

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SIMULAÇÃO DA DESSULFURIZAÇÃO DE CORRENTES DE GÁS NATURAL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE

AUTORES:

João Paulo Lobo dos Santos^{1,2}, Douglas Henrique de Souza Júnior¹, Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato², Caetano Moraes³, Luiz Carlos Lobato dos Santos⁴

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe, ²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, ³Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, ⁴Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

SIMULAÇÃO DA DESSULFURIZAÇÃO DE CORRENTES DE GÁS NATURAL UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO ADSORVENTE

Abstract

Natural gas has been increasing its share in the world energy matrix due to the technical and economic benefits provided by this energy source, which includes a reduction in maintenance costs and cleaner burning. This fossil fuel is composed of a mixture of hydrocarbons and always contains a certain amount of impurities, the most common being CO_2 , O_2 , N_2 , H_2S , S_8 and He. The presence of elemental sulfur (S_8) in natural gas streams has caused several problems at the delivery points, among which we can highlight as the main the deposit of "yellow powder" in the pilots of pressure control valves (PCV's). For the desulphurisation of natural gas, the most diverse treatment processes exist, and adsorbents such as zeolites, iron oxide, zinc oxide and activated carbon present as potential in the solution of the problem and should be better studied for the operational scenarios presented by the pipelines. In this work, were performed simulations using the computational fluid dynamics technique, through the COMSOL MULTIPHISICS computational package, with activated carbon as adsorbent, and using the operational characteristics and the sulfur quantity of a gas transport line. The results showed that activated carbon can be a good mechanism to control the formation and deposition of elemental sulfur in transport ducts. In addition, it was also evaluated the loss of charge due to the use of the adsorption column and the results obtained showed that it is very small, not being an impediment to the use of this technique in the pipelines.

Introdução

A demanda energética mundial tem se tornado cada vez maior, ao mesmo tempo em que a necessidade do desenvolvimento de políticas sustentáveis tem se tornado obrigatória desde a assinatura do Protocolo de Kyoto. Com isso, os esforços na busca de fontes alternativas de energia que possam suprir esta demanda, bem como alternativas que possam reduzir impactos ambientais como, por exemplo, a emissão de gases que contribuem para o efeito estufa se tornam necessárias. Neste cenário, o gás natural vem conquistando uma parcela cada vez mais significativa da matriz energética mundial. Esta mudança de panorama deve-se aos benefícios técnicos, econômicos e ambientais proporcionados pelo uso desta fonte de energia.

O gás natural consiste principalmente de metano como elemento predominante, mas também contém uma quantidade considerável de outros hidrocarbonetos mais pesados. Além disso, outros compostos não hidrocarbonetos podem estar presentes, sendo eles: nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e compostos de enxofre, tais como: gás sulfídrico (H_2S), mercaptanas (RSH), sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS_2) e enxofre elementar (S_8) (SANTOS *et al.*, 2013).

Na produção e transporte do gás natural diversos problemas podem ocorrer, sendo a formação e deposição do S_8 um dos mais recorrentes. Santos *et al.* (2013) afirmaram que a formação e deposição do S_8 nos dutos pode acarretar em diversos problemas que afetam a segurança do transporte desde a produção até o processamento do gás natural. De acordo com Zhou *et al.* (2013), o bloqueio causado nos dutos pela deposição de enxofre elementar poderá acarretar em falhas de equipamentos que terá como consequência uma redução na produção de um campo, ou até mesmo a sua parada. Chesnoy & Pack (1997); Pack *et al.* (2012) afirmaram que a deposição de enxofre elementar nos equipamentos de medição do volume de gás transportado pode acarretar em erros de até 2%, podendo em casos mais extremos ser até maior. Menezes *et al.* (2014) mostraram em seu trabalho que um erro de 2%, na medição do volume comercializado, pode acarretar em perdas de receitas extremamente significativas.

