontrados na literatura, demonstrando que o código computacional desenvolvido, juntamente com a modelagem matemática, representa uma ferramenta importante para o dimensionamento de colunas adsorptivas aplicadas na remoção de contaminantes tóxicos presentes em efluentes industriais.

Modelagem Matemática

Este trabalho está baseado no modelo matemático descrito por Chatzopoulos e Varma (1995), que descreve o processo de remoção dos compostos BTX por processo de adsorção em uma coluna de leito fixo, utilizando carvão ativado como adsorvente. O modelo matemático é um modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente. A modelagem matemática deste processo envolve as equações de conservação da espécie química para a fase líquida e sólida, e suas condições iniciais e de contorno, para descrever a variação da concentração do soluto no interior da coluna e da partícula em função do tempo e da posição.

Neste caso, a concentração na fase líquida do soluto, C , varia com a posição axial, z , e com o tempo, t , enquanto que a concentração na fase sólida, q , é função apenas da posição radial, r , dentro da partícula. Assumindo um processo isotérmico, devido à elevada capacidade calorífica da água, partículas de adsorvente esféricas e rápida cinética de adsorção intrínseca, o balanço de massa do soluto na fase sólida é dado por:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \exp[k(q/q_{sat})] \frac{\partial q}{\partial r} \right\} \quad (1)$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno para a partícula:

$$CI: \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq z \leq L, \quad q = 0; \quad (1a)$$

$$CC1: \quad t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (1b)$$

$$CC2: \quad t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad Do \rho_s \exp \left[k \left(\frac{q}{q_{sat}} \right) \right] \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_s) \quad (1c)$$

onde ρ_s é a densidade aparente do sólido, k_f é o coeficiente de transferência de massa externa e C_s é a concentração de soluto na fase líquida na interface sólido-líquido.

Na ausência da dispersão axial do soluto no leito, o balanço de massa na fase fluida, juntamente com as condições iniciais e de contorno, é expresso pelas Equações (2), (2a) e (2b), respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon_L)}{R \varepsilon_L} k_f (C - C_s) \quad (2)$$

$$CI: \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C = 0; \quad (2a)$$

$$CCI: \quad t > 0 \quad z = 0, \quad C = C_{in}(t); \quad (2b)$$

sendo que v_s é a velocidade superficial do líquido no leito, ε_L é a porosidade do leito e R é o raio da partícula adsorvente.

A concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida na interface sólido-líquido pode ser relacionada através de uma isoterma de equilíbrio. A isoterma utilizada foi a isoterma de Langmuir, Equação (3), a qual apresentou um melhor ajuste aos dados monocomponentes. .

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

onde q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e (mg/L) é a concentração na fase líquida no equilíbrio, $q_{\max}$ (mg/g) e b (L/g) são os parâmetros de Langmuir. A variável $q_{\max}$ representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b é o parâmetro de afinidade da monocamada.

Para os ensaios multicomponentes, os dados foram ajustados através de equações polinomiais para descrever a isoterma de adsorção dos compostos BTX em sistema de carvão ativado, na temperatura de 23°C. O método de Volumes Finitos (MALISKA, 1995) é utilizado para discretizar as equações de conservação. Sua escolha deve-se ao fato de o mesmo garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto ao nível elementar como global. É utilizada a formulação explícita, e a malha estruturada unidimensional para armazenar os pontos discretos. Na malha computacional, é utilizado o arranjo co-localizado das variáveis, onde todas as variáveis são armazenadas no centro dos volumes de controle. Para a avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle são utilizadas as funções de interpolações *upwind* (UDS) ao longo da coluna e Diferenças Centrais (CDS) na partícula.

Validação e Resultados

O algoritmo numérico desenvolvido é utilizado para simular o processo de adsorção dos compostos BTX, em uma coluna de adsorção de leito fixo empacotada com carvão ativado. Tal simulação se dá através da solução numérica do modelo proposto anteriormente, utilizando o Método de Volumes Finitos, com formulação UDS e CDS.

