

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DO GÁS NATURAL EM UMA COLUNA DE ABSORÇÃO

LUIZ FERREIRA DA SILVA FILHO

Natal, março de 2009

LUIZ FERREIRA DA SILVA FILHO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE SULFETO DE
HIDROGÊNIO DO GÁS NATURAL EM UMA
COLUNA DE ABSORÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de B. Neto.

Co-Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino D. Neto.

**NATAL/RN
MARÇO/09**

SILVA FILHO, Luiz Ferreira – Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em uma coluna de absorção. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo – PRH-14: Engenharias de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO:

O gás natural, embora seja composto basicamente de hidrocarbonetos leves, apresenta também em sua composição gases contaminantes como o CO₂ (Dióxido de carbono) e o H₂S (Sulfeto de hidrogênio). O H₂S, que comumente ocorre nas atividades de exploração e produção de óleo e gás, além de estar entre os responsáveis pela chuva ácida e pelo efeito-estufa, causa sérios danos à saúde, levando inclusive à morte, e danifica as tubulações de transporte do petróleo e do gás natural. Por isso, eliminando-se o gás sulfídrico haverá significativa redução dos custos de operação e uma melhor qualidade do óleo destinado à refinaria, resultando assim num benefício econômico, ambiental e social. Tudo isso demonstra a necessidade do desenvolvimento e aprimoramento de seqüestrantes que removam o sulfeto de hidrogênio da indústria de petróleo. Atualmente existem vários processos para o tratamento do gás natural utilizados pela indústria petrolífera para remoção do H₂S, no entanto eles produzem derivados de aminas prejudiciais às torres de destilação, precipitados insolúveis que provocam entupimento dos dutos e originam resíduos de grande impacto ambiental. Por isso, a obtenção de um sistema estável em meio reacional inorgânico ou orgânico capaz de remover o gás sulfídrico sem formar subprodutos que afetem a qualidade e o custo do processamento, transporte e distribuição do gás natural é de grande importância. Nesse contexto a avaliação da cinética de remoção do H₂S surge como um procedimento valioso para o tratamento do gás natural e destino dos subprodutos do processo. Esta avaliação foi feita numa coluna de absorção recheada com anéis de Raschig, por onde o gás natural contaminado com H₂S atravessava uma solução estagnada, sendo por esta absorvida. Na saída da coluna o teor de H₂S no gás era monitorado por um analisador de H₂S. A comparação das curvas obtidas e o estudo das reações permitiram não somente determinar a eficiência e a etapa controladora da transferência de massa dos processos envolvidos como também efetuar um estudo cinético mais aprofundado e avaliar o potencial comercial de cada reagente.

Palavras-Chaves:

Absorção; Gás Natural; Dessulfurização; Cinética de Absorção

Luiz Ferreira da Silva Filho

**Avaliação da Remoção de Sulfeto de Hidrogênio do Gás Natural
em uma Coluna de Absorção**

*Dissertação apresentada ao Corpo Docente do
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal do Rio Grande do Norte
como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.*

Aprovado em 05 de Março de 2009.

Prof^o Dr^o Eduardo Lins B. Neto
Orientador – UFRN

Prof^o Dr^o Afonso Avelino D. Neto
Co-orientador – UFRN

Prof^a Dr^a Tereza Neuma C. Dantas
Membro Interno – UFRN

Prof^o Dr^o Alexandre Gurgel
Membro Externo - UFV

ABSTRACT:

Natural gas, although basically composed by light hydrocarbons, also presents in its composition gaseous contaminants such as CO₂ (carbon dioxide) and H₂S (hydrogen sulfide). Hydrogen sulfide, which commonly occurs in oil and gas exploration and production activities, besides being among the gases that are responsible by the acid rain and greenhouse effect, can also cause serious harm to health, leading even to death, and damages to oil and natural gas pipelines. Therefore, the removal of hydrogen sulfide will significantly reduce operational costs and will result in oil with best quality to be sent to refinery, thereby resulting in economical, environmental, and social benefits. These factors highlight the need for the development and improvement of hydrogen sulfide sequestering agents to be used in the oil industry. Nowadays there are several procedures for hydrogen sulfide removal from natural gas used by the petroleum industry. However, they produce derivatives of amines that are harmful to the distillation towers, form insoluble precipitates that cause pipe clogging and produce wastes of high environmental impact. Therefore, the obtaining of a stable system, in inorganic or organic reaction media, that is able to remove hydrogen sulfide without forming by-products that affect the quality and costs of natural gas processing, transport and distribution is of great importance. In this context, the evaluation of the kinetics of H₂S removal is a valuable procedure for the treatment of natural gas and disposal of the by-products generated by the process. This evaluation was made in an absorption column packed with Raschig ring, where natural gas with H₂S passes through a stagnant solution, being the contaminant absorbed by it. The content of H₂S in natural gas in column output was monitored by an H₂S analyzer. The comparison between the obtained curves and the study of the involved reactions have not only allowed to determine the efficiency and mass transfer controlling step of the involved processes but also make possible to effect a more detailed kinetic study and evaluate the commercial potential of each reagent.

Keywords:

Absorption; Natural gas; Desulfurization; Absorption kinetics

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Criador, pela imensa misericórdia de tudo oferecer-me conforme minhas necessidades.

A LUIZ FERREIRA DA SILVA E MARIA DOS REIS FERREIRA DA SILVA, meus pais, incansáveis no dever de genitores e, acima de tudo, exemplo de dedicação, serenidade, honestidade e amor a ser copiado.

A meu filho LUIZ FERREIRA DA SILVA NETO, agente propulsor de todo este trabalho.

Aos santos espíritos que me foram enviados para me fortalecer em momentos difíceis e dividir minhas alegrias: Alfredo José Ferreira da Silva, Fernanda Ferreira da Silva Martins e Cristiane Ferreira da Silva Freitas, meus irmãos; Maurício P. Martins e Tarcísio Gomes de Freitas, cunhados; Matheus Ferreira de Freitas, Letícia Ferreira de Freitas, Daniel Ferreira Martins e João Vitor Ferreira Martins, sobrinhos.

Aos professores do DEQ/UFRN Tarcílio, Sebastião, Romualdo, João Fernandes, Jackson, Osvaldo, Hênio e Everaldo pelos seus conhecimentos transmitidos.

A Mazinha e Medeiros, pela atenção e suporte prestados.

A Daniel Ortega Medeiros de Azevedo, pela dedicação e comprometimento.

Aos amigos do PPGEQ, em especial Diego Ângelo, Francisco Dorian, Manoel Reginaldo Fernandes e Syllos Santos pelo apoio, momentos divididos e principalmente pela amizade.

A Afonso Avelino Dantas Neto e Tereza Neuma de Castro Dantas, pelas orientações, atenção, confiança e suporte prestados durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu Orientador, companheiro e amigo Eduardo Lins de Barros Neto, pela dedicação incondicional à realização deste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), pelo suporte financeiro e educacional.

A SHEILLA MEDEIROS DE SOUZA, amiga, companheira solícita, dedicada, incentivadora, conselheira e minha mulher.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Aspectos Teóricos.....	4
2.1. Gás Natural.....	4
2.1.1. Definição.....	4
2.1.2. Origem.....	4
2.1.3. Classificação do Gás Natural.....	5
2.1.4. Composição do Gás Natural.....	6
2.1.5. Propriedades e Características do Gás Natural.....	8
2.1.6. Sistema de Suprimento do Gás Natural.....	10
2.1.7. Produção do Gás Natural.....	10
2.1.8. Aplicações do Gás Natural.....	12
2.2. Gás Sulfídrico.....	13
2.2.1. Origem.....	13
2.2.2. Propriedades e Características.....	15
2.2.3. Detecção, Determinação e Recomendações.....	17
2.3. Absorção.....	19
2.3.1. Definição.....	19
2.3.2. Mecanismo de Absorção.....	20
2.3.3. Difusão.....	21
2.3.4. Taxa de Absorção.....	24
2.3.5. Relação entre o filme e os coeficientes globais de transferência de massa.....	25
2.3.6. Cinética da Absorção.....	26
3. Estado da Arte.....	29
4. Metodologia Experimental.....	35
4.1. Materiais e Reagentes.....	35
4.2. Ensaio de Absorção.....	36
4.2.1. Coluna.....	36
4.2.2. Metodologia.....	38
4.2.3. Preparação das Soluções Reagentes.....	42
5. Resultados e Discussões.....	45
5.1. Avaliação da Absorção do H ₂ S.....	45
5.1.1. Comparação das Curvas de Absorção do H ₂ S.....	54
5.1.2. Absorção do H ₂ S pela Água.....	45
5.1.3. Absorção do H ₂ S pelo Hidróxido de Sódio.....	47
5.1.4. Absorção do H ₂ S pelo Permanganato de Potássio.....	49
5.1.5. Absorção do H ₂ S pelo MEA e pelo DEA.....	51

5.2.	Determinação da Difusividade do H ₂ S no Gás Natural e no Líquido	55
5.3.	Determinação da concentração de equilíbrio do sulfeto de hidrogênio (H ₂ S) no líquido (CAe)	58
5.4.	Determinação do coeficiente global de transferência de massa na fase líquida (K _L) ..	60
5.5.	Determinação da ordem e da constante cinética da reação de remoção H₂S	61
6.	Conclusão	64
7.	Referências	67
Anexo I	73

Lista de Figuras

Figura 2.1. Reservatório produtor de óleo e gás associado.	5
Figura 2.2. Reservatório produtor de gás não-associado.	6
Figura 2.3. Perfil de concentração de absorção de um componente A, segundo a teoria de dois filmes.	20
Figura 2.4. Forças motrizes nas fases gasosa e líquida	25
Figura 3.1. Guia para seleção do processo de remoção de enxofre do gás (TENNYSON e SCHAFF, 1997).	
Erro! Indicador não definido.	
Figura 4.1. Dimensões da coluna de absorção.	36
Figura 4.2. Dimensões do anéis de Raschig	37
Figura 4.3. Coluna de absorção	38
Figura 4.4. Representação do aparato experimental da purificação do gás	40
Figura 4.5. Ensaio de absorção em operação	41
Figura 4.6. Analisador de H ₂ S	41
Figura 4.7. Controle remoto da unidade de análise de H ₂ S	42
Figura 5.1. Curvas de absorção do H ₂ S	54
Figura 5.2. Absorção do H ₂ S em H ₂ O	45
Figura 5.3. Absorção do H ₂ S em NaOH	47
Figura 5.4. Comparação das Curvas de Absorção da Água e do Hidróxido de Sódio.	48
Figura 5.5. Absorção do H ₂ S em KMnO ₄	49
Figura 5.6. Comparação das Curvas de Absorção da Água e do KMnO ₄	50
Figura 5.7. Absorção do H ₂ S em MEA	51
Figura 5.8. Absorção do H ₂ S em DEA	52
Figura 5.9. Curva de Absorção do H ₂ S pela água (Concentração x tempo)	59

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Composições típicas de Gás Natural	7
Tabela 2.2. Especificação do Gás Natural ⁽¹⁾	9
Tabela 2.3. Efeitos do Gás Sulfídrico no organismo humano (PANDEY e MALHOTRA, 1999).	16
Tabela 4.1. Características quantitativas dos reagentes.	43

NOMENCLATURA

- v_A, v_B Volume molar dos componentes no ponto de ebulição, em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ ou l/kg-mol ;
- b Constante da equação de Nernst, que determina a difusividade em líquidos com temperaturas diferentes de 20°C ;
- C_{AL} Concentração inicial do componente A na fase líquida;
- C_{Ai} Concentração do componente na interface;
- C_{Le} Concentração do componente A na fase líquida no equilíbrio;
- D_G Difusividade cinética no gás;
- D_L Difusividade no líquido;
- D_V Difusividade;
- H_A Constante de Henry para o componente A;
- K_G Coeficiente global de transferência de massa no filme gasoso;
- K'_G Coeficiente de transferência de massa no filme gasoso;
- K_L Coeficiente global de transferência de massa relativo à fase líquida;
- N'_A Taxa global de transferência de massa;
- μ_B Viscosidade do solvente B, cP;
- ρ_B Densidade do solvente, kg/m^3 ;
- A, B Coeficientes que associam as anormalidades entre os componentes, para difusão de gases em água A=1 e B=4,7;
- K Constante cinética da reação;
- k_L Coeficiente de transferência de massa relativo à fase líquida;
- m,n Ordens individuais dos componentes da reação;
- M_A Peso molecular dos componentes A, em kg/kg-mol ;
- M_B Peso molecular dos componentes, em kg/kg-mol ;
- P Pressão total, em atmosfera;
- P_{Ac} Pressão parcial do componente A no equilíbrio, atm;
- P_{AG} Pressão parcial do componente A na fase gasosa, atm;
- P_{Ai} Pressão parcial do componente A na interface, atm;
- P_{Bm} Média logarítmica das pressões parciais;
- T Temperatura absoluta, em kelvin;
- Z_L Espessura do filme líquido;
- C/C_0 Fração molar na fase líquida, do componente A;
- ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

UPGN Unidade de Processamento de Gás Natural;

MEA Monoetanolamina;

DEA Dietanolamina;

ppm Partes por milhão

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Se por um lado a Civilização trouxe progresso e conforto ao homem, por outro, provocou sérias alterações no equilíbrio natural. A Sociedade Industrial, que se desenvolveu a partir da segunda metade do século passado, não só consome recursos naturais, como despeja na biosfera toda sorte de detritos nocivos à saúde humana, animal e vegetal.

A crescente complexidade dos poluentes e dos processos que originam esses detritos conduz a graves problemas, como a diminuição da camada de ozônio, a emissão para a atmosfera de gases poluentes responsáveis pelo efeito-estufa e pelas chuvas ácidas, e o esgotamento de recursos naturais. Um exemplo desse desequilíbrio ambiental são as alterações climáticas ocasionadas pelo aumento da emissão para a atmosfera de gases poluentes responsáveis pelo efeito-estufa e pelas chuvas ácidas, oriundos dos combustíveis fósseis, como o petróleo.

O petróleo, principal recurso energético empregado atualmente no mundo, surge a partir do processo de decomposição de matéria orgânica. Essa massa de detritos orgânicos se transforma em compostos químicos sob a ação tanto da temperatura e da pressão das camadas quanto das bactérias, passando a matéria orgânica do estado semi-sólido para o líquido ou gasoso, formando assim o petróleo. Em seu processo de exploração e produção, verifica-se a presença de óleo, água, areia e outras substâncias. Devido à formação do petróleo ocorrer entre os grãos da rocha, entre pequenas fendas com intercomunicação, ou mesmo entre cavidades também interligadas, dá-se também a formação gasosa desse produto natural, originando o gás natural.

O gás natural presente nessa formação gasosa, embora seja composto basicamente de hidrocarbonetos leves, apresenta também em sua composição gases contaminantes como o CO_2 (Dióxido de carbono) e o H_2S (Sulfeto de hidrogênio). Esses gases, que comumente ocorrem nas atividades de exploração e produção de óleo e gás, estão entre os responsáveis pela chuva ácida e pelo efeito-estufa.

Nos campos onde a presença de CO_2 e H_2S é detectada seu tratamento torna-se indispensável em nome da saúde e da segurança das pessoas envolvidas nas operações, da preservação do meio ambiente e da integridade física de equipamentos e instalações. Tais gases são lançados na atmosfera através de dispersores e pelos domos dos tanques, nos quais o H_2S , que é um gás tóxico e altamente corrosivo, somente é submetido, antes do descarte, à ação de produtos químicos na fase aquosa.

A necessidade da eliminação do sulfeto de hidrogênio presente nos combustíveis fósseis motiva a execução deste trabalho, pois esse gás, além de causar sérios danos à saúde, levando inclusive à morte, danifica as tubulações de transporte do petróleo e gás natural.

Os processos utilizados atualmente pela indústria petrolífera para remoção do H₂S produzem derivados de aminas prejudiciais às torres de destilação, precipitados insolúveis que provocam entupimento dos dutos e dão origem a resíduos pirofóricos de grande impacto ambiental. Por isso, a obtenção de um sistema estável em meio reacional inorgânico ou orgânico capaz de remover o gás sulfídrico sem formar subprodutos que afetem a qualidade e o custo do processamento, transporte e distribuição do gás natural é de grande importância.

Eliminando-se o gás sulfídrico, haverá significativa redução dos custos de operação e uma melhor qualidade do óleo destinado à refinaria, resultando assim em benefício econômico, pois esse gás, além de contaminar o gás natural, causa corrosão em tubulações, tanques e outros equipamentos, danificando suas superfícies internas. Atualmente as unidades de processamento de gás natural utilizam torres de absorção por *sulphatreat*, que produzem resíduos de alta periculosidade.

O desenvolvimento de um seqüestrante de sulfeto de hidrogênio mais eficiente para a indústria de petróleo, através da avaliação cinética de remoção, objetiva trazer não somente benefício econômico por meio de menores custos de operação, mais também benefícios ambientais e sociais. A redução no lançamento de contaminantes nas águas (rios, lagos e mares) e no ar é um grande exemplo de benefício ambiental. A diminuição da emissão de produtos causadores de doenças relacionadas aos efeitos-estufa e à chuva ácida promove benefícios sociais, pois preserva a saúde e segurança das pessoas que trabalham em operações com petróleo e gás natural ou residem próximas à sua exploração.