O processo de transporte do gás natural através de dutos envolve altas vazões e pressões, o que inviabiliza a reprodução do processo de forma experimental em laboratórios. No entanto, com o avanço no desenvolvimento dos métodos numéricos a técnica de Fluidodinâmica Computacional (CFD) tem sido utilizada para prever o comportamento envolvendo escoamento de fluidos, bem como transferência de calor e massa, o que permite uma compreensão dos processos em grande escala. A adsorção é um processo de transferência de massa e que vêm sendo muito utilizado atualmente na dessulfurização de correntes de gás (QAZVINI e FATEMI, 2015; KHADEMI *et al.*, 2015 e AHARI *et al.*, 2016), sendo o Carvão Ativado (CA) um desses adsorventes com bom potencial de remoção (OTMAN *et al.*, 2013; SIGOT *et al.*, 2016). Desta forma, o objetivo deste trabalho foi realizar a simulação do processo de dessulfurização em uma coluna de adsorção de leito fixo com o CA como adsorvente através da ferramenta de CFD.

Metodologia

Na realização deste trabalho foi utilizada a ferramenta computacional *COMSOL MULTIPHYSICS* versão 4.3 para prever o comportamento de uma coluna de adsorção de leito fixo, simulando a remoção de H_2S do gás durante o transporte. Neste estudo, as etapas necessárias para modelagem e simulação da dessulfurização foram: levantamento na literatura dos dados de equilíbrio de adsorção de compostos de enxofre em CA, a modelagem matemática e a simulação do processo.

Os dados de equilíbrio utilizado neste estudo foi obtido do trabalho experimental de Sigot *et al.* (2016), sendo que a corrente de gás na alimentação da coluna de adsorção é de uma linha industrial de transporte de biogás para tratamento e constitui em uma mistura de CH_4 (42,7%), CO_2 (41,5%), H_2O (1,3%), O_2 (2%) e H_2S (ppmv).

A modelagem matemática constitui em uma das partes mais importantes na realização de uma simulação. Para o caso simulado foram assumidas as hipóteses seguintes:

- ✓ Regime transiente, escoamento isotérmico e adiabático;
- ✓ As propriedades do gás são descritas pela equação de estado de Peng-Robinson;
- ✓ Propriedades do leito constantes ao longo do escoamento (densidade, porosidade, permeabilidade e velocidade intersticial);
- ✓ Os gradientes de temperatura e concentração nas direções radial e angular são negligenciáveis;
- ✓ A taxa de transferência de massa é representada pela *Linear Driving Force* (LDF);
- ✓ Existe difusão axial apenas na coordenada Z (o leito é considerado 1D);
- ✓ Adsorção física.

As hipóteses assumidas neste trabalho têm sido amplamente aceitas por diversos estudos de adsorção (DANTAS *et al.*, 2011; ESMALI e EHSANI, 2013; QAZVINI e FATEMI, 2015; KHADEMI *et al.*, 2015 e AHARI *et al.*, 2016).

Para a modelagem e simulação do caso estudado foram adicionadas duas interfaces no Comsol: a primeira delas é a *Brinkman Equation* que é uma extensão da Lei de Darcy que governa o fluxo em meio poroso e a segunda a *Species transport in porous media (chpm)* que irá descrever o transporte de espécies da fase gasosa no meio poroso até que ocorra a saturação do leito.

A interface da Equação de Brinkman segue a modelagem em regime transiente para as equações da continuidade e da quantidade de movimento. A permeabilidade do leito (k) foi admitida conforme Carman-Kozeny e a porosidade do leito (ϵ) foi obtida pela Equação (1):

$$\varepsilon = \frac{\rho_p - \rho_b}{\rho_p} \quad (1)$$

Onde: ρ_p é densidade da partícula adsorvente (kg/m^3) e ρ_b é a densidade do leito (kg/m^3).

Para comparar a perda de carga determinada pelo Comsol ao longo do leito poroso foi utilizada a correlação semi-empírica de Ergun podendo ser utilizada tanto para regime laminar quanto para turbulento (QAZVINI e FATEMI, 2015).