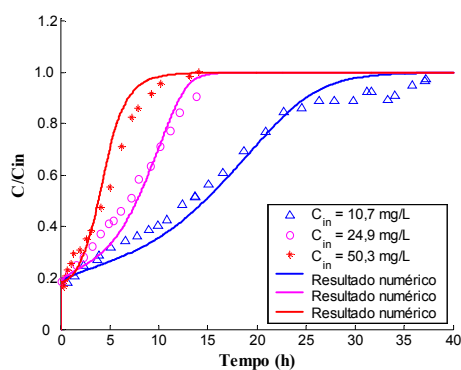
Com o objetivo de validar o modelo matemático proposto e a metodologia numérica desenvolvida, são resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção do tolueno, utilizando uma coluna de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com três diferentes situações estudadas experimentalmente por Chatzopoulos e Varma (1995). A coluna utilizada para obter os dados experimentais possui comprimento de 7,5 cm e diâmetro interno de 2,54 cm, preenchida com carvão ativado. Uma descrição mais detalhada do experimento pode ser encontrada em Chatzopoulos e Varma (1995). Os parâmetros de entrada do modelo, utilizados nos três casos em estudo, para determinar os perfis de concentração do tolueno, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para obtenção dos perfis de concentração do tolueno (Chatzopoulos e Varma, 1995).

Parâmetro	Caso 1	Caso 2	Caso 3
C_{in} [mg/L]	10,70	24,90	50,30
ε_L	0,423	0,423	0,423
k	5,086	5,086	5,086
D_o [m^2/s]	$3,59 \times 10^{-9}$	$3,59 \times 10^{-9}$	$3,59 \times 10^{-9}$
q_{sat} [mg/g]	241,93	241,93	241,93
ρ_s [g/L]	600	600	600
W [g]	15	15	15
d_p [mm]	1,295	1,295	1,295
D_c [cm]	2,54	2,54	2,54
K_f [cm/s]	$10,1 \times 10^{-3}$	$10,1 \times 10^{-3}$	$10,1 \times 10^{-3}$
Q [mL/min]	345	345	345
T [°C]	25	25	25
L [cm]	7,5	7,5	7,5
α_1 [(mg/g)(mg/L) $^{-\beta_1}$]	120,03	120,03	120,03
α_2 [(mg/L) $^{-\beta_2}$]	0,306	0,306	0,306
β_1	0,5675	0,5675	0,5675
β_2	0,5955	0,5955	0,5955

A solução numérica é obtida neste trabalho utilizando uma malha de 30 volumes de controle na direção axial, z, e 20 volumes de controle na posição radial, r, pois a solução obtida com tal malha está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

A Figura 1 apresenta os resultados da curva de ruptura do tolueno obtida experimentalmente por Chatzopoulos e Varma (1995) e pela simulação numérica neste trabalho, utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 1.

**Figura 1** - Curva de ruptura do tolueno.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 1, é possível observar que os resultados obtidos no presente trabalho apresentam uma boa concordância com os valores experimentais obtidos por Chatzopoulos e Varma (1995), corroborando o modelo matemático proposto e a metodologia numérica empregada, demonstrando que estes representam com boa precisão o real processo de adsorção, permitindo que outras situações sejam simuladas.

Simulação Mono e Multicomponente dos Compostos BTX em Coluna de Leito Fixo

A Figura 2 apresenta as curvas de ruptura dos compostos BTX monocomponentes, para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e uma vazão de alimentação de 345 mL/min. As condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura dos compostos BTX foram obtidos do trabalho de Luz (2009).

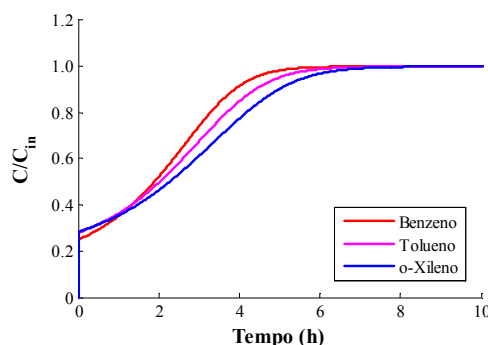


Figura 2 - Curvas de ruptura dos compostos BTX para uma concentração de alimentação $C_{in} = 50$ mg/L e vazão de alimentação $Q = 345$ mL/min.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 2, verifica-se que a ordem de adsorção dos compostos é confirmada para o-xileno > tolueno > benzeno. Para as mesmas condições experimentais empregadas na adsorção dos compostos BTX, verifica-se que a saturação da coluna acontece antes para o tolueno, em torno de 5,8 horas ($\cong 350$ min) seguida pelo benzeno de 6,6 horas ($\cong 400$ min) e do o-xileno em torno de 8 horas ($\cong 480$ min).