Esta dissertação é composta seis Capítulos, sendo o primeiro uma introdução geral. No Capítulo II trata dos aspectos teóricos relacionados ao desenvolvimento do trabalho. No Capítulo III faz-se um resumo do Estado da Arte, seguido da Metodologia Experimental apresentada no Capítulo IV. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Capítulo V. Finalizando-se com as conclusões gerais no Capítulo VI.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

2.1. Gás Natural

2.1.1. Definição

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, contendo principalmente metano, que, à pressão atmosférica e temperatura ambiente, permanece no estado gasoso (SANTOS, 2002).

Essa mistura de hidrocarbonetos apresenta uma composição que abrange desde o metano até o hexano e encontra-se na forma livre ou associada ao óleo em reservatórios naturais, contendo pequenas quantidades de diluentes e contaminantes (THOMAS, 2004).

2.1.2. Origem

A origem do gás natural confunde-se com a própria evolução da terra, formada há cerca de 4,5 bilhões de anos, visto que o metano, principal hidrocarboneto constituinte do gás natural, surgiu na Terra há 3,2 bilhões de anos (POULALLION, 1986).

Uma teoria bastante divulgada é a do Dr. Thomas Gold, baseada na premissa da existência do metano, no interior da Terra. Segundo Gold, não pode ser encontrado o elemento químico carbono sob outra forma que não seja a de hidrocarboneto. Fatos como a existência de mil vezes mais metano no Mar Vermelho do que em outros mares, a semelhança entre zonas de vulcões e campos de petróleo do Alasca, México, Venezuela e Indonésia, a transmissão de manifestações na superfície da Terra de sismos ocorridos a grandes profundidades, somente explicáveis pela existência de gás em profundidade, terremotos acompanhados de chamas no solo ou bolhas no mar e maremotos explicáveis pela erupção de uma grande quantidade de gás no fundo do oceano reforçam esta teoria.

Outra teoria diz que a formação dos hidrocarbonetos resulta do acúmulo de calor sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades, do tempo pré-histórico, devido ao processo de acomodação da crosta terrestre. Esta é a teoria da origem orgânica dos hidrocarbonetos, amplamente divulgada e aceita nos meios científicos.

Segundo a teoria orgânica, na época em que a Terra era formada por um só continente, começou a ser penetrada pelo mar, sendo posteriormente fragmentada. Nos braços formados pelo mar, e posteriormente na própria terra (em pântanos, lagos e lagoas), ocorreu o depósito de matéria orgânica proveniente de animais e plantas marinhos. Esse ambiente, suficientemente redutivo para assegurar a preservação da matéria orgânica até sua integração em sedimentos, sofreu inicialmente ação das bactérias e, submetido a diversos processos de transformações, à proporção que alcançava maiores profundidades no subsolo, foi convertendo matéria orgânica em hidrocarbonetos, tais como o óleo, o carvão e o gás natural, entre outros (POULALLION, 1986).

2.1.3. Classificação do Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo.

Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo.

Gás não-associado, por sua vez, é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Nesse caso, só se justifica produzir o gás comercialmente.



Figura 2.1. . Reservatório produtor de óleo e gás associado.

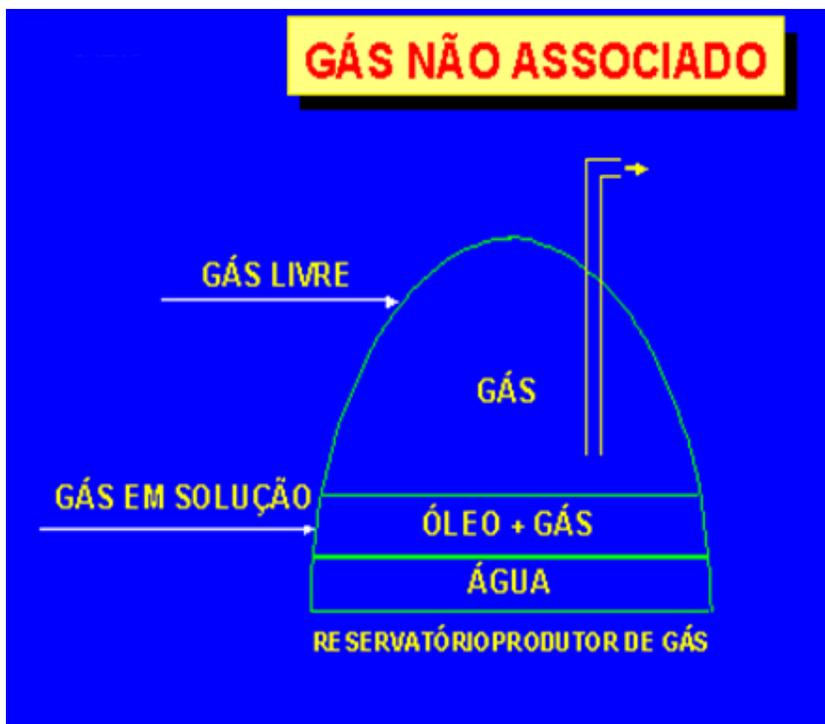


Figura 2.2. Reservatório produtor de gás não-associado.

2.1.4. Composição do Gás Natural

O gás natural é composto basicamente por metano, etano, propano e, em proporções menores, por outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. No entanto, sua composição pode variar bastante, de campo para campo, devido a basicamente quatro fatores:

- Tipo de matéria orgânica que lhe deu origem;
- Processos naturais a que foi submetido;
- O fato de estar associado ou não ao óleo;
- Ter sido ou não processado em unidades industriais.

Geralmente, o gás natural apresenta baixos teores de contaminantes, como o nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. A Tabela 2.1 apresenta composições típicas para o gás natural, em % volumétrico, na forma como este é produzido associado ou não, e após processamento numa Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN).

Tabela 2.1. Composições típicas de Gás Natural

COMPOSIÇÕES TÍPICAS DE GÁS NATURAL			
ELEMENTOS	A.SOCIADO ¹	N.A.SOCIADO ²	PROCESSADO ³
METANO	81,57	87,12	88,56
ETANO	9,17	6,35	9,17
PROPANO	5,13	2,91	0,42
I-BUTANO	0,94	0,52	-
N-BUTANO	1,45	0,87	-
I-PENTANO	0,26	0,25	-
N-PENTANO	0,30	0,23	-
HEXANO	0,15	0,18	-
HEPTANO E SUPERIORES	0,12	0,20	-
NITROGÊNIO	0,52	1,13	1,20
DIÓXIDO DE CARBONO	0,39	0,24	0,65
TOTAL	100	100	100
DENSIDADE	0,71	0,66	0,61
RIQUEZA (% MOL C ³⁺)	8,35	5,16	0,42
PODER CAL. INF. (kcal/m ³)	9.916	9.249	8.621
PODER CAL. SUP. (kcal/m ³)	10.941	10.223	9.549

Obs.: i) Os índices da segunda, terceira e quarta coluna da primeira linha da Tabela 2.1 indicam:

- 1 - Gás do Campo de Garoupa, Bacia de Campos, RJ.
- 2 - Gás do Campo de Merluza, Bacia de Santos, SP.
- 3 - Gás da UPGN-Candeias, Bahia.

ii) Riqueza é a denominação que se dá à concentração, no gás natural, de hidrocarbonetos com peso molecular igual ou maior que o propano.

iii) Poder calorífico inferior é a quantidade de calor liberada pela combustão completa de uma unidade em volume ou massa de um combustível, quando queimado completamente em certa temperatura, permanecendo os produtos de combustão em fase gasosa (sem condensação do vapor d'água).

iv) Poder calorífico superior é a quantidade de calor liberada pela combustão completa de uma unidade em volume ou massa de um combustível, quando queimado completamente em uma determinada temperatura, levando-se os produtos da combustão, por resfriamento, à temperatura da mistura inicial (o vapor d'água é condensado e o calor recuperado).

2.1.5. Propriedades e Características do Gás Natural

O gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando aspirado em altas concentrações. Geralmente, para facilitar a identificação de vazamentos, compostos à base de enxofre são adicionados ao gás em concentrações suficientes para lhe dar um cheiro marcante, mas sem lhe atribuir características corrosivas, num processo conhecido como odorização.

Por já estar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população.

É o único gás cuja densidade relativa é inferior a 1,0, sendo, portanto, mais leve que o ar, dissipando-se assim rapidamente pela atmosfera em caso de vazamento. Tem o mais baixo ponto de ebulição (-162 °C), o que facilita o armazenamento, visto que seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes quando no estado líquido.

Esse gás apresenta ainda como propriedades relevantes:

- Não poluente/Não tóxico → a combustão com excesso de ar é completa, liberando somente água e dióxido de carbono como produtos. Com relação à emissão de dióxido de carbono, o gás natural é cerca de 20 a 23% menos poluente que o óleo combustível e até 50% menos que combustíveis sólidos como carvão.
- Inflamabilidade → apresenta os maiores limites de inflamabilidade em mistura com o ar (5-15%), com relação aos demais gases, o que é uma vantagem porque representa a menor proporção de gás que, em mistura com o ar, irá queimar sem a aplicação contínua de calor de uma fonte externa e, acima do limite superior, o volume de gás age como diluente e a combustão não pode se auto-propagar.
- Segurança intrínseca → por apresentar altos limites de inflamabilidade, em virtude de ter densidade inferior ao ar, o seu escapamento no ar não representa nenhum perigo; além disso, em mistura com o ar, deflagra-se a uma velocidade de 40 cm/s sem detonar, evitando assim explosões por ondas de choque de altas velocidades.

O gás comercializado no Brasil enquadra-se no grupo M (médio), da Portaria No. 104 de 08 de setembro de 2002, emitida pela Agência Nacional do Petróleo, cujas especificações são apresentadas na Tabela 2.2:

Tabela 2.2. Especificação do Gás Natural ⁽¹⁾

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES ⁽²⁾⁽³⁾			MÉTODO	
		Norte	Nordeste	Sul, Sudeste, Centro- Oeste	ASTM	ISSO
Poder Calorífico superior ⁽⁴⁾	kJ/ m ³	34.000 a 38.400	35.000 a 42.000	35.000 a 42.000	D3588	6976
	kWh/m ³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,67	9,72 a 11,67		
Índice de Wobbe ⁽⁵⁾	kJ/m ³	40.500 a 45.000	46.500 a 52.500	46.500 a 52.500	–	6976
Metano, mim.	% vol.	68,0	86,0	86,0	D1945	6974
Etano, máx.	% vol.	12,0	10,0	10,0		
Propano, Max.	% vol.	3,0	3,0	3,0		
Butano e mais pesados, máx.	% vol.	1,5	1,5	1,5		
Oxigênio, máx.	% vol.	0,8	0,5	0,5		
Inertes (N ₂ + CO ₂), máx.	% vol.	18,0	5,0	4,0		
Nitrogênio	% vol.	Anotar	2,0	2,0		
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70	70	70	5504	6326-2 6326-5
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx. ⁽⁶⁾	mg/m ³	10,0	15,0	10,0	5504	6326-2 6326-5
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45	5454	–

Observações:

(1) O gás natural deve estar tecnicamente isento, ou seja, não deve haver traços visíveis de partículas sólidas e partículas líquidas.

(2) Limites especificados são valores referidos a 293,15 K (20 °C) e 101,325 kPa (1 atm) em base seca, exceto ponto de orvalho.

(3) Os limites para a Região Norte se destinam às diversas aplicações exceto veicular e para esse uso específico devem ser atendidos os limites equivalentes à Região Nordeste.

(4) O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontra-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 293,15 K, 101,325 kPa, respectivamente em base seca.

(5) O índice de Wobbe é calculado empregando-se o Poder Calorífico Superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do Poder Calorífico Superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado pela fórmula constante do Regulamento Técnico.

(6) O gás odorizado não deve apresentar teor de enxofre total superior a 70 mg/m³.

2.1.6. Sistema de Suprimento do Gás Natural

A cadeia do gás natural é formada por vários segmentos de negócios ou áreas de atuação industrial, classificados em *upstream*, *midstream* e *downstream*. Estes segmentos possuem características próprias, estruturas particulares e funções específicas, a saber:

- *Upstream*: abrange as operações que vão desde a prospecção geofísica para identificação de jazidas de óleo até o transporte do óleo extraído para as refinarias, onde será processado. Compreende as atividades de exploração, perfuração e produção;
- *Midstream*: consiste no conjunto de operações através das quais as matérias-primas (diversos tipos de petróleo processado) são transformadas em produtos com utilização específica (gasolina, diesel, GLP, querosene, entre outros). Tal área compreende, basicamente, a atividade de refino;
- *Downstream*: ocupa-se das tarefas logísticas necessárias para transportar os produtos desde a refinaria até os pontos de consumo. Compreende as atividades de transporte, distribuição e comercialização.

2.1.7. Produção do Gás Natural

Os chineses têm fama de terem sido os primeiros a utilizar o gás natural comercialmente, há cerca de 2.400 anos, embora a primeira exploração racional de gás natural (GN) tenha sido realizada pelos japoneses no século VII.

No início do século XIX, a indústria do gás natural nasce nos Estados Unidos da América (EUA), no Estado de Nova Iorque, na pequena cidade de Fredonia, com a primeira exploração de GN em grande escala, em 1821.

Em 1870, é construído o primeiro gasoduto em troncos de pinhos ocos, medindo 40 quilômetros, na cidade mencionada. No ano de 1872, é construída a primeira rede metálica, com 10 quilômetros de comprimento, na Pensilvânia, para alimentação das primeiras casas com gás natural. Por esta altura, enquanto se procura petróleo em todos os Estados Unidos, descobrem-se importantes jazidas de gás natural. No fim do mesmo século, já são comercializados mais de sete bilhões de metros cúbicos de gás natural por ano nos EUA. Na década de trinta, sessenta e cinco bilhões de metros cúbicos são comercializados nos EUA, representando oitenta e oito por cento de toda a produção mundial. Isso foi possível devido à descoberta de grandes campos de gás natural, bem como às melhorias na tecnologia de dutos, que permitiram a utilização de pressões que viabilizaram o transporte de grandes volumes de gás a enormes distâncias, reduzindo o custo do transporte.

A partir dos anos sessenta, a indústria do gás começa a ser verdadeiramente a indústria do gás natural com as extrações realizadas na Europa Ocidental, na antiga União Soviética (URSS), e na África do Norte, dando-lhe uma dimensão mundial (KIDNAY, 2006). Hoje em dia, o gás natural representa mais de 20% da energia consumida no mundo.

No Brasil, a utilização do gás natural ocorreu a partir de 1942, com a descoberta dos campos de Aratu e Itaparica (BA). Em 1962, iniciou-se a instalação da planta de gás natural em Catu, para obtenção do líquido de gás natural, e outra unidade na Refinaria de Mataripe, com a mesma finalidade. O ano de 1975 caracterizou-se pela consolidação do Pólo Petroquímico de Camaçari (BA) e pela descoberta de jazidas na Plataforma Continental de Sergipe.

No Estado do Rio Grande do Norte, encontra-se o Pólo Industrial de Guamaré, situado a cerca de 180 km de Natal. Foi construído pela PETROBRAS para beneficiar o óleo e o gás natural oriundos dos campos marítimos de Ubarana e Agulha e dos campos terrestres de todo o Estado. Nessa unidade de processamento de gás natural, produz-se também o GLP (Gás Liquefeito do Petróleo), querosene de Aviação, diesel e biodiesel.

O Rio Grande do Norte foi o segundo maior produtor nacional de petróleo, com 85 mil barris/dia e o quarto maior de gás natural com 3,6 milhões de m³/dia. Entretanto, em julho de 2008 a Petrobrás, através de sua Gerência de Imprensa, informou sobre o seu quadro de produção de petróleo e gás natural, apresentando o Rio Grande do Norte como terceiro produtor nacional de petróleo - com 66 mil barris/dia - e sexto produtor de gás natural - com 2,02 milhões de m³/dia. Porém, com investimentos previstos para o setor no Estado até 2010

superiores a US\$ 2,6 bilhões, a produção de petróleo do Rio Grande do Norte passará para 115 mil barris/dia e a de gás natural deverá superar os cinco milhões de m³/dia.

Parte da produção de petróleo vem sendo exportada, aproveitando as condições mais favoráveis do mercado externo. Nesse setor, o Rio Grande do Norte se caracteriza como Estado exportador de energia, principalmente de petróleo, gás natural, LGN (Líquido de Gás Natural) e GLP. Em breve, a UPGN também produzirá gasolina para uso automotivo.

A importância do gás natural impulsionou a criação do CTGÁS (Centro de Tecnologias do Gás) e a construção da Termoçu (Usina Termelétrica do Vale do Açú). O CTGÁS integra empresas, universidades e outras entidades do país e do exterior, atendendo, através de suas unidades de negócios de Educação Profissional, Pesquisa Aplicada, Desenvolvimento de Tecnologia, Assessoria Tecnológica e Informação, às demandas tecnológicas do gás natural e projetando o Brasil no cenário tecnológico internacional.