A segunda interface *Species transport in porous media* a ser modelada representa a saturação do leito em meio poroso. As Equações (2) a (6) mostram as equações que são utilizadas pelo software.

$$P_{1,i} \frac{\partial c_i}{\partial t} + P_{2,i} + \nabla \Gamma_i + u \nabla c_i = R_i + S_i \quad (2)$$

$$P_{1,i} = (\varepsilon + \rho_p k_{p,i}) \quad (3)$$

$$P_{2,i} = (c_i - c_p k_{p,i} \rho_p) \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (4)$$

$$\rho_p = \frac{\rho_b}{(1 - \varepsilon)} \quad (5)$$

$$N_i = \Gamma_i + u \cdot c_i = (-D_{D,i} + D_{e,i}) \cdot \nabla c_i + u \cdot c_i \quad (6)$$

Onde: $P_{1,i}$ e $P_{2,i}$ são parâmetros relacionados a porosidade do leito e adsorvente; $\nabla \Gamma_i$ está relacionada a difusividade hidrodinâmica; u é a velocidade (m/s); c_i é a concentração de adsorvato (mol/m^3), R_i é a geração de reação no meio ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$); S_i é a geração de espécie no meio ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$); $k_{p,i}$ é a constante de saturação da isoterma; $D_{D,i}$ é a dispersão mecânica (m^2/s) e $D_{e,i}$ é a difusividade efetiva do fluido (m^2/s). Neste estudo foi admitida adsorção física, sem geração de reação e espécies no meio poroso.

O Comsol disponibiliza alguns modelos de isoterma de adsorção e neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. Em caso de transporte em meio poroso saturado, os parâmetros obtidos das isoterma são utilizados na Equação (7):

$$(\varepsilon + \rho_p k_{p,i}) \frac{\partial c_i}{\partial t} + (c_i - \rho_p c_{p,i}) \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i u) = \nabla \cdot [(D_{D,i} + \theta \tau_L D_{F,i}) \nabla c_i] + R_i + S_i \quad (7)$$

Onde: $c_{p,i}$ é a quantidade adsorvida (mol/kg); θ é a fração do volume líquido; τ_L é o fator de tortuosidade (adimensional) e $D_{F,i}$ é o coeficiente de difusão da fase gás (m^2/s).

A difusão efetiva depende da estrutura do material poroso e da fase fluida escoando no meio sendo representada pela Equação (8).

$$D_{e,i} = \varepsilon_p \tau_L D_{F,i} \quad (8)$$

Onde: τ_L é o fator de tortuosidade (adimensional).

O fator de tortuosidade foi obtido de acordo com o modelo de Millington e Quirk, conforme Eq. (9).

$$\tau_L = \varepsilon_p^{1/3} \quad (9)$$

A dispersão mecânica foi obtida da correlação de Wakao-Funazkri (QAZVINI e FATEMI, 2015; AGUILERA e ORTIZ, 2016). A difusividade molecular pode ser obtida da correlação de Fuller–Schettler–Gridding (KHADEMI *et al.*, 2015).

Os parâmetros dos modelos de isoterma foram obtidos utilizando o software Statistica 8.0 através de regressão não linear dos dados experimentais de Sigot *et al.* (2016). Nas simulações foi utilizada uma malha não estruturada com 1560 elementos triangulares e 224 elementos quadriláteros totalizando 1784 elementos, e um passo tempo de 10 s. Na discretização e solução das equações o *COMSOL MULTIPHISICS* utiliza o Método dos Elementos Finitos.

A Tabela 1 mostra as características do leito e as informações dos parâmetros operacionais que são de uma linha de transporte de biogás para tratamento onde o estudo foi realizado em campo.

Tabela 1 – Adsorvente, coluna de adsorção e parâmetros operacionais de Sigot *et al.* (2016).

Parâmetros	Valores
Concentração de H ₂ S na alimentação (mol/m ³)	0,121
Comprimento do leito (m)	0,1
Diâmetro do leito (m)	0,04
Diâmetro da Partícula (m)	0,003
Densidade do leito (kg/m ³)	600
Tortuosidade da partícula [-]	1,23
Permeabilidade do leito (m ²)	4,93.10 ⁻⁸
Porosidade do leito [-]	0,55
Vazão de alimentação (L/min)	1
Densidade do gás (kg/m ³)	1,19
Viscosidade do gás (Pa.s)	1,32.10 ⁻⁵
Pressão na alimentação (Pa)	1,01.10 ⁵

Resultados e Discussão

A partir dos dados experimentais de Sigot *et al.* (2016) foram obtidos os parâmetros dos modelos de isotermas. Conforme já discutido neste trabalho foi utilizado os modelos de isoterma de Langmuir e de Freundlich e as Figuras 1a e 1b mostram o resultado da comparação entre os dados experimentais e os dados preditos para os modelos de isoterma utilizados.