As Figuras 3 (a)-(c) representam as curvas de ruptura do benzeno, tolueno e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L de cada contaminante e vazão de alimentação de 345 mL/min e as curvas de ruptura dos compostos BTX puros, nas mesmas condições estudadas, utilizando-se os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos por Luz (2009). Os dados de equilíbrio foram ajustados por uma equação polinomial, pois as equações propostas na literatura para o ajuste dos dados multicomponentes não apresentaram bons coeficientes de correlação.

Os polinômios de ajuste dos dados experimentais para os ensaios tricomponentes são: $q_{eB} = 0,0135C_{eB}^2 - 0,1425C_{eB} + 2,956$ para o benzeno; $q_{eT} = 0,0102C_{eT}^2 - 0,1084C_{eT} + 1,6467$ para o tolueno e $q_{eX} = 0,0056C_{eX}^2 + 0,0282C_{eX} + 0,5777$ para o o-xileno, apresentando coeficientes de correlação de $R_B^2 = 0,9277$, $R_T^2 = 0,9661$ e $R_X^2 = 0,9919$, respectivamente. Os outros parâmetros necessários para a simulação foram tomados como base o caso 3 da Tabela 1.

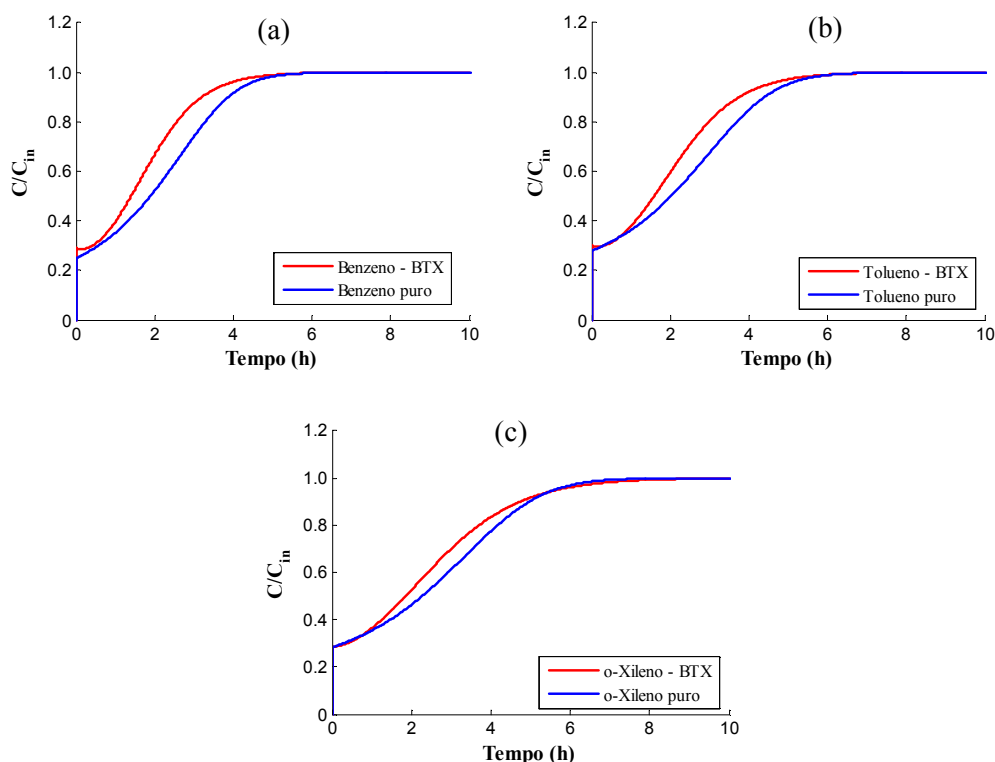


Figura 3 - Curvas de ruptura (a) benzeno puro e benzeno na mistura BTX, (b) tolueno puro e tolueno na mistura BTX, e (c) o-xileno puro e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.