A Termoçu é uma usina termelétrica de co-geração que produzirá energia elétrica e vapor de água, utilizando gás natural como combustível. A eletricidade gerada atenderá aos clientes da Companhia Elétrica do Rio Grande do Norte (Cosern) e da Companhia Elétrica da Bahia (Coelba), com 300 MW, além da própria Petrobras, que ficará com uma parcela menor de 610 t/h vapor para consumo nos campos petrolíferos do Estado.

A unidade foi inaugurada pela Governadora Wilma de Faria e pelo Presidente Luís Inácio Lula da Silva, no dia 19 de setembro de 2008. Custou mais de 1,2 bilhões de reais e contribuirá para que o RN obtenha auto-suficiência energética até o ano de 2010. A usina mencionada terá uma capacidade de geração de 340 MW e produção de 610 t/h de vapor.

Outro grande potencial do Estado está nas fontes renováveis de energia limpa (energia solar e eólica).

2.1.8. Aplicações do Gás Natural

O gás natural como matéria-prima ou insumo é utilizado em quatro conjuntos principais de processos:

- Alimentação direta (combustão e potência) → como combustível para atendimento direto residencial, comercial ou industrial, para geração de potência em termoeletricas e transporte.
- Siderurgia → como redutor siderúrgico no processamento de minérios.
- Produção de combustíveis sintéticos → usado como matéria-prima básica de processos de produção de combustíveis sintéticos, como gasolina, nafta, óleos lubrificantes, parafinas.

- Produção de gasoquímicos → produção de petroquímicos a partir do gás natural, tais como, eteno, propeno, buteno, polímeros (polietileno e polipropileno), matéria-prima na fabricação de fibras sintéticas, borrachas sintéticas, plásticos, revestimentos, química automotiva, produtos nitrogenados, detergentes.

2.2. Gás Sulfídrico

2.2.1. Origem

Gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, mais pesado que o ar, com odor de ovo podre (WIECKOWSKA, 1995). É solúvel em água e etanol, sendo também muito venenoso.

O sulfeto de hidrogênio em solução aquosa é chamado de ácido sulfídrico, sendo um ácido fraco, pois se ioniza pouco. Outros compostos sulfurados que geram odores desagradáveis, tais como sulfeto de dimetila e mercaptanas (compostos orgânicos que contêm o grupo -SH - o nome “mercaptans”, do latim *mercurius captans*, deriva-se da capacidade que esse grupo tem de ligar-se fortemente com o mercúrio - também denominados de Tióis ou grupo sulfidrílico) também poderão estar presentes em concentrações variáveis, juntamente com o H₂S. Desta forma, somente uma medição confiável poderá indicar a gravidade da situação.

O sulfeto de hidrogênio pode ser encontrado:

- No mar;
- Nas emissões vulcânicas;
- Em processos de produção e refino de petróleo;
- Nos sistemas de esgoto;
- Numa variedade de processos industriais, como produção de papel;
- Águas subterrâneas;
- Em locais onde haja estagnação de água, com quantidades variadas de matéria orgânica/nutrientes;
- Em ambientes contaminados com bactérias, como por exemplo, tanques de *slop* (tanque de armazenamento de resíduos oleosos),
- Anéis de incêndio com água estagnada que não foi clorada e parada por alguns meses.

Os mecanismos de geração de H₂S necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO₄⁻²) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄); um mediador, como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície e um agente catalisador, cuja presença implicará na velocidade da reação de oxi-redução (MAINIER e RODRIGUEZ, 1994).

A água do mar, que apresenta diversos grupos de bactérias (entre elas as redutoras de sulfato - BRS) e nutrientes, quando mantida em condições de estagnação por longo tempo, poderá desenvolver processo de geração de H₂S a teores perceptíveis ao olfato humano, conforme mostra a equação química a seguir:



Porém a sua ocorrência em estações de tratamento de esgoto é a que mais tem apresentado problemas para a sociedade de um modo geral, tanto pelo odor como por seu potencial destrutivo quando em contato com as estruturas em concreto ou metálicas dessas estações. Esse tipo de gás acontece como um subproduto de metabolismo anaeróbio de bactérias heterotróficas, que podem usar sulfato e outras combinações de enxofre oxidadas como receptores de elétrons terminais em fosforilação oxidativa.

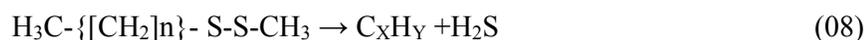
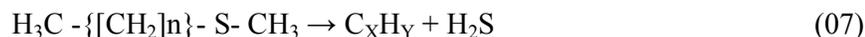
Nos segmentos industriais, a origem do H₂S, em geral, deve-se a processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc. As equações químicas apresentadas a seguir representam alguns processos de geração de H₂S em diversos segmentos industriais:



Na indústria do petróleo, o H₂S poderá estar presente nos reservatórios de petróleo e nos campos onde há injeção de água do mar. Tal presença pode ser resultante de mecanismos de dissolução de sulfetos minerais, da decomposição de compostos orgânicos sulfurados e da ação da bactéria redutora de sulfato - BRS. A contaminação por BRS das instalações de

superfície – planta de processo e tanques – e também dos oleodutos por essas bactérias, aliada às condições favoráveis ao seu desenvolvimento, pode resultar em geração de H₂S, como resultado de seu metabolismo. Condições do tipo estagnação, anaerobiose (ausência de oxigênio), presença de nutrientes (fontes de enxofre, como o sulfato presente na água produzida e na água do mar) e temperatura adequada ao grupo de bactérias presente no meio favorecem o processo microbiológico. Este tende a ser mais intenso onde houver acúmulo de material sedimentável e borras.

A decomposição térmica de moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular inseridas nas rochas matrizes podem gerar H₂S, conforme mostram as equações químicas a seguir:



No que concerne ao gás natural, encontra-se em sua composição gás sulfídrico e compostos orgânicos de enxofre. O teor de gás sulfídrico identificado em diferentes reservatórios de gás está em função da idade e da composição da rocha que os constitui. A presença de rochas contendo CaSO₄ ou FeS, nesses reservatórios, causa, inclusive, incremento na quantidade de gás sulfídrico no gás natural. A quantidade de H₂S em gás natural varia de traços a 50 % em volume. Em geral, tal quantidade é menor que 1% em volume (SOUZA, 2002).

A determinação da origem do gás sulfídrico é de fundamental importância para a exploração dos campos de petróleo, pois se conhecendo o fato gerador, seja este biogênico (BSR), termoquímico (TSR) ou craqueamento da matéria orgânica, podem-se reduzir os danos causados por esse gás e evitar a formação de maiores quantidades.

2.2.2. Propriedades e Características

O gás sulfídrico apresenta as seguintes características:

- É incolor;
- Mais pesado que o ar - por isso são esperadas concentrações mais elevadas nos pontos mais baixos, além de formar com este uma mistura explosiva;
- Altamente tóxico;

- Possui cheiro de ovo podre em baixas concentrações e inibe o olfato em altas concentrações. A exposição prolongada ao H₂S poderá acarretar perda da sensibilidade ao odor, de intensidade variável de acordo com sua concentração. Sendo assim, uma pessoa exposta ao H₂S pode pensar que a concentração do gás está diminuindo, quando na realidade poderá estar aumentando. A susceptibilidade ao envenenamento pelo H₂S varia de acordo com a concentração e o tempo de exposição a esse gás;
- Queima facilmente formando o dióxido de enxofre (SO₂);
- Durante a corrosão forma uma camada de sulfeto ferroso (FeS), fenômeno que danifica superfícies internas de tanques, torres, vasos e tubulações;
- É solúvel em água, podendo estar na forma dissolvida e, sob certas condições, é liberado para a atmosfera, sob a forma de gás. Este se for inalado, poderá causar danos à saúde dos seres vivos. Portanto, se o H₂S está em contato com água, esta também o conterá, liberando-o para a atmosfera.

Os efeitos de uma intoxicação com este gás são sérios, similares aos do monóxido de carbono, porém mais intensos, podendo permanecer por um longo período de tempo e causar danos permanentes. Esse gás tóxico paralisa o sistema nervoso que controla a respiração, incapacitando os pulmões de funcionar, provocando, assim, a asfíxia.

Na Tabela 2.3 são apresentados os efeitos do H₂S nos seres humanos, de acordo com a concentração em partes por milhão (ppm):

Tabela 2.3. Efeitos do gás sulfídrico no organismo humano (PANDEY e MALHOTRA, 1999).

Contração de H₂S (ppm)	Período de Exposição	Efeitos
0,0005 a 0,13	1 minuto	Percepção do odor
10 a 21	6 -7 horas	Irritação ocular
50 a 100	4 horas	Conjuntivite
150 a 200	2 -15 minutos	Perda do olfato
200 a 300	20 minutos	Inconsciência, hipotensão, edema pulmonar, convulsão, tontura e desorientação
900	1 minuto	Inconsciência e Morte
1800 a 3700	Alguns segundos	Morte

2.2.3. Detecção, Determinação e Recomendações.

Formas de detecção de H₂S na Atmosfera:

- Papel embebido em acetato de chumbo – qualitativo;
- Tubos colorimétricos (bombas multigás) – quantitativo com margem de erro de 25 a 35%;
- Equipamentos portáteis de detecção – para um tipo de gás ou para até cinco tipos diferentes de gases (ex.: Five Star da MSA, GX 91 e GX 94 da Riken Keiki, Minigas 4 da Neotronics, entre outros);
- Sistemas fixos de detecção – são sensores com células eletroquímicas distribuídas estrategicamente em locais onde há possibilidade de ocorrência de H₂S, levando-se em consideração que o H₂S é mais pesado que o ar (SILVA, 2006).

Formas de determinação de H₂S em água:

- Papel embebido em acetato de chumbo – qualitativo;
- Determinação pelo método iodométrico – determina sulfetos totais;
- Determinação pelo método potenciométrico;
- *Kits* de análise de H₂S.

Recomendações Gerais e Medidas Preventivas:

- Evitar condições de estagnação de água de produção e água do mar, seja em vasos de pressão, seja em tanques e linhas;
- Manter os sistemas que manuseiam água de produção com a menor quantidade de depósitos possível, através de limpezas mais frequentes;
- Todo aditivo empregado em sistemas onde haverá pontos de estagnação ou confinamento não deverá constituir-se de substâncias que possam vir a ser utilizadas como nutriente ou sofrer decomposição;
- Sempre que houver necessidade de drenar água estagnada para a atmosfera, seguir os procedimentos de segurança indicados para uma possível ocorrência de H₂S, especialmente em ambientes confinados;

- Todos os envolvidos nas operações de sistemas de produção, armazenagem e transferência de óleo e água de formação devem conhecer os procedimentos de segurança, operacionais e de emergência utilizados em situações onde há presença de H₂S;
- As instalações deverão estar equipadas com sistema de detecção e alarme, específicos para H₂S, bem como com placas indicativas alertando para uma possível exposição ao gás. A localização dos sensores deverá seguir as indicações efetuadas pela análise de risco;
- A concentração do H₂S não deverá ser inferida apenas pelo odor, pois esta indicação não é confiável;
- Como o H₂S tende a se acumular nos pontos mais baixos de uma instalação, é necessário intensificar os cuidados nesses locais;
- Incluir nos “briefing” de segurança e diálogos diários ou periódicos (DDS) os aspectos relativos à segurança em operações onde possa haver a presença de H₂S;
- No caso de alarme de emergência devido à presença de H₂S, o coordenador da emergência deverá observar a direção do vento para escolha dos melhores pontos de reunião;
- A utilização de máscara com filtro químico, tipo Parat II, deverá se restringir aos casos em que a atmosfera apresente no mínimo 18% de oxigênio e a concentração de H₂S não seja superior a 150 ppm. Deverá ser utilizada apenas como máscara de fuga;
- Todas as instalações deverão possuir birutas ou bandeirolas distribuídas pela unidade para facilitar a observação da direção do vento de qualquer ponto da instalação, inclusive à noite;
- Todo trabalho onde existe a possibilidade da presença de H₂S deverá ser executado mediante emissão de permissão para trabalho (PT) emitida pelo supervisor da área e com o endosso do técnico de segurança, observando-se as disposições constantes nesse documento;
- Deverão ser realizados treinamentos teóricos sobre H₂S, treinamentos práticos sobre a utilização dos equipamentos autônomos de respiração e treinamentos simulados de emergência com H₂S com primeiros socorros para todo o pessoal;

- Deverão ser instalados sensores fixos na sucção dos sistemas de ventilação e ar condicionado (VAC) e dos compressores de ar;
- Garantir que o sistema de ventilação e exaustão esteja operacional e de forma eficiente;
- Criar condições para facilitar a remoção rápida de pessoas intoxicadas dos locais de difícil acesso e da própria instalação;
- Realizar análise de risco para determinar os possíveis locais com presença de H₂S;
- Prever facilidades para a instalação de ventilação forçada, bem como de meios de comunicação em locais confinados;
- Todos os trabalhos em locais onde há possibilidade de ocorrência de H₂S deverão ser executados com a presença de pelo menos duas pessoas (SILVA, 2006).

2.3. Absorção

2.3.1. Definição

A absorção de gás é uma operação unitária na qual ocorre a transferência de um ou mais componentes presentes no gás para o líquido absorvente, através de uma fase fronteira. A absorção, quando aplicada a processos de purificação de gás, pode ser dividida nas seguintes categorias, com base na natureza da interação entre absorvido e absorvente:

- Física
- Química
- Híbrida

Na absorção física, o componente a ser absorvido é mais solúvel no líquido absorvente do que os outros componentes da corrente de gás, embora não reaja quimicamente com o absorvente. A concentração de equilíbrio do absorvido na fase líquida é fortemente dependente da pressão parcial na fase gasosa.

O processo de absorção química ocorre em duas etapas: a absorção física seguida por reação química. Na purificação híbrida, utilizam-se conjuntamente os efeitos dos absorventes físicos e químicos.

2.3.2. Mecanismo de Absorção

Quando duas fases são colocadas em contato, elas eventualmente alcançarão o equilíbrio. Numa mistura de gases, o grau com que um componente é absorvido, a dada temperatura e concentração, é determinado por sua pressão parcial. No instante em que a pressão parcial desse componente na fase líquida for igual à sua pressão parcial na fase gasosa, ter-se-á atingido o equilíbrio líquido-gás, com igualdade de potenciais químicos em cada fase.

O primeiro modelo proposto para descrever o fenômeno de transferência de massa na interface líquido-gás foi descrito por Whitman e Lewis (1923) e por Lewis (1924). Este permitiu o desenvolvimento da teoria dos dois filmes, Figura 2.3. Nessa teoria, é suposta a existência de um filme estagnante na interface. No modelo, um componente da fase gasosa é transferido, para a fase líquida, através da interface comum. Na interface, não há resistência à transferência de massa e os conceitos de equilíbrio são aplicados com base na Lei de Henry, representada pela equação:

$$P_{Ai} = H_A C_{Ai} \quad (09)$$

onde H_A é a constante de Henry para o componente A, P_{Ai} é a pressão parcial do componente A na interface e C_{Ai} é a concentração do componente A na interface. Nos experimentos discutidos neste trabalho, o componente A, o qual será absorvido, é o sulfeto de hidrogênio.

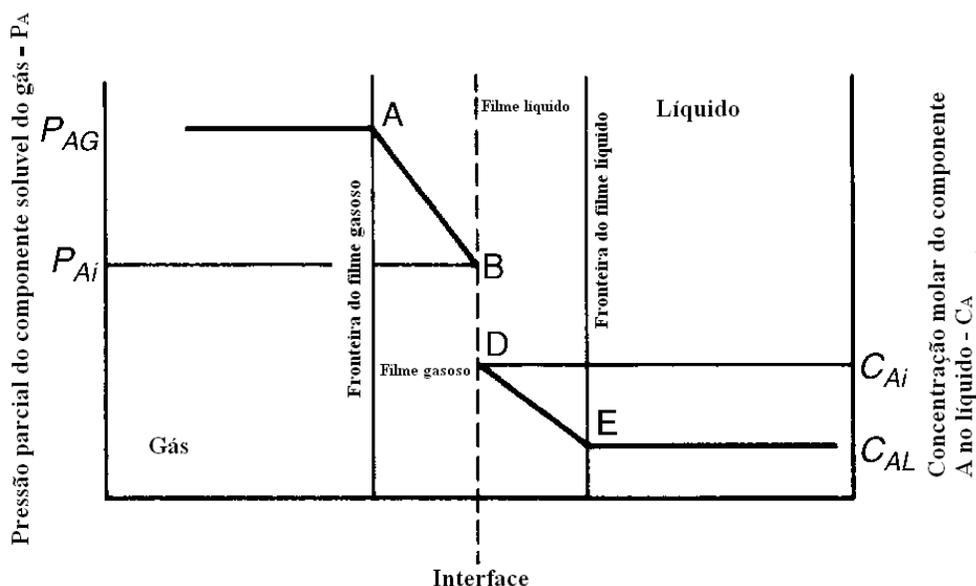


Figura 2. 3 Perfil de concentração de absorção de um componente A segundo a teoria de dois filmes.