A partir dos dados de equilíbrio os parâmetros obtidos para o modelo de Langmuir foram 22,3 mol/kg e 1756 m³/mol para a capacidade máxima de adsorção e a constante do modelo de

isoterma, respectivamente. O procedimento anterior foi repetido para obter os parâmetros do modelo de Freundlich e após a regressão não linear dos dados de equilíbrio os valores das constantes do modelo foram 29,8 mol/kg e o expoente do modelo igual a 0,09. A partir das Figuras 1a e 1b é possível verificar que os modelos ajustaram bem aos dados de equilíbrio, visto que o coeficiente de correlação entre os dados preditos e experimentais foi igual a 0,9607 e 0,986 para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

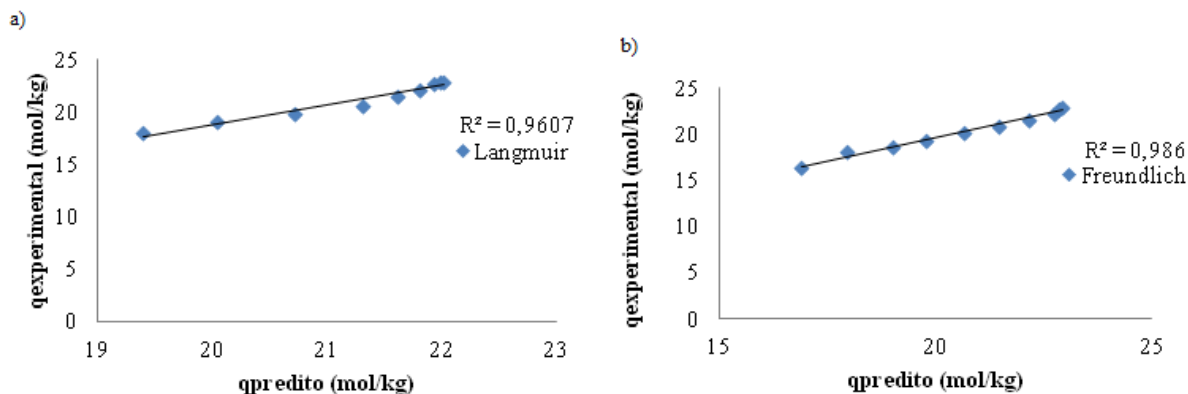


Figura 1 - Comparativo entre os dados experimentais e preditos: a) modelo de Langmuir e b) modelo de Freundlich.

A curva de ruptura é uma ferramenta que permite identificar o momento que ocorre a exaustão do leito que se caracteriza pela presença do contaminante na corrente de saída. A partir dos dados da Tabela 1 e dos dados de equilíbrio dos modelos de isoterma as curvas de ruptura foram obtidas, conforme mostrado na Figura 2a e 2b.

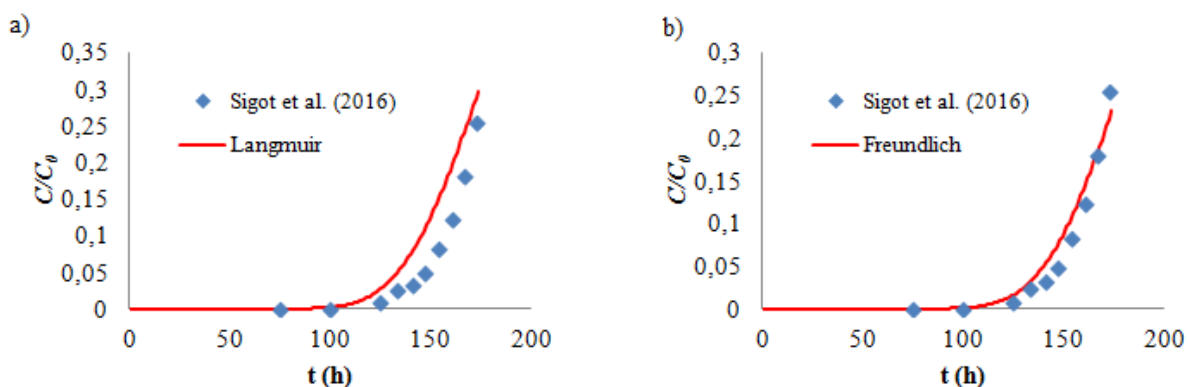


Figura 2 – Comparação entre as curvas de breakthrough experimental e simulada: a) modelo de Langmuir e b) modelo de Freundlich.