Através da Figura 3, dos dados de adsorção multicomponentes, pode-se verificar que o tempo de saturação da coluna para o benzeno é de aproximadamente 5,5 horas, para o tolueno 6 horas e para o o-xileno 8 horas. Conforme Al-Duri e McKay (1992), a presença do segundo componente aumenta a velocidade relativa de difusão do componente originariamente mais lento e retarda a adsorção do componente mais rápido. O o-xileno é o contaminante que se encontra em maior quantidade na fase sólida, seguido do tolueno e do benzeno.

Para a mistura tricomponente, cada contaminante é influenciado negativamente na presença do outro (Figura 3), e o contaminante na mistura satura a coluna antes do que se estivesse sozinho em solução. Dos contaminantes estudados, o o-xileno foi o que apresentou melhor afinidade pela superfície do adsorvente, explicado pela sua maior massa molecular e menor solubilidade em água.

Através do uso da solução computacional, foi possível reproduzir adequadamente a curva de ruptura de uma coluna de adsorção, nas condições prescritas nos experimentos e, a partir dessas simulações, é possível extrapolar as condições geométricas do leito e condições operacionais da coluna, para obter uma solução em escala industrial.

Conclusões

Os resultados obtidos através da modelagem matemática e do procedimento numérico utilizando o Método de Volumes Finitos adotado neste trabalho foram validados através da comparação com resultados experimentais obtidos na literatura para o tolueno com erro máximo de 11,52%. Para a mistura tricomponente, pode-se dizer que cada contaminante é influenciado negativamente na

presença do outro, e que o contaminante na mistura satura a coluna antes do que se estivesse sozinho em solução. Dos contaminantes estudados o o-xileno foi o que apresentou melhor afinidade pela superfície do adsorvente, explicado pela sua maior massa molecular e menor solubilidade em água. De forma geral, o código computacional desenvolvido, juntamente com a modelagem matemática, representa uma ferramenta importante para prever o comportamento dinâmico do processo de adsorção no interior de uma coluna de leito fixo, podendo ser utilizado para determinar condições operacionais economicamente ótimas do sistema, e no dimensionamento de colunas adsorptivas, para remoção de contaminantes tóxicos presentes em efluentes industriais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional do Petróleo (ANP), através do Projeto PRH009 – MECPETRO – Programa de Formação de Recursos Humanos em Engenharias Mecânica e Química, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- AL-DURI, B., McKAY, G. Pore Diffusion: Dependence of the Effective Diffusivity on the Initial Sorbate Concentration in Single and Multisolute Batch Adsorption Systems, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 55, p. 245-250, 1992.
- CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. “Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model”. *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, p.127-141 (1995).
- JOHNSON, S. J., WOOLHOUSE, K. J., PROMMER, H., BARRY, D. A., CHRISTOFI, N. Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater. *Engineering Geology*, v.70, p. 343-349, 2003.
- KOUYOUMDJIEV, M.S. “*Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon*”. Thesis, University of Technology, 1992.
- LUZ, A.D., “*Aplicação de Processos Adsorptivos na Remoção de Compostos BTX Presentes em Efluentes Petroquímicos*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- MALISKA, C. R. “*Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*”. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 2004. 472p.
- MELLO, J.M.M., GUELLI ULSON DE SOUZA, S.M.A., BRANDÃO, H.L., SILVA, A., ULSON DE SOUZA, A.A. “Simulação numérica da Biodegradação do Benzeno em um reator de leito fixo”. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000. *Portaria No. 1469*, de 29 de dezembro de 2000.
- SILVA, A., MARIANI, V. C., U. SOUZA, A. A., GUELLI U. SOUZA, S.M.A. “Numerical Study of n-pentane Separation Using Adsorption Column”. *Brazilian Archives of Biology and Technology an International Journal*, Vol. 48, p. 267 – 274, 2005.