- P_{AG} Pressão parcial do componente A na fase gasosa, atm;
 P_{Ai} Pressão parcial do componente A na interface, atm;
 C_{Ai} Concentração do componente na interface;
 C_{AL} Concentração inicial do componente A na fase líquida;

2.3.3. Difusão

O processo de absorção pode ser considerado como a difusão de um gás A solúvel em um líquido. As moléculas do gás A se difundem através do filme gasoso e do filme líquido até atingir o seio do líquido. Esse processo é descrito pela equação:

$$N'_A = -D_V \frac{C_T}{C_B} \frac{dC_A}{dz} \quad (10)$$

Integrando, em relação à espessura do filme gasoso, Z_G , e substituindo $C_T = P/RT$, tem-se:

$$N'_A = \frac{D_V P}{RT Z_G} \ln \frac{P_{B2}}{P_{B1}} \quad (11)$$

a qual pode ser escrita da seguinte maneira:

$$N'_A = \frac{D_V P}{RT Z_G} \frac{P_{B2} - P_{B1}}{P_{Bm}} = \frac{D_V P}{RT Z_G} \frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{Bm}} \quad (12)$$

Logo a taxa de absorção de um componente do A, por unidade de tempo e área, é dada por:

$$N'_A = K'_G P \left[\frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{Bm}} \right] \quad (13)$$

Ou

$$N'_A = K_G (P_{AG} - P_{Ai}) \quad (14)$$

Onde:

P_{Bm} -> Média logarítmica das pressões parciais dada por:

$$P_{Bm} = \frac{P_{B2} - P_{B1}}{\ln \frac{P_{B2}}{P_{B1}}} \quad (15)$$

K'_G -> Coeficiente de transferência de massa no filme gasoso

$$K_G' = \frac{D_V}{RTZ_G} \quad (16)$$

K_G -> Coeficiente global de transferência de massa no filme gasoso

$$K_G = \frac{D_V P}{RTZ_G P_{Bm}} \quad (17)$$

Para o cálculo da difusividade cinética no gás (D_G), Arnold e Gilliland propuseram a seguinte fórmula empírica:

$$D_G = 0,0043 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (18)$$

Onde:

T-> Temperatura absoluta, em kelvin

P-> Pressão total, em atmosfera

M_A, M_B -> Peso molecular dos componentes, em kg/kg-mol

v_A, v_B ,-> Volume molar dos componentes no ponto de ebulição, em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ ou l/kg-mol

A taxa de difusão nos líquidos é mais lenta que nos gases, e misturas de líquidos, sem agitação, podem requerer maior tempo para alcançar o equilíbrio. Isso se deve ao fato das moléculas estarem mais agrupadas, tornando o espaço entre elas menor, devido a força de coesão no líquido ser maior que no gás.

Embora não exista atualmente nenhuma base teórica para a taxa de difusão em líquidos comparáveis com a teoria cinética dos gases, a equação básica é tomada como semelhante à dos gases, ou para concentrações diluídas:

$$N_A' = -D_L \frac{dC_A}{dz} \quad (19)$$

Integrando,

$$N_A' = -D_L \left[\frac{C_{A2} - C_A}{z_L} \right] \quad (20)$$

Como a espessura do filme é raramente conhecida, a equação (20) é reescrita na forma:

$$N_A' = k_L(C_{Li} - C_{AL}) \quad (21)$$

Onde: N_A' -> Taxa global de transferência de massa
 C_{Li} e C_{AL} -> concentração do componente A na fase líquida no equilíbrio e concentração inicial do componente A na fase líquida, respectivamente.

Z_L -> Espessura do filme líquido.

D_L -> Difusividade no líquido

$k_L = \frac{D_L}{Z_L}$ -> Coeficiente de transferência de massa relativo à fase líquida.

Para determinação da difusividade no líquido, os resultados mais avançados foram conseguidos por Arnold, o qual supôs que a teoria cinética dos gases, com uma aproximação, pode ser aplicada aos líquidos, levando-se em consideração o choque entre as moléculas. Arnold descreveu a difusividade no líquido, à temperatura de 20°C, pela seguinte fórmula:

$$D_L = \frac{0,01 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{AB \sqrt{\mu_B} \left(v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \text{ (cm}^2\text{/s)} \quad (22)$$

Onde: M_A, M_B -> Peso molecular dos componentes,

μ_B -> Viscosidade do solvente B, cP,

v_A, v_B -> Volumes molares (como para gases)

A B -> Coeficientes que associa as anormalidades entre os componentes. Para difusão de gases em água A = 1 e B = 4,7.

A determinação da difusividade para temperaturas diferentes de 20°C pode ser determinada pela fórmula de Nernst:

$$(D_L)_T = (D_L)_{20^\circ} [1 + b(T - 20^\circ C)] \quad (23)$$

Onde o valor de b é determinado pela fórmula:

$$b = 0,2 \frac{\sqrt{\mu_B(20^\circ C)}}{\sqrt[3]{\rho_B(20^\circ C)}} \quad (24)$$

Com:

μ_B : Viscosidade dinâmica do solvente a 20 °C, cP,

ρ_B : Densidade do solvente a 20 °C, kg/m³.

2.3.4. Taxa de Absorção

No estado estacionário do processo de absorção, a taxa de transferência de massa do material através do filme gasoso será a mesma que no filme líquido, e a equação geral de transferência de massa de um componente A pode ser escrita pela equação 25:

$$N'_A = k_G(P_{AG} - P_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (25)$$

Onde $(C_{Ai} - C_{AL})$ é a força motriz na fase líquida e $(P_{AG} - P_{Ai})$ é a força motriz na fase gasosa apresentados na Figura 2.4.

Como as taxas globais de transferência de massa no líquido e no gás também podem ser expressas respectivamente por

$$N'_A = k_L(C_{Li} - C_{AL}) = K_L(C_{Ae} - C_{AL}) \quad (26)$$

$$N'_A = k_G(P_{AG} - P_{Ai}) = K_G(P_{AG} - P_{Ae}) \quad (27)$$

tem-se:

$$N'_A = K_L(C_{Ae} - C_{AL}) = K_G(P_{AG} - P_{Ae}) \quad (28)$$

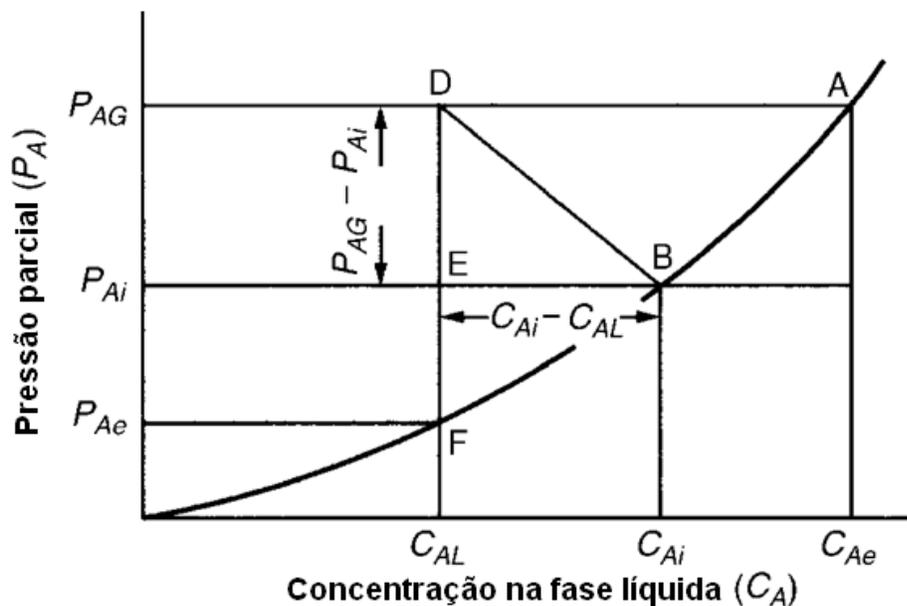


Figura 2.4. Forças motrizes nas fases gasosa e líquida

2.3.5. Relação entre o filme e os coeficientes globais de transferência de massa

Das equações 26 a 28, podemos extrair as seguintes equações:

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_L} \left[\frac{P_{AG} - P_{AL}}{C_{Ai} - C_{AL}} \right] \quad (29)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{AG} - P_{Ae}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] = \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{AG} - P_{Ai}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] + \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{Ai} - P_{Ae}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_G} \left[\frac{P_{Ai} - P_{Ae}}{P_{AG} - P_{Ai}} \right] \quad (30)$$

Substituindo-se a equação (29) na equação (30), obtém-se:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L} \frac{(P_{Ai} - P_{Ae})}{(C_{Ai} - C_{AL})} \quad (31)$$

Para soluções que obedecem à lei de Henry, $H = dP_A/dC_A \approx (P_{Ai} - P_{Ae})/(C_{Ai} - C_{AL})$, de forma que:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (32)$$

Por similaridade,

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H k_G} \quad (33)$$

Onde:

K_G e K_L : coeficientes globais de transferência de massa relativos à fase gasosa e a líquida, respectivamente.

H: Constante de Henry.

2.3.6. Cinética da Absorção

Considerando que nesse processo somente exista a reação entre sulfeto de hidrogênio e o reagente da solução e que somente o H_2S seja solúvel no líquido, o reagente do líquido não será solúvel no gás, podendo-se dizer que o H_2S move-se dentro da fase líquida e somente reage nessa fase.

A reação pode ser descrita da seguinte forma:



Onde o $S_{(g)}$ representa o H_2S e o $R_{(l)}$, reagente do líquido.

A equação global da velocidade deve levar em conta a resistência ao transporte de massa e a resistência da etapa da reação química. Desta forma, pode-se avaliar o fluxo mássico como uma função da concentração do H_2S no reator (coluna) pela equação:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dC_{Abs}}{dt} + \frac{dC_R}{dt} \quad (34)$$

onde:

$\frac{dC_{Abs}}{dt}$ -> Fluxo de absorção (processo físico)

$\frac{dC_R}{dt}$ -> Taxa da reação química (processo físico)

A contribuição cinética pode ser descrita pela equação:

$$\frac{dc}{dt} = -K C_{H_2S}^n C_{reagente}^m \quad (35)$$

onde:

K: constante cinética da reação, e

m,n: ordens individuais dos componentes da reação.

Logo, a equação cinética global para o processo de absorção com reação química pode ser obtida a partir da combinação das equações (28) e (35), obtendo-se:

$$\frac{dc}{dt} = K_L(C_{Ae} - C_{AL}) - K C_{H_2S}^n C_{reagente}^m \quad (36)$$

Capítulo III

ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

O gás natural, embora aparentemente seja apenas uma mistura de hidrocarbonetos leves na natureza, apresenta em sua constituição impurezas, tais como: sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, vapor de água, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, Compostos Orgânicos Voláteis (COV), compostos voláteis de cloro e flúor, compostos nitrogenados, monóxido de carbono, sulfeto de carbonilo, dissulfeto de carbono, compostos orgânicos de enxofre e cianeto de hidrogênio. Por isto, para sua comercialização, faz-se necessária uma purificação, objetivando-se a remoção total ou parcial dessas impurezas.

No caso do gás sulfídrico (H_2S), mais especificamente, a remoção deve-se principalmente ao seu caráter corrosivo na presença da água e à sua alta toxicidade, embora as especificações finais do gás dependam da sua utilização, do país onde é comercializado, assim como da necessidade dos clientes.

Existem vários métodos que podem ser utilizados para remover componentes ácidos do gás natural, tais como H_2S e CO_2 , e outras impurezas do fluxo de hidrocarboneto. Os processos que têm sido desenvolvidos para realizar o tratamento do gás natural podem variar de uma simples lavagem a operações complexas. Em muitos casos, a complexidade dos processos surge a partir da necessidade de recuperação da impureza ou da reutilização dos materiais utilizados para removê-las.

A aplicação de um determinado processo é difícil de definir, pois vários fatores devem ser considerados, a saber:

- Tipos e concentrações de contaminantes no gás
- O grau de contaminante a ser removido
- A seletividade exigida para remoção do gás ácido
- A temperatura, a pressão, o volume e a composição do gás a ser processado
- A relação entre o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio no gás
- A conveniência do processo de recuperação de enxofre, devido a questões econômicas ou ambientais.

Os mais importantes processos e seus agrupamentos aceitos para remoção do H₂S foram propostos por Kohl e Nielsen (1997). São eles:

- Absorção em um líquido
- Adsorção em um sólido
- Permeação através de uma membrana
- Conversão para outro composto químico

Nesta última década, um grande número de estudos e pesquisas sobre processos para remoção do H₂S foi descrito, principalmente pelo desejo de se trabalhar com uma fonte de energia fóssil muito menos poluente que o petróleo e o carvão mineral e de maior valor agregado.

Chatterjee *et al.* (1997) apresentaram estudos para remoção seletiva do H₂S com duas membranas de poli(éter uretano) e duas de poli (éter uretano ureia), tendo como compostos poliéster os óxidos de etileno e propileno.

Bhide *et al.* (1997) usaram um processo híbrido para remoção de gases ácidos do gás natural, combinando permeação através de uma membrana, seguida de uma absorção com dietanolamina.

Em 1998, Janssen *et al.* estudaram um processo para a remoção do gás sulfídrico de águas e gases residuais, usando bactérias aeróbias do tipo *Thiobacillus*, as quais oxidam os gases ácidos presentes nas águas e os gases de produção, transformando-os em enxofre coloidal.

Chiang *et al.* (2000) estudaram a difusão de H₂S em carvão ativo.

Em 2000, Shin *et al.* investigaram o uso de catalisadores seletivos, VO_x/SiO₂ e V₂O₅, para as reações de oxidação de H₂S a enxofre elementar. Estes estudos foram realizados em reatores de leito fixo e demonstraram um aumento de 90% na oxidação.

Souza (2001) estudou a remoção do H₂S do gás natural, usando zeólitas 5A e 13X e óxido de zinco Zinox.

Yasyerli *et al.* (2002) estudaram a remoção do H₂S do gás natural pela adsorção com uma zeólita natural, a clinoptilolita. O estudo da adsorção do H₂S foi feito em um sistema de leito fixo, com temperatura variando entre 100 °C e 600 °C, a pressão atmosférica.

Qifei Wu *et al.* (2003) relataram resultados de adsorção de H₂S em policristais de óxido de urânio (UO₂), usando espectroscopia de fotoelétrons e temperatura programada de dessorção .

Lopes (2003) estudou a dessulfurização do gás natural utilizando sistemas microemulsionados e aminas.

Li Zhou *et al.* (2004) usaram um tipo especial de adsorvente, em que grãos sólidos(sílica gel) foram revestidos por uma camada de líquido, o N-metil-2-pirrolidona, para aumentar a adsorção do H₂S.

Em 2005, Eun-Ku Lee *et al.* realizaram trabalhos sobre a oxidação do H₂S provenientes de misturas gasosas. Eles usaram catalisadores de óxido de ferro suportados em MgO, Al₂O₃, SiO₂ e ZrO₂, que melhoraram a oxidação em temperatura ambiente.

Cachina *et al.* (2005) usaram paligorsquita intercalada com zinco para adsorção de H₂S do gás natural.

Martinelli *et al.* (2005) usaram as zeólitas 13X e Zinox 380 como adsorventes do H₂S do gás natural. A adsorção ocorreu a 25 °C.

Silveira (2006) estudou o desempenho de resinas de troca iônica (MN-202 de base poliestireno e divinilbenzeno, A-850 de base de acrílico e divinilbenzeno e A-847 de base de acrílico e divinilbenzeno), para remoção do H₂S.

Sang-Hak *et al.* (2006) usaram membranas líquidas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) para remoção de gases ácidos, como H₂S e CO₂, do gás natural.

Em 2006, Junfeng e Zhiquan removeram H₂S de correntes gasosas, reduzindo-o a enxofre, usando um processo de adsorção com cloreto cúprico.

Em 2006, Jian-Gang Lu *et al.* fizeram um estudo sobre a seletividade de soluções de metildietanolamina (MDEA) e 2-t-butilamino-2- etoxietanol (TBEE), em reator de leito fixo, para promover a purificação de misturas gasosas contendo remoção do H₂S

Em 2007, Gerçel *et al.* removeram sulfeto de hidrogênio de gases ácidos a temperatura ambiente, através de um reator eletroquímico, usando um solução alcalina de sulfato de sódio como eletrólito.

Nóbrega (2007) estudou a desidratação do gás natural utilizando microemulsão como adsorvente em uma coluna de absorção recheada.

Em 2007, Godini e Mowla fizeram um estudo da seletividade da absorção do CO₂ e H₂S, provenientes de misturas gasosas, em soluções aquosas de monoetanolaminas (MEA). Estes estudos foram realizados em reatores de leito fixos.

Em 2007, Ball *et al.* demonstraram o potencial da oxidação bacteriana como um método de purificação de gases ácidos, utilizando uma cultura contínua de *Chlorobium limicola* para remoção sulfeto de hidrogênio.

Em 2007, Wang *et al.* usaram mesoporos de sílica SBA-15 com nanopartículas de ZnO, a baixas temperaturas, para adsorção de H₂S em correntes de gás.

Em 2008, Guijun Ma *et al.* fizeram um trabalho demonstrando a possibilidade de conversão de H₂S em hidrogênio e enxofre e usando uma reação fotocatalítica de radiação na base CdS.

Existem atualmente mais trinta processos de remoção de H₂S do gás natural, embora a chave para escolha do processo esteja na concentração de sulfeto de hidrogênio no gás de alimentação, devendo-se, contudo, levar em conta outros fatores, tais como: uma análise mais detalhada do gás alimentado, temperatura e pressão operacional, seletividade exigida para remoção do H₂S, regulamentos ambientais vigentes, especificações de vendas, entre outros. A Figura 3.1 mostra, em geral, quando estes processos devem ser usados.

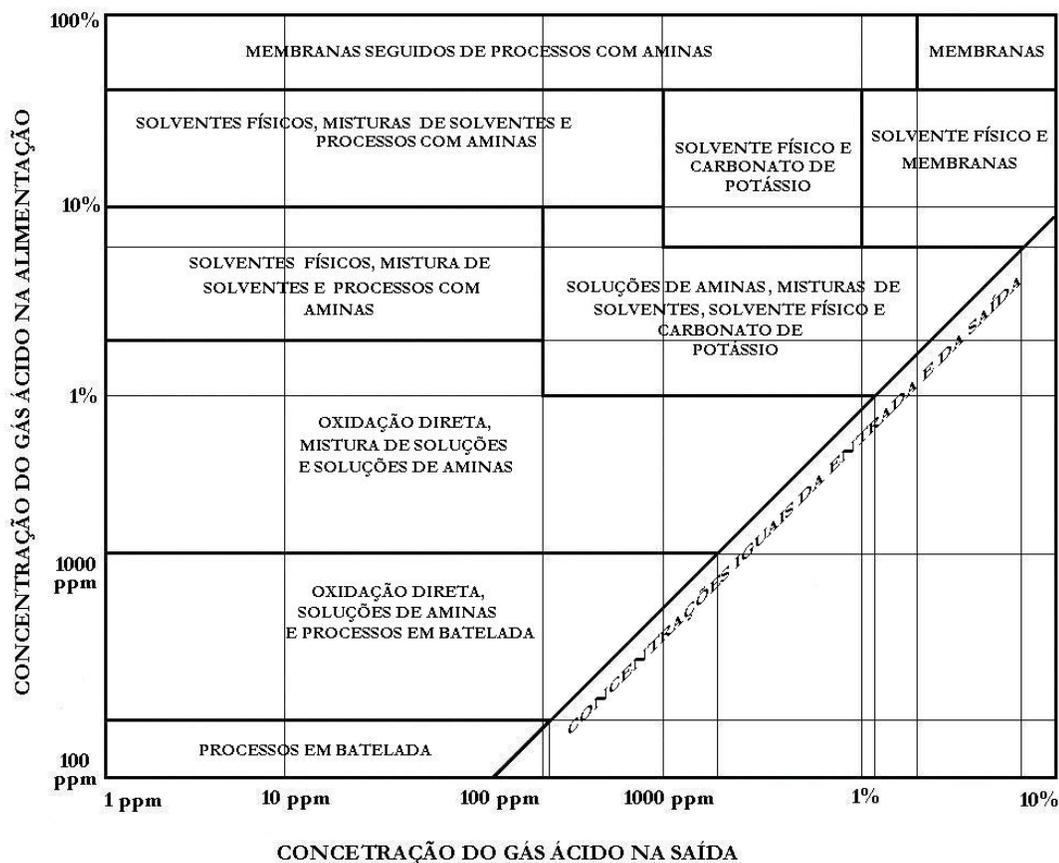


Figura 3. 1 Guia para seleção do processo de remoção de enxofre do gás (TENNYSON e SCHAFF, 1997).

Na ótica de Nagl (1997), a seleção de um processo de remoção de H₂S depende de vários fatores, tais como: a composição e a variedade da corrente gasosa, do custo de energia envolvido no tratamento, do teor de H₂S presente, da natureza dos contaminantes e da quantidade absoluta de H₂S que pode ser efetivamente removida. Entretanto, do ponto de vista comercial, os diversos processos de conversão de H₂S em produtos inócuos, como enxofre ou sulfatos de sódio ou de cálcio, disponíveis no mercado industrial, só são considerados vantajosos quando a recuperação é econômica (SONG e SALVAGNINE, 2001). Por isso, é comum o lançamento contínuo de baixos teores de H₂S diretamente na atmosfera, que, segundo trabalhos realizados por CADLE e LEDFORD (1966), acabam retornando ao ambiente sob forma de SO₂, oxidado pelo ozônio presente na atmosfera, conforme a equação química abaixo:



Apesar da existência de vários processos para o tratamento do gás natural utilizados pela indústria petrolífera para remoção do H₂S, da maioria deles produzem derivados de aminas prejudiciais às torres de destilação, precipitados insolúveis que provocam entupimento dos dutos e originam resíduos de grande impacto ambiental. Nesse contexto a avaliação da cinética de remoção do H₂S do gás natural surge como um procedimento valioso para o tratamento do gás natural e destino dos subprodutos do processo. Esta avaliação, realizada numa coluna de absorção recheada com anéis de Raschig, por onde o gás natural contaminado com H₂S atravessava uma solução estagnada, comparará as curvas obtidas e realizará o estudo das reações, os quais permitirão não somente determinar a eficiência e a etapa controladora da transferência de massa dos processos envolvidos, como também, efetuar um estudo cinético mais aprofundado e análise do potencial comercial de cada reagente e seus subprodutos.

Capítulo IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. Metodologia Experimental

4.1. Materiais e Reagentes

Para desenvolver este trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes químicos de análise:

- Agitador mecânico (Modelo 752 – Fisaton);
- Analisador de sulfeto de hidrogênio Green Line 8000;
- Balança analítica com precisão de 0,0001 grama (Modelo AG-200 – GEHAKA);
- Bomba de vácuo (Modelo TE-058 – TECHINAL);
- Centrífuga (Modelo Q222T28 – QUIMIS);
- Coluna de absorção de acrílico;
- Enchimento da coluna (anéis de Raschig);
- Estufa (Modelo MA 033 – MARCON);
- Tensiômetro (Modelo K8 – KRÜSS);
- Tubos, válvulas e conexões em geral;
- Válvula reguladora de pressão de simples estágio específica para H₂S (Modelo 322 – CONCOA)
- Vidraria em geral;
- Ácido sulfúrico (MERCK);
- Cilindro de gás padrão de sulfeto de hidrogênio 80 ppm com metano como balanço (WHITE MARTINS);
- Cilindro de gás padrão de sulfeto de hidrogênio 77 ppm com metano como balanço (WHITE MARTINS);
- DEA (OXITENO), 99%;
- Hidróxido de sódio (MERCK), 99%;
- MEA (OXITENO), 99%;
- Permanganato de potássio (MERCK), 99%.

4.2. Ensaio de Absorção

4.2.1. Coluna

Os ensaios experimentais para determinação da cinética de remoção do sulfeto de hidrogênio foram realizados em uma coluna de absorção de acrílico (Figura 4.3) confeccionada na própria UFRN. Essa coluna, cujas dimensões são apresentadas na Figura 4.1, possui altura de 56 cm e diâmetros externo e interno de 59,85 mm e 51,85 mm, respectivamente.

Para cada um dos ensaios, foram colocados na coluna:

- 500 ml de solução (líquido usado para absorção)
- 465 anéis de Raschig

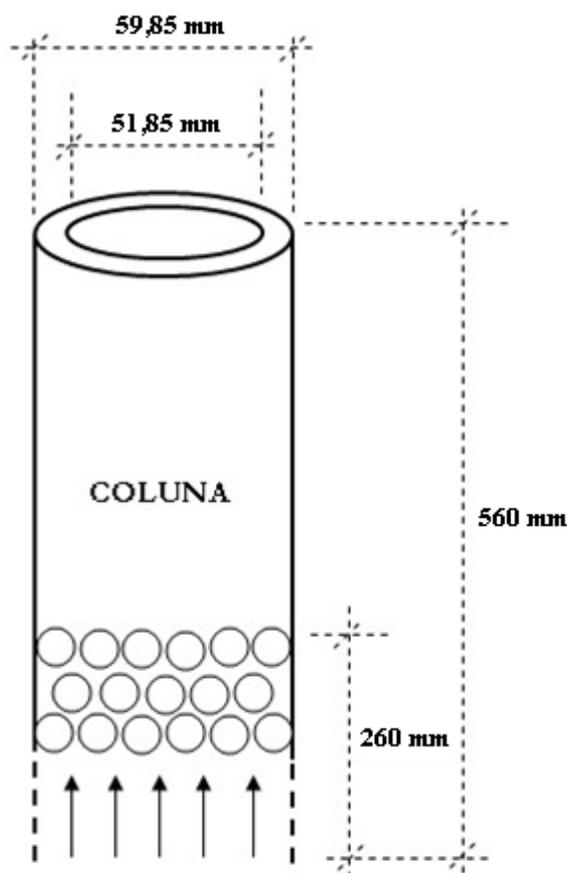


Figura 4.1. Dimensões da coluna de absorção.

Os anéis de Raschig (Figura 4.2) foram utilizados com a finalidade de aumentar a superfície de contato entre as fases e evitar a formação de caminhos preferenciais. Cada um dos 465 anéis apresenta as seguintes medidas: 9,65 mm de comprimento, diâmetro externo de 9,80 mm e diâmetro interno de 5,30 mm.

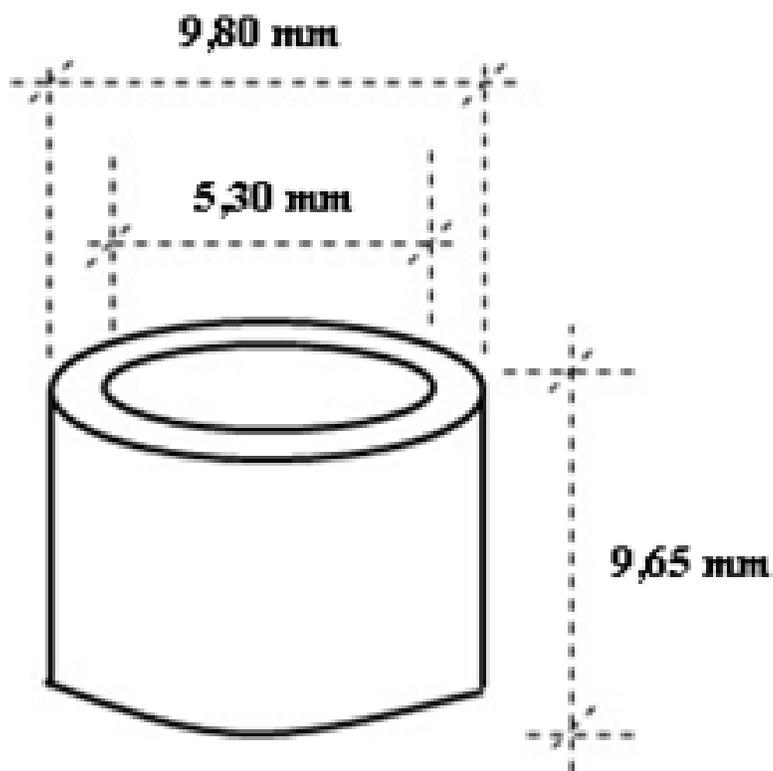


Figura 4.2. Dimensões dos anéis de Raschig



Figura 4.3. Coluna de absorção

4.2.2. Metodologia

Um gás padrão, de 77 ppm ($107,56 \text{ mg/m}^3$) de H_2S , com metano como balanço, foi borbulhado na parte inferior da coluna de acrílico (Figura 4.4) a uma vazão de 1600ml/min. e a pressão de 1 atmosfera.

Na coluna, o gás entrava em contato com 500 ml da solução sequestrante, onde ocorriam os processos de absorção e reação química. Como absorventes do H_2S , foram utilizados soluções aquosas de:

- Dietanolamina (DEA),
- Hidróxido de sódio,
- Monoetanolamina (MEA),
- Permanganato de potássio.

Todas as soluções utilizadas para remoção eram bastante diluídas, pois o soluto, sulfeto de hidrogênio, presente na corrente gasosa que atravessava a coluna apresentava-se em dezenas de partes por milhão (ppm), não fazendo sentido desta forma o uso de soluções concentradas. A concentração do sulfeto de hidrogênio presente no gás padrão em ppm de H_2S , não foi escolhida por acaso, mas em virtude de ser esta uma média presente nas extrações de gás natural.

Após o contato com a solução absorvente, na coluna de absorção, o gás tratado sai pela parte superior da coluna, por onde era monitorado pelo analisador de sulfeto de hidrogênio GL.

A Figura 4.4 apresenta uma descrição do aparato experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho, o qual é mostrado na foto, Figura 4.5.

As Figuras 4.6 e 4.7 são fotos do analisador de H_2S e do controle remoto da unidade de análise de H_2S utilizadas na determinação do sulfeto de hidrogênio presente na corrente gasosa que saía na parte superior da coluna, respectivamente.

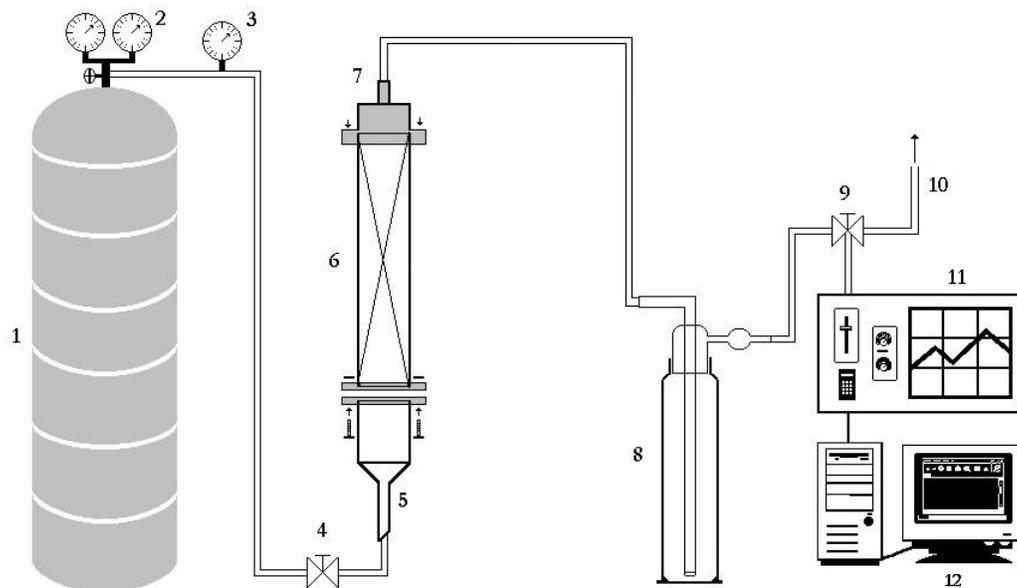


Figura 4.4. Representação do aparato experimental da purificação do gás

- 1 – Cilindro de gás padrão;
- 2 – Válvula reguladora de pressão;
- 3 – Medidor de vazão;
- 4 – Válvula de controle;
- 5 – Entrada do gás na coluna;
- 6 – Coluna de acrílico recheada com anéis de Raschig;
- 7 – Saída do gás na coluna;
- 8 – Frasco lavador de gás;
- 9 – Válvula de três vias (divisão de fluxo);
- 10 – Purga;
- 11 – Analisador de sulfeto de hidrogênio GL;
- 12 – Computador.



Figura 4.5. Ensaio de absorção em operação



Figura 4.6. Analisador de H₂S.



Figura 4.7. Controle remoto da unidade de análise de H₂S.

4.2.3. Preparação das Soluções Reagentes

Foram realizados os seguintes passos para preparação das soluções:

- Pesou-se a massa do reagente, baseados na relação estequiométrica de cada reação química entre o absorvente e o sulfeto de hidrogênio, numa balança analítica com precisão de 0,0001 grama (Modelo AG-200 – GEHAKA);
- Preparou-se um litro de solução pela dissolução do reagente pesado em água destilada;
- Retirou-se 5 mL da solução;
- Com os 5 mL, preparou-se uma nova solução de 500 mL por diluição com água destilada.

A Tabela 4.1. apresenta a massa de cada reagente pesada para preparação das soluções colocadas na coluna, com vistas a remover o H₂S do gás.

Tabela 4.1. Características quantitativas dos reagentes.

Reagente	Massa pesada (g)
Dietanolamina (DEA)	0,6675
Hidróxido de sódio	0,9425
Monoetanolamina (MEA)	0,7143
Permanganato de potássio.	0,7443

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e Discussões

5.1. Avaliação da Absorção do H₂S

Para realizar os ensaios de absorção do sulfeto de hidrogênio foram utilizadas soluções diluídas de hidróxido de sódio, permanganato de potássio, monoetanolamina, dietanolamina, além de água destilada. Em cada ensaio uma destas soluções era colocada em uma coluna de absorção, na qual era introduzido pela sua parte inferior o gás natural sintético com as seguintes condições de operação: gás padrão com 77 ppm (107,56 mg/m³) de H₂S, com metano como balanço, vazão de 1600 mL/min., 1 atm na entrada do sistema e solução absorvente a 27 °C.

A seguir nos subitens abaixo, relatar-se-á o comportamento de cada uma dessas curvas de absorção.

5.1.1. Absorção do H₂S pela Água

A curva da Figura 5.1 apresenta a variação da fração molar do sulfeto de hidrogênio no fluxo de gás padrão que sai pela parte superior da coluna, que foi monitorada pelo analisador de H₂S.

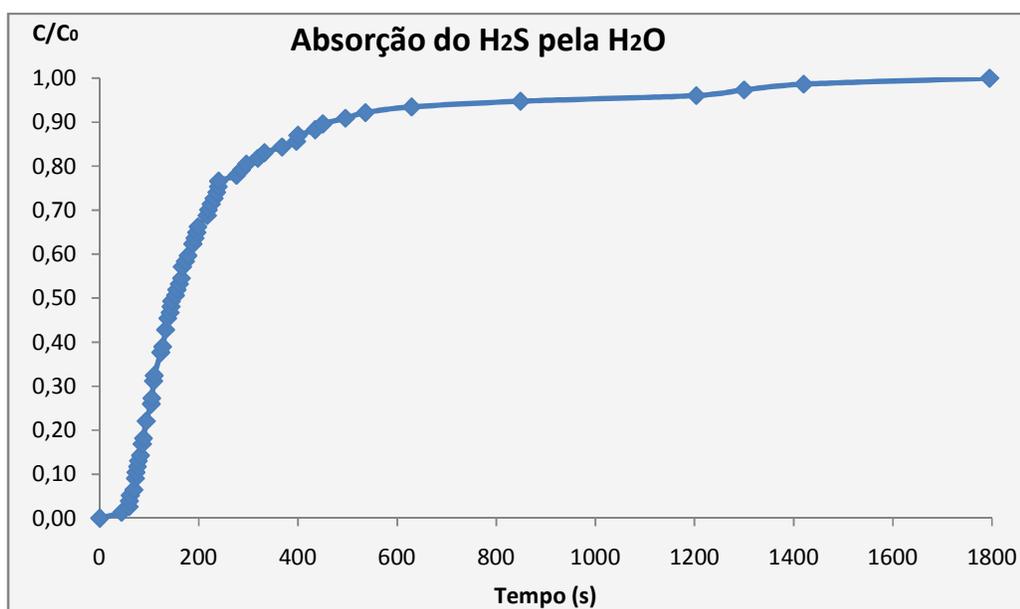


Figura 5. 1. Absorção do H₂S em H₂O

No estudo do processo de absorção sem reação química, o fluxo de absorção é determinado pelo gradiente entre concentração do H_2S em equilíbrio no líquido (que é considerado a concentração final de saturação do H_2S no líquido) e a concentração de H_2S no líquido a cada instante, conforme a equação 26 (página 24). Por isso, a transferência de H_2S é rápida inicialmente e, à medida que a concentração do H_2S no líquido aumenta, ocorre a diminuição na velocidade de transferência, em virtude da diminuição da força motriz do processo, dada pela diferença ($C_{Ae} - C_{AL}$) ou $(1 - C/C_0)$.

O comportamento da curva apresentado na Figura 5.1 comprova a influência do gradiente de concentração no processo de transferência de massa, pois, no momento em que a concentração do líquido aproximou-se da concentração de saturação do H_2S na água, aproximadamente 8 minutos (mais precisamente 496 segundos), a curva que apresentava um comportamento exponencial ficou praticamente paralela ao eixo do tempo.

5.1.2. Absorção do H₂S pelo Hidróxido de Sódio

A Figura 5.2 apresenta a curva de absorção do H₂S pelo hidróxido de sódio. No eixo das coordenadas, tem-se a fração molar do sulfeto de hidrogênio no fluxo de gás padrão que sai pela parte superior da coluna e, no eixo das abscissas, temos o tempo, em segundos.

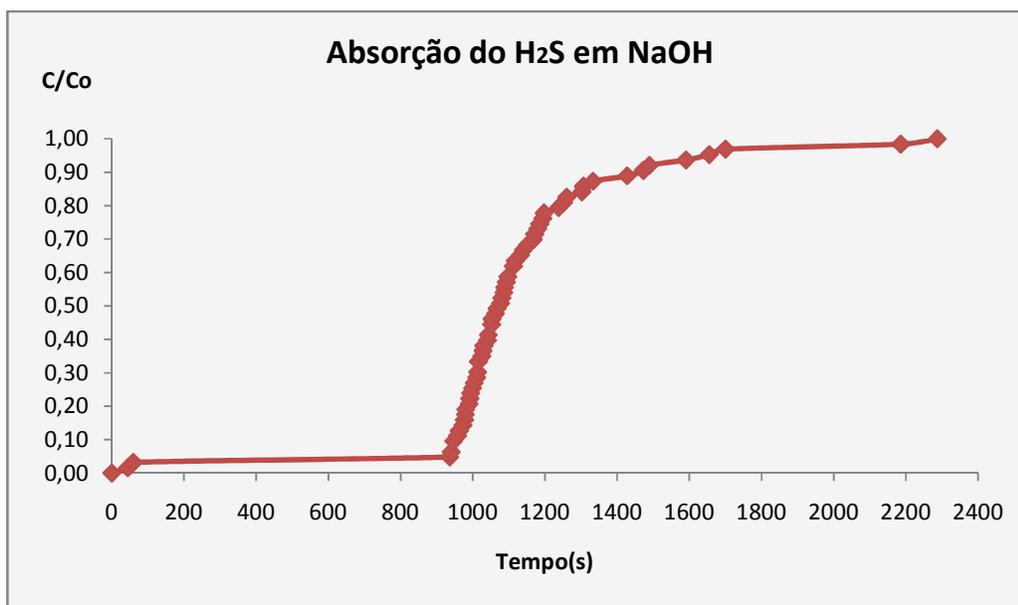


Figura 5.2. Absorção do H₂S em NaOH

Neste caso, além da absorção física, que ocorreu na curva da absorção do H₂S pela água, é observado também outro componente que interfere no fluxo de transferência de massa representado pela taxa de reação química.

Durante a primeira etapa desta curva, que vai até os 15 minutos aproximadamente, praticamente todo sulfeto de hidrogenio transferido para o líquido reage imediatamente com o soluto absorvedor, no caso o hidróxido de sódio. Nesta etapa, temos a máxima transferência de massa entre as fases, pois o gradiente ($C_{Ae} - C_{AL}$) é máximo. A absorção física é lenta em relação a taxa da reação química. Portanto, conclui-se que o fator limitante a transferencia de massa é a absorção física, em função de a mesma ser muito lenta em relação a taxa da reação química nesta etapa. A partir deste ponto, a curva de absorção apresenta comportamento similar à da água, somente deslocando-se para a direita, conforme a Figura 5.3. O que era de se esperar, pois como não ocorre mais reação química, devido ao consumo de todo reagente absorvente (NaOH), a diferença $(1 - C/C_0)$ volta a ser a única força motriz da absorção.

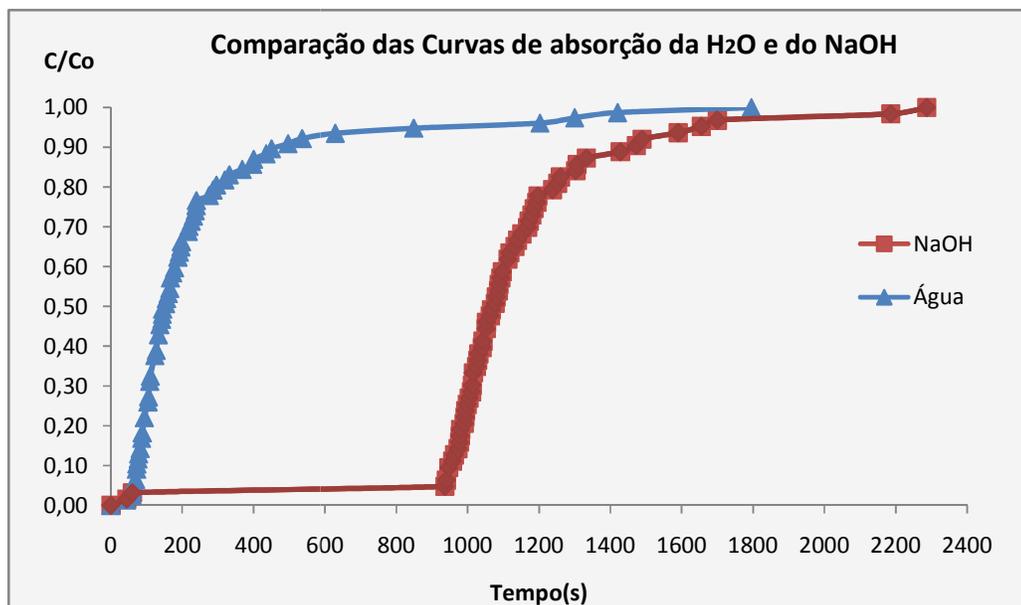


Figura 5.3. Comparação das curvas de absorção da água e do hidróxido de sódio.

A reação que ocorre entre o sulfeto de hidrogênio e o hidróxido de sódio durante o processo de absorção do gás sulfídrico, representada pela equação (39), produz um sal solúvel em água de cheiro parecido com ovo podre - o sulfeto de sódio.

Este sal é perigoso, pois, além de causar queimaduras ou irritações no contato com a pele, também reage com ácidos, formando sulfeto de hidrogênio.

O sulfeto de sódio é aplicado na depilação de couro, na indústria metalúrgica e no processo Kraft de celulose.



5.1.3. Absorção do H₂S pelo Permanganato de Potássio

A curva que representa a fração molar do H₂S presente na corrente de gás que sai da coluna de absorção, em função do tempo, quando reage com o permanganato de potássio é apresentada na Figura 5.4.

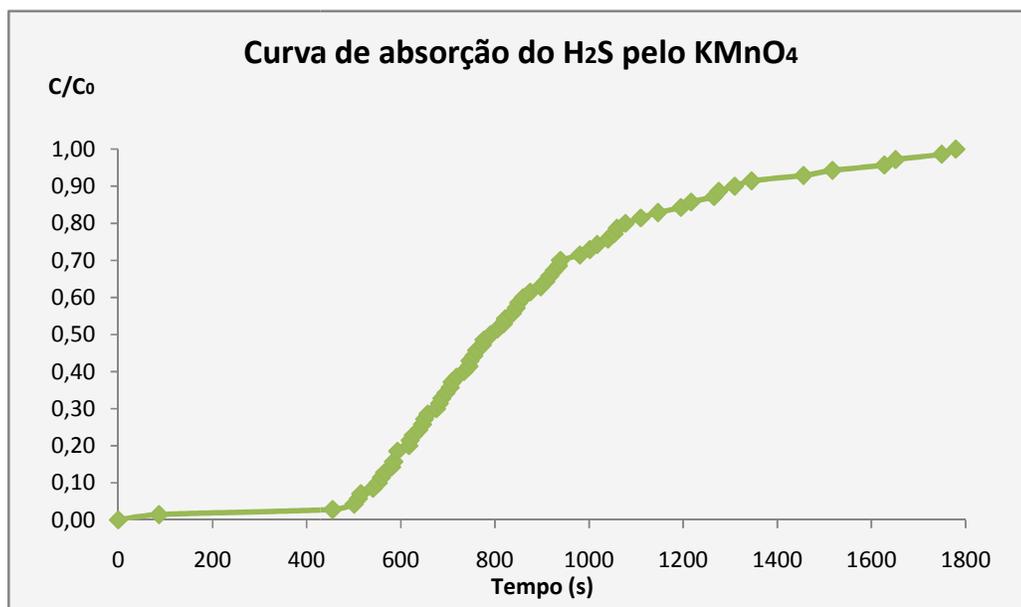


Figura 5.4. Absorção do H₂S em KMnO₄

Analisando a Figura 5.4, pode-se observar que a curva deste experimento também se desloca para a direita, assim como a curva de absorção do H₂S pelo hidróxido de sódio, isto em relação à curva da absorção com água. No entanto, tal deslocamento dá-se de forma diferente, ou seja, não se apresenta de forma paralela à curva da água. Paralelismo este que ocorre na absorção com a solução de hidróxido de sódio. O não paralelismo da curva absorção do sulfeto de hidrogênio pelo permanganato de potássio em relação à curva da água, conforme é demonstrado na Figura 5.5, ocorre devido reação química entre o sulfeto de hidrogênio e o permanganato de potássio prolongar-se até o início da saturação do sulfeto. Inicialmente, à reação química, que apesar de ser mais lenta que a taxa absorção, consegue remover o H₂S do gás a uma velocidade maior que a absorção, pois a concentração do reagente (permanganato de potássio) é alta. No entanto, após a redução da concentração do reagente, a velocidade da reação diminui e a absorção física passa a predominar no processo. Desse momento até iniciar-se a saturação do sulfeto de hidrogênio na solução a reação ocorre, mas de forma lenta.

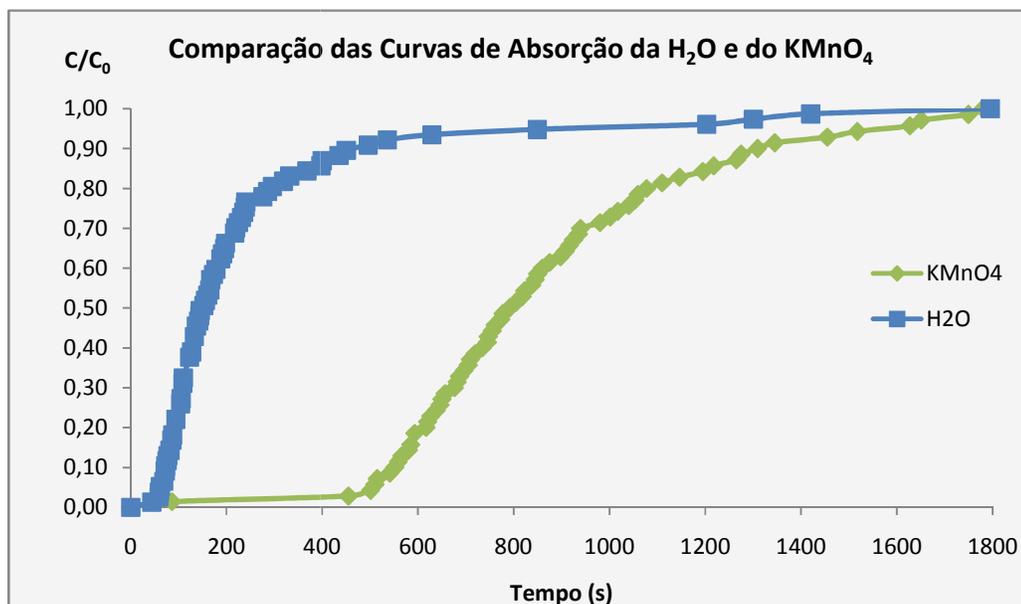
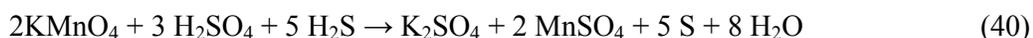


Figura 5.5. Comparação das Curvas de Absorção da Água e do KMnO₄

A reação representada pela equação (40) ocorre durante a remoção do H₂S da corrente de gás natural que atravessa a solução de permanganato de potássio.



Essa reação resulta em produtos de grande importância comercial: o enxofre coloidal e dois sais, o sulfato de potássio e o sulfato de manganês.

O sulfato de manganês é usado na agricultura e pecuária e como fonte de energia para as plantas e animais. Na indústria, esse produto é usado na fabricação de fósforo, pilhas secas, ligas não-ferrosas, eletrodos para soda, catalisadores, tintas, cerâmicas e na indústria farmacêutica.

O sulfato de potássio é muito utilizado como fertilizante.

O enxofre é sem dúvida, economicamente falando, o mais importante produto dessa reação, devido às suas inúmeras aplicações industriais, tais como: produção de ácidos para baterias, de pólvora e vulcanização da borracha.

5.1.4. Absorção do H₂S pelo MEA e pelo DEA

As duas curvas apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7 mostram os diferentes comportamentos da absorção do sulfeto de hidrogênio pela monoetanolamina (MEA) e o dietanolamina (DEA). A curva do MEA, que se assemelha à curva da absorção com a solução de hidróxido de sódio, como mostra a Figura 5.8, e a do DEA, que se assemelha à curva da absorção com o permanganato de potássio, como mostra a Figura 5.9.

O comportamento apresentado por essas curvas mostra que a reação com o MEA é mais intensa do que a com o DEA na primeira etapa da absorção, sendo o MEA consumido totalmente nesta etapa, por isso a semelhança com a curva de absorção pelo hidróxido de sódio. No entanto, no caso do DEA a reação química não cessa na primeira etapa da absorção, continuando ocorrendo mesmo que mais lentamente, assim como aconteceu com a absorção pelo permanganato de potássio. A observação desse fato pode ser constatada através da região de ruptura da curva de saturação: no MEA, compreende o tempo de 350 segundos a aproximadamente 800 segundos, enquanto a mesma região da curva de saturação do DEA se inicia aos 200 segundos e se prolonga até aproximadamente os 1000 segundos.

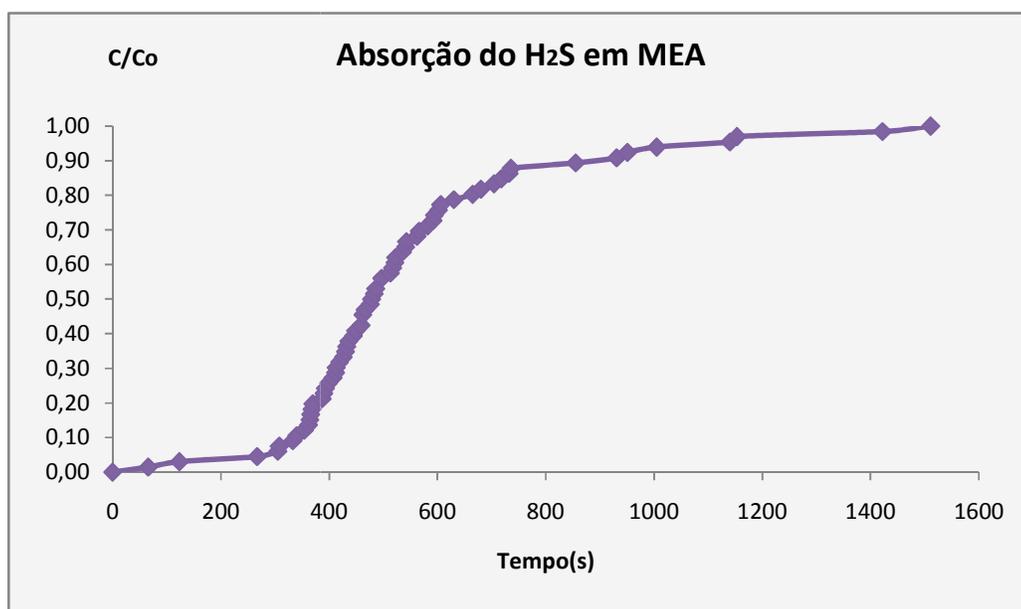


Figura 5.6. Absorção do H₂S em MEA

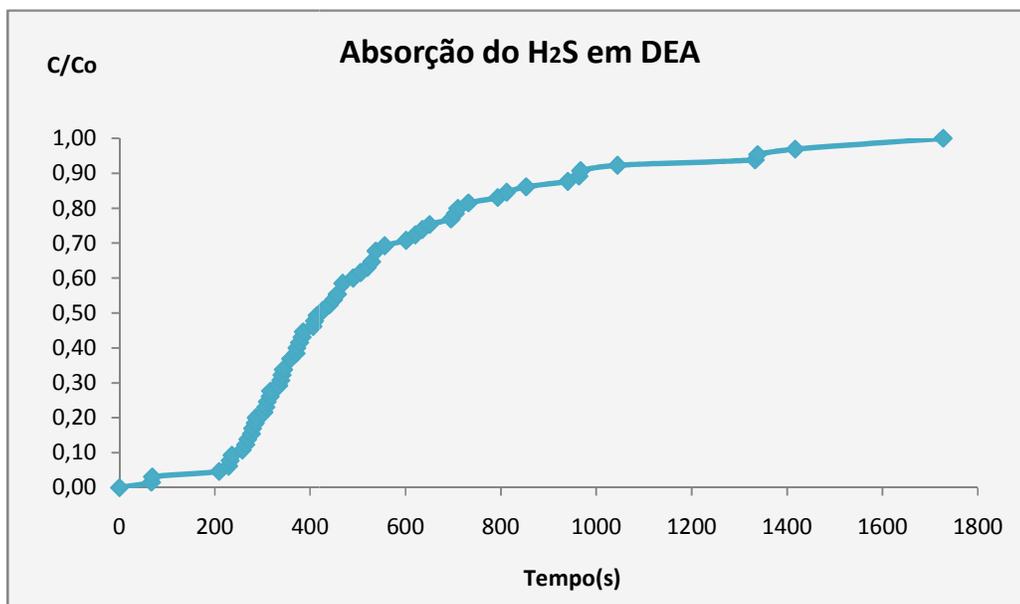
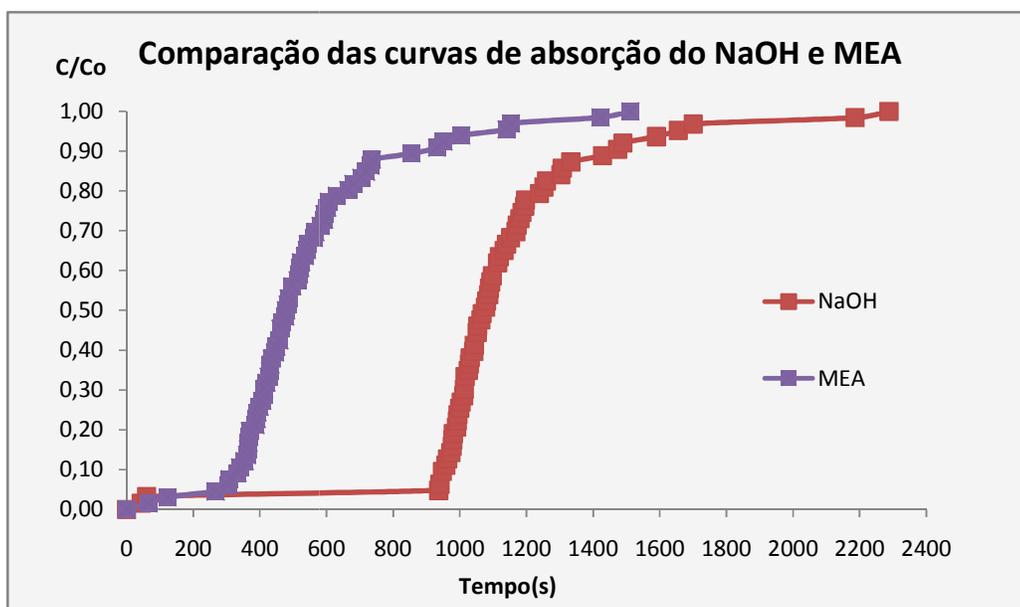
Figura 5. 7. Absorção do H₂S em DEA

Figura 5. 8. Comparação das curvas de absorção do NaOH e MEA

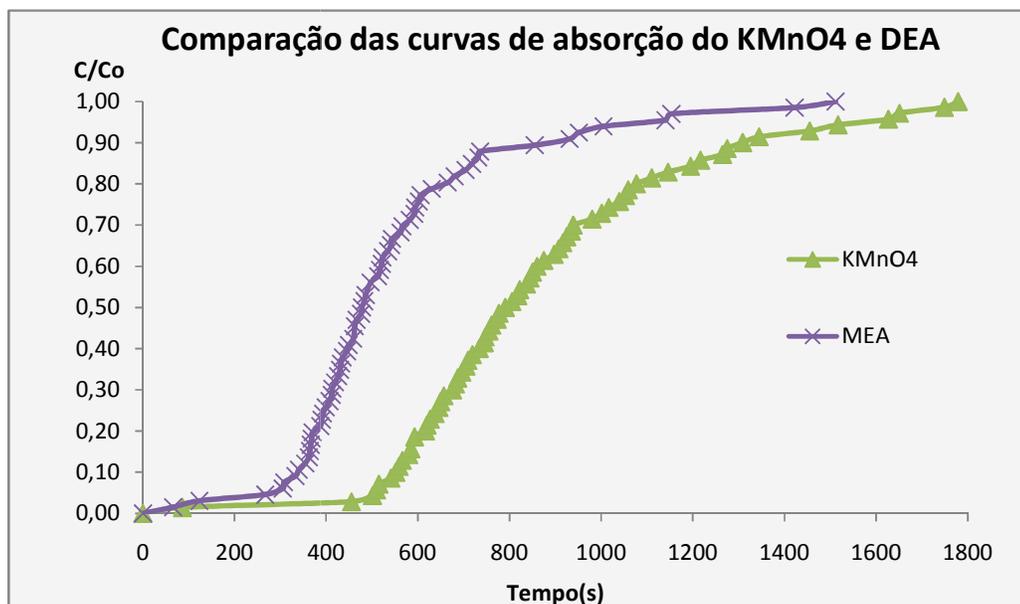
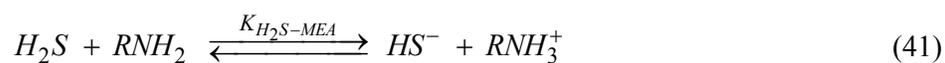
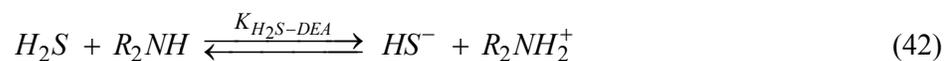


Figura 5. 9. Comparação das curvas de absorção do KMnO4 e DEA

A equação química (41) representa a formação dos íons HS^- gerados pela reação entre a monoetanolamina e o sulfeto de hidrogênio. A formação desses íons é relativamente pequena, em função da baixíssima constante de equilíbrio da reação de formação do bissulfeto. Conseqüentemente, a concentração do HS^- no seio do líquido é igual à sua concentração no filme do líquido.



A equação (42) representa a reação de remoção do H_2S com o DEA, a qual ocorre de maneira similar à da monoetanolamina.



5.1.5. Comparação das Curvas de Absorção do H₂S

A Figura 5.10 apresenta as curvas de absorção do sulfeto de hidrogênio em relação à: água, dimetanolamina, monoetanolamina, permanganato de potássio e hidróxido de sódio, respectivamente.

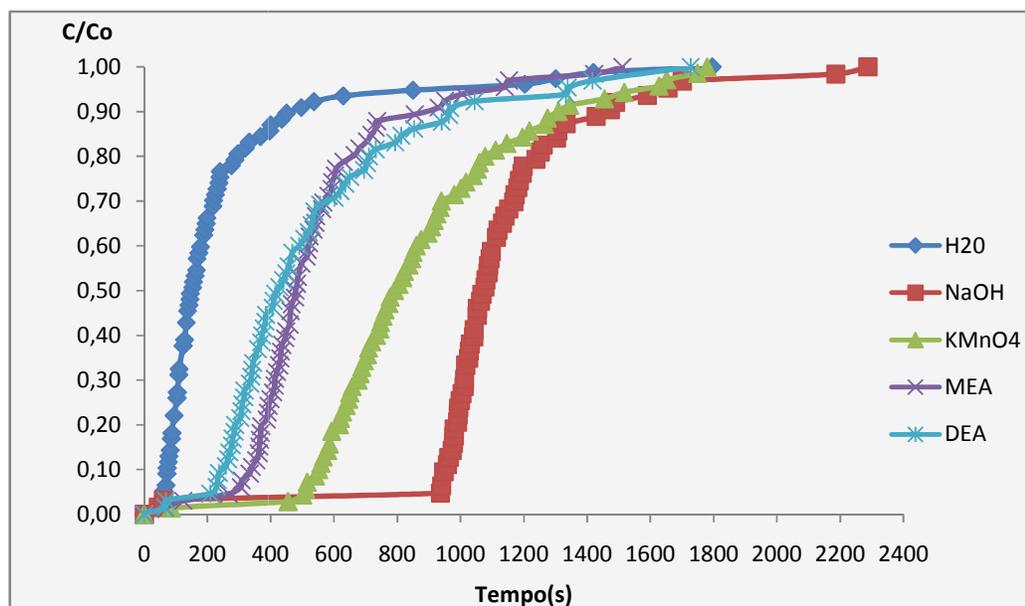


Figura 5.10. Curvas de absorção do H₂S

Nesta figura constata-se nitidamente que todas as curvas deslocam-se para direita em relação à curva de absorção pela água. Nas curvas onde a região de ruptura é paralela à da água podemos dizer que a reação (NaOH e MEA) ocorre de forma mais intensa. No outro caso (permanganato e DEA) a curva de ruptura tende a inclinar para a direita indicando que a absorção física do processo tem uma velocidade proporcional à reação química dos respectivos reagentes com o H₂S.

5.2.Determinação da Difusividade do H₂S no Gás Natural e no Líquido

A difusividade do H₂S no gás foi determinada pela equação (18), apresentada no capítulo II. O gás natural utilizado no experimento era composto de 90% de metano (CH₄) e 10% de etano (C₂H₆).

$$D_G = 0,0043 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \left(v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

Para as condições experimentais:

$$T = 300 \text{ K,}$$

$$P = 1 \text{ atm,}$$

$$M_A = 34 \text{ kg/kg-mol,}$$

M_B = 17,4 kg/kg-mol (Peso molecular relativo a mistura gasosa do gás natural: 90% de metano (CH₄) e 10% de etano (C₂H₆),

$$v_A = 32,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \text{ (Dado retirado da tabela em anexo),}$$

$$v_B = 31,82 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \text{ (Calculado com os dados da tabela em anexo).}$$

Substituindo-se os valores encontrados experimentalmente, tem-se:

$$D_{H_2S,GN} = 0,0043 \frac{300,15^{3/2}}{1 \left(32,9^{1/3} + 31,82^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{17,4}}$$

$$\boxed{D_{H_2S,GN} = 0,1623 \text{ cm}^2/\text{s}}$$

A difusividade do H₂S na água foi determinada através da equação (22), apresentada no capítulo II.

$$D_L = \frac{0,01 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{AB \sqrt{\mu_B} \left(v_A^{\frac{1}{3}} + v_B^{\frac{1}{3}} \right)^2} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

Para as condições experimentais:

$$M_A = 32 \text{ kg/kg-mol},$$

$$M_B = 18 \text{ kg/kg-mol},$$

$$\mu_B = 1 \text{ cP},$$

$$v_A = 32,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \text{ (Dado retirado da tabela em anexo),}$$

$$v_B = 18,8 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \text{ (Dado retirado da tabela em anexo).}$$

A B → Coeficientes que associam as anormalidades entre os componentes. Para difusão de gases em água A=1 e B=4,7.

Substituindo-se os valores encontrados experimentalmente, tem-se:

$$D_{H_2S,H_2O} = \frac{0,01 \sqrt{\frac{1}{34} + \frac{1}{18}}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{1} \left(32,9^{1/3} + 18,8^{1/3} \right)^2}$$

$$D_{H_2S,H_2O} = 1,804 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \text{ a temperatura de } 20^\circ\text{C}.$$

Como a temperatura do experimento foi de 27°C , para determinar a difusividade do H_2S na água a essa temperatura, usou-se a equação (23), apresentada no capítulo II.

$$(D_L)_T = (D_L)_{20^\circ} [1 + b(T - 20^\circ\text{C})]$$

Determinação do coeficiente b, equação (24):

$$b = \frac{0,2 \sqrt{\mu_B(20^\circ\text{C})}}{\sqrt{\rho_B(20^\circ\text{C})}}$$

$$b = \frac{0,2 \sqrt{1}}{\sqrt[3]{10^3}}$$

$$b = 0,02$$

Substituindo-se na equação (23), D_{H_2S,H_2O} a 27°C é igual a:

$$(D_L)_T = (D_L)_{20^\circ} [1 + b(T - 20^\circ C)]$$

$$D_{H_2S,H_2O_{27^\circ C}} = 1,804 \cdot 10^{-5} [1 + 0,02(27 - 20)]$$

$$D_{H_2S,H_2O_{27^\circ C}} = 2,057 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A difusividade do H₂S no gás natural é bem maior que no líquido (H₂O). Logo se conclui que a transferência de massa no líquido é quem controla o processo de absorção.

Diante deste fato, pode-se justificar o estudo das condições de transferência e reação química voltado para a fase líquida.

5.3.Determinação da concentração de equilíbrio do sulfeto de hidrogênio (H₂S) no líquido (C_{Ae})

Para determinação do C_{Ae}, usou-se o seguinte balanço de massa na coluna:

$$m_{entra} = m_{sai} + m_{absorvida} \quad (43)$$

$$QC_{H_2S,entra} dt = QC_{H_2S,sai} dt + dC_{H_2S,L} V_L \quad (44)$$

Reorganizando-se a equação (44), tem-se:

$$VC_{H_2S,L} = Q(C_{H_2S,entra} - C_{H_2S,sai})dt \quad (45)$$

Integrando

$$\int_0^{C_{Ae}} C_{H_2S,L} = \frac{Q}{V_L} \int_0^{t_f} (C_{H_2S,entra} - C_{H_2S,sai})dt \quad (46)$$

Onde:

$C_{H_2S,L}$ → Concentração do H₂S no líquido a cada instante

$C_{H_2S,entra}$ → Concentração do H₂S na corrente de gás que entra na coluna,

$$C_0 = 107,317 \text{ mg/m}^3$$

$C_{H_2S,sai}$ → Concentração do H₂S na corrente de gás que saída da coluna, C

Q → Vazão de entrada da corrente de gás na entrada da coluna = $2,667 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$

V_L → Volume de líquido na coluna = 0,5 L

Da equação (46), chega-se a:

$$C_{Ae} = \frac{Q}{V_L} \left(\int_0^{t_f} C_0 dt - \int_0^{t_f} C dt \right) \quad (47)$$

Da Figura 5.11, extraíram-se os valores de:

$$\int_0^{t_f} C_o dt = \text{área do retângulo (base}=1795 \text{ s e altura}=107,317\text{mg/m}^3)=192621,45$$

$$\int_0^{t_f} C dt = \text{área sob a curva} = 166430,974$$

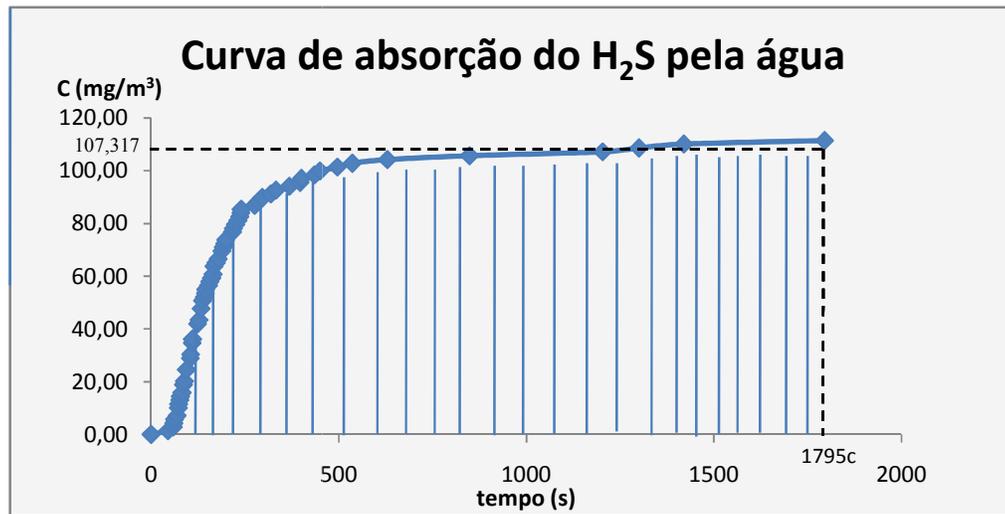


Figura 5.11. Curva de Absorção do H₂S pela água (Concentração x Tempo)

Substituindo-se na equação (47), tem-se:

$$C_{Ae} = \frac{2,667}{0,5} 10^{-5} (192621,45 - 166430,974)$$

$$C_{Ae} = 1,397 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

5.4.Determinação do coeficiente global de transferência de massa na fase líquida (K_L)

Partindo-se da equação (28):

$$N'_A = K_L(C_{Ae} - C_{AL})$$

Como

$$N'_A = \frac{dC_A}{dt} = K_L(C_{Ae} - C_{AL})$$

Reorganizando-se, tem-se:

$$\frac{dC_A}{(C_{Le} - C_L)} = K_L dt$$

Integrando

$$\int_0^{C_{Le}} \frac{dC_A}{(C_{Le} - C_L)} = K_L \int_0^{t_f} dt$$

Obtém-se a equação 48,

$$-\ln(C_{Le} - C_L) = K_L t_f \quad (48)$$

Aplicando-se a equação acima no *software Statistic 7.0* modo Quasi-Newton, com o C_L variando em função de t_f , encontrou-se:

$$K_L = 0,004587 \text{ s}^{-1}$$

onde o coeficiente de correlação foi igual a 0,9439.

5.5. Determinação da ordem e da constante cinética da reação de remoção H₂S

A determinação da ordem e da constante cinética de cada reação foi obtida através da equação (36):

$$\frac{dC}{dt} = K_L(C_{Ae} - C_{AL}) - KC_{H_2S}^n C_{reagente}^m$$

- Determinação da ordem da reação e da constante cinética

A determinação da ordem e da constante cinética, das reações estudadas, foi realizada apenas para os sistemas envolvendo o permanganato de potássio e a dietanolamina, pois como estas reações são mais lentas que as com hidróxido de sódio e monoetanolamina, podemos observar a diferença entre a curva de saturação do líquido com o reagente e a curva da água pura. Esta diferença mostra que a reação ocorre a uma velocidade menor que a absorção nesta região, conseqüentemente pode-se determinar a ordem e a constante da reação estudada.

O método de cálculo é baseado no balanço de massa do sulfeto de hidrogênio absorvido pelo líquido e a concentração do reagente na fase aquosa como função do tempo.

A obtenção da concentração do sulfeto de hidrogênio foi realizada utilizando a constante de transferência de massa, K_L , determinada no processo de absorção com água, onde através de uma correlação entre a concentração do sulfeto de hidrogênio na saída da coluna no sistema com água pura e a concentração de saída com o sistema reacional. Esta correlação pode fornecer a concentração do sulfeto de hidrogênio em função do tempo durante a saturação no processo com reação química.

A partir de então foi possível estimar a concentração, C_{AL} , da equação 36 que varia com a função diferencial (dC/dt). A concentração, C_{H_2S} , foi considerada igual a C_{AL} . Uma observação também realizada considerou que a cinética da reação depende da concentração do reagente no meio, isto devida a dois fatores. Primeiro, é baseado no fato de que a concentração do sulfeto de hidrogênio tende a aumentar ao longo da saturação e o segundo é que a concentração de reagente tende a diminuir. Diante disto podemos considerar que a cinética da reação depende apenas da concentração do reagente, logo a constante cinética se torna,

$$k = KC_{AL}^n \quad (49)$$

A partir destes dados pode-se obter a equação 50,

$$\frac{dC}{dt} = K_L(C_{Ae} - C_{AL}) - kC_{reagente}^m \quad (50)$$

A partir dos dados obtidos anteriormente chegamos à equação 51

$$\frac{dC}{dt} = 0,004587(1,3971 - C_{AL}) - kC_{reagente}^m \quad (51)$$

Á equação 51 foi aplicado o balanço de massa para os sistemas envolvendo o permanganato de potássio e o DEA. Os resultados obtidos são apresentados sob a forma das equações gerais cinéticas, 52 e 53, para os sistemas contendo o permanganato e o DEA respectivamente,

$$\frac{dC}{dt} = 0,004587(1,3971 - C_{AL}) - 0,00103C_{KMnO_4}^{1,985} \quad (52)$$

Onde a concentração do reagente é expressa em moles/L

$$\frac{dC}{dt} = 0,004587(1,3971 - C_{AL}) - 0,0133C_{DEA}^{0,409} \quad (53)$$

As equações cinéticas mostram que a constante reacional do sistema contendo o DEA é bem maior que o sistema contendo o permanganato, este fato comprova o que foi apresentado na figura 5.1. Além disso, a ordem da reação é maior no sistema contendo o permanganato, o que indica uma maior dependência do consumo do sulfeto de hidrogênio com a concentração do permanganato.

Capítulo VI

CONCLUSÕES

6. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

Os resultados da difusividade do sulfeto de hidrogênio no gás natural e no líquido estagnado na coluna, obtidos neste trabalho, mostram que o processo de difusão na fase líquida é bem menor que na fase gasosa. Logo, a transferência de massa no processo de absorção é controlada pela fase líquida, o que permite a realização dos cálculos dos balanços de massa da coluna pela fase líquida.

O estudo da absorção, com reação química, em colunas com o líquido estagnado pode ser realizado para avaliar o comportamento das características dos líquidos absorventes, pois a forma da curva de saturação indica se o processo tem maior interferência da reação ou da absorção física. Observou-se que quanto maior a interferência da reação química mais para a direita a curva de absorção se desloca em relação à curva de absorção da água.

As curvas de absorção do sulfeto de hidrogênio apresentaram três etapas bem distintas.

Na primeira etapa - absorção com imediata reação química -, as curvas dos compostos inorgânicos (hidróxido de sódio e permanganato de potássio) são mais deslocadas para a direita que as dos compostos orgânicos (monoetanolamina e dietanolamina), conseqüência de uma maior reatividade com o sulfeto de hidrogênio.

Na segunda etapa, onde a absorção física é dominante, as curvas do hidróxido de sódio e da monoetanolamina apresentaram-se mais paralelas, em relação à curva de absorção do soluto pela água. Isso acontece porque, durante a primeira etapa, esses reagentes são praticamente consumidos à medida que são absorvidos, tendo-se conseqüentemente na segunda etapa um processo similar ao da absorção pela água, onde somente ocorre o processo de absorção regido pelo gradiente de concentração do H_2S no equilíbrio no líquido e a concentração de H_2S no líquido a cada instante.

Na etapa final, tem-se uma curva praticamente paralela ao eixo das abscissas (tempo, em segundos) em todas as curvas, pois o gradiente de concentração tende a zero, ou seja, a concentração do sulfeto de hidrogênio no líquido tende a uma concentração final de saturação ($C \rightarrow C_0$, logo $[1 - C/C_0] \rightarrow 0$).

As soluções orgânicas de monoetanolamina e dietanolamina, apesar de terem características similares, apresentam cinéticas de absorção diferentes. Pelas curvas apresentadas para absorção do sulfeto de hidrogênio em uma coluna de absorção com líquido absorvente estagnado, observou-se que a cinética da monoetanolamina é mais pronunciada

que a da dietanolamina. Portanto, a aplicação da monoetanolamina em um processo de absorção de H_2S numa coluna é mais favorável, pois se precisaria de uma coluna bem menor, menor custo, para realização da remoção de uma mesma quantidade H_2S numa coluna com solução de MEA do que de DEA.

Na avaliação cinética de remoção do sulfeto de hidrogênio em uma coluna com líquido absorvedor estagnado, observou-se que, apesar de o permanganato de potássio apresentar uma cinética de absorção mais lenta que o hidróxido de sódio, mas similar a da dietanolamina (utilizado nas indústrias), tem grande potencial de absorção, pois, além da remoção do H_2S , principal objetivo deste estudo, o $KMnO_4$ apresenta como produtos da reação com o H_2S substâncias de grande valor comercial, quais sejam: o sulfato de potássio largamente utilizado como fertilizante; o sulfato de manganês, muito empregado na pecuária e agricultura como fonte de energia, além do seu uso em diversos processos industriais, como fabricação de ligas não-ferrosas, tintas e produtos farmacêuticos; e o enxofre coloidal que, dentre aqueles obtidos nesta reação, é o mais estável e de menor risco operacional para aplicação industrial.

Para cada tonelada de permanganato de potássio que reage com o sulfeto de hidrogênio, são produzidos quinhentos e cinquenta quilogramas de sulfato de potássio, uma tonelada e trezentos e quatro quilogramas de sulfato de manganês e quinhentos e seis quilogramas de enxofre coloidal.

Das reações estudadas, foi realizada apenas a equação global para os sistemas envolvendo o permanganato de potássio e a dietanolamina, pois como estas reações são mais lentas que as com hidróxido de sódio e monoetanolamina, podemos observar a diferença entre a curva de saturação do líquido com o reagente e a curva da água pura. Esta diferença mostra que a reação ocorre a uma velocidade menor que a absorção nesta região, conseqüentemente pode-se determinar a ordem e a constante da reação estudada. Com relação aos processos cinéticos estudados determinou-se que o coeficiente reacional da dietanolamina é maior que o do permanganato de potássio. Contudo, a ordem deste último é mais pronunciada, o que aumenta a dependência da velocidade da reação com a concentração do permanganato.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências

ANEROUSIS, J. P. and WHITMAN, S. K. *An update examination of gas sweetening by the iron sponge process*, SPE 13280, Huston, TX, 1984.

BALLARD, D. Cut energy, chemical and corrosion costs in amine units, *Energy Progress*, Vol 6, No 2, p 112-124, 1986.

BALLY, A. P., 1961, *Erdol und Kohle*, Vol.14, pp. 921-923.

BLOHM, C. L., AND RIESENFELD, F. C.: 1955, US. Patent 2,712,978.

BOTTOMS, R. R., 1930, U.S. Patent 1,783,901; Re 1933, 18,958.

DUCKWORTH, G.L., AND GEDDES, J.H., Natural gas desulfurization by the iron sponge process. *Oil Gas J.* **63**(37), 94–96 (1965).

FLUOR DANIEL. 1995, unpublished data.

FONG, H. L.; KUSHNER, D. S.; SCOTT, R. T. *Gas desulfurization using sulferox*, Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 1987.

FRAZIER, H. D. AND KOHL, A. L., 1950, “Selective Absorption of H₂S from Gas Streams,” *Ind.Eng. Chem.* Vol. 42, November, pp. 2282-2292.

G. CHATTERJEE¹, A.A. HOUDE, S.A. STERN* *Department of Chemical Engineering and Materials Science, Syracuse University, Syracuse, NY 13244-1190, USA* Received 14 March 1997; received in revised form 13 May 1997; accepted 15 May 1997

GOAR, B. G. *Today's gas treating Process*, N.G.P.A. Permian Basin Regional Meeting, Odessa, TX, 1972.

GPSA – Gas Processors Suppliers Association, *Engineering Data Book*, 12th Ed, Vol II, Sec 21, Hydrocarbon Treating. 2005.

GRAHAM, T., 1866, *Philos. Mag.*, Vol. 32, p. 40 1.

GUSTAVO H. A. B. CACHINA¹, VALDELICE R. DA SILVEIRA¹, GRACE R. O. SILVA¹
E DULCE M. A. MELO¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário - Av. Senador Salgado Filho, S/N, Natal-RN

KIDNAY, A. J. AND PARRISH, W. Fundamentals of natural gas processing: Taylor and
Francis Group, LLC - 2006.

KLEIN, J. P., 1970, *Oil and Gas Znt.*, Vol. 10, September, pp. 109-1 12.

KOHL, A. L. e RIESSENFELD, Gas purification, 4th Ed., Gulf Pub. Co., Houston, TX, 1985.

KOHL. A. L., 1951, "Selective H₂S Absorption-A Review of Available processes,"
Petrol.Processing, Vol. 6, January, pp. 26-31.

LI ZHOU^{a,*}, MIAO YU^a, LIMEI ZHONG^a, YAPING ZHOU^b ^aHigh Pressure Adsorption
Laboratory, State Key Laboratory of Chemical Engineering, School of Chemical Engineering,
Tianjin University, Tianjin 300072, China ^bDepartment of Chemistry, School of Science,
Tianjin University, Tianjin 300072, China Accepted 3 March 2004

LOEB, S., AND SOURIRAJAN, S., 1960, University of California, Los Angeles, Report No.
60-60.

LOPES, F.W.B, Dessulfurização do Gás Natural Utilizando Sistemas Microemulsionados.
Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Natal-RN, 2003.

LOVE, D. E. Review of H₂S and CO₂ removal processes, presented at Engineer's Society of
Tulsa Meeting, Tulsa, OK, 1985.

MADDOX, R. N: *Gas and liquid sweetening*, Campbell Petroleum Series, Norman, OK, 1974.

MAINIER, F. B. ; RODRIGUEZ, M. R. . H₂S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza. In: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, 1994, Rio de Janeiro. 5º Congresso Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro : Instituto Brasileiro de Petróleo, 1994.

MEULY, W. C., 1973, "Cataban Process for the Removal of Hydrogen Sulfide from Gaseous and Liquid Streams," Paper presented at the Twelfth Annual Purdue *Air* Quality Conference, Purdue Univ., Nov. 7-8.

MEULY, W. C., AND RUFF, C. D., 1972, *Paper Trade Journal*, May 22.

MILLER, F. E., AND KOHL, A. L., 1953, "Selective Absorption of Hydrogen Sulfide," *Oil and Gas J.*, Vol. 51, April 27, pp. 175-183.

MITCHELL, J. K., 1831, *J. Roy. Inst.*, Vol. 2, No. 101, p. 307.

NICKLIN, T., AND BRUNNER, E., 1961A, *Inst. Gas Engrs.*, British, Pub. 593.

NICKLIN, T., AND HOLLAND, B. H., 1963A, "Removal of Hydrogen Sulfide from Coke-Oven Gas by the Stretford Process," European Symposium on Coke-Oven Gas Cleaning, Saarbrucken, Germany, March (*see also Dechemu Monogr.*, 1963, No. 48, pp. 243-271).

NOBREGA, G.A.S., Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural microemulsão como absorvente. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pósgraduação em Engenharia Química, Natal-RN, 2007.

PANDEY R. A., MALHOTRA, S. Dessulfuritation of gaseous fuels with recovery of elemental sulfur: An overview critical reviews in environmental *Science and Technology*, 29(3), 292-268, 1999.

POULALLION, P. Manual do Gás Natural. Brasília: CNI, 1986.

QIFEI WU ^a, BORIS V. YAKSHINSKIY ^a, THOMAS GOUDER ^b, THEODORE E. MADEY ^{a,*} a *Laboratory for Surface Modification, Department of Physics and SILVA FILHO, Luiz Ferreira* *PPGEQ/ANP-PRH 14/UFRN*

Astronomy, Rutgers, The State University of New Jersey, Piscataway, NJ 08854, USA ^b
*European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Postfach
 2340, D-76125 Karlsruhe, Germany*

SANG-HAK LEE, BEOM-SIK KIM, EUN-WOO LEE, YOU-IN PARK, JUNG-MIN LEE
*Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical
 Technology, P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-606, Korea* Received 17 October 2005;
 accepted 1 March 2006

SANTOS, Edmilson M. *Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil*, Cap. II, p
 73-188, São Paulo – Annablume, Fapesp, Petrobrás/ 2002.

SENA YASYERLI ^a, İRFAN AR ^a, GÜLLÜŞEN DOĞU ^{a,*}, TIMUR DOĞU ^b ^a Department
 of Chemical Engineering, Gazi University, 06570, Maltepe, Ankara, Turkey ^b Department
 of Chemical Engineering, Middle East Technical University, 06531 Ankara, Turkey

SILVA, Ricardo Alexandre S. *Centrole de H₂S na produção de petróleo. Aracaju:
 Universidade Federal de Sergipe, 2006.54 p. Monografia