Das Figuras 2a e 2b é possível verificar que os dois modelos de isotermas foram capazes de prever a curva de ruptura de forma satisfatória. No entanto, o modelo de Freundlich apresenta um melhor ajuste entre os dados experimentais e simulados após o tempo de ruptura que de acordo com Sigot et al. (2016) ocorreu após 80 h. Estes resultados estão de acordo com a literatura conforme pode ser visto no trabalho de Aguilera e Ortiz (2016) que concluíram que o modelo de Freundlich é melhor na previsão da curva de ruptura quando comparado com o modelo de Langmuir.

Referências Bibliográficas

Aguilera, P. G. Ortiz, F. J. G. Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: importance of axial dispersion for design. *Chemical Engineering Journal*, 289, p.93–98, 2016.

Ahari, J. S.; Shafiee, Z.; Mohammadbeigy, K.; Pakseresht, S.; Kakavand, M.; Kolivand, M. Modeling and investigation of the operational parameters in the process of mercaptan and water removal from natural gas by adsorption on zeolite 13X. *Petroleum & Coal*; 58 (3), p.307-320, 2016.

Chesnoy, A.B.; Pack, D.J. S₈ Threatens Natural Gas Operations. *Oil Gas J.* 95, 74–79. 1997.

Dantas, T. L. P.; Luna, F. M. T.; Silva Júnior, I. J.; Torres, A. E. B.; Azevedo, D. C. S.; Rodrigues, A. E.; Moreira, F. P. M. Modeling of the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 28, p.533-544, 2011.

Esmaili, J.; Ehsani, M. R. Modeling and simulation of six-bed cyclic adsorption process using in mercaptan removal from natural gas: non-isothermal and non-adiabatic conditions. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 10, N. 01, p.1-12, 2013.

Khademi, S.; Anisi, H.; Mirian, S.; Yu, X.; Sadighi, S. A mathematical model to design mercaptans removal unit (MRU) using real component lumping approach. *Petroleum & Coal*, 57(6), p. 609-618, 2015.

Menezes, A.A.S.; Santos, J.P.L.; Moraes, C.; Lobato, A.K.C.L.; Santos, L.C.L. Avaliação dos Impactos Técnicos e Econômicos Causados Pela Deposição de Enxofre Elementar em Dutos de Gás Natural. *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, Rio de Janeiro, 15 a 18 de setembro de 2014.

Othman, N. A. B.; Kim, T.; Imamura, A.; Miyawaki, J.; Mochida, I.; Yoon, S. H. Investigation on H₂S removal factors of activated carbons derived from waste palm trunk. *Journal of Novel Carbon Ressource Sciences*, vol. 7, p.9-11, 2013.

Pack, D. J.; Parks, D. W.; Chesnoy, A. B. Gas pipeline preferential site selection occurrence for elemental sulphur & other particle matter formation & deposition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94–95 p. 12–18, 2012.

Qazvini, O. T.; Fatemi, S. Modeling and simulation pressure–temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas; a commercial case study. *Separation and Purification Technology*, Vol. 139, p.88–103, 2015.

Santos, L. C. L.; Santos, J. P. L.; Lobato, A. K. C. L.; Moraes, C. Study of the operating conditions on the deposition of natural gas in pipelines. *J. Pet. Environ. Biotechnol.*, Vol. 4, Issue 6, p. 181, 2013.

Sigot, L.; Obis, M. F.; Benbelkacem, H.; Germain, P.; Ducom, G. Comparing the performance of a 13X zeolite and na impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy*. P.1-9, 2016.

Zhou, F.; Hongchuan, L.; Jianyi, L.; Xu, O. Y.; Liuli, L. The elemental sulfur deposition and its corrosion in high sulfur gas fields. *Natur. Gas Ind.* Vol. 33, Issue 9, p.102-109, 2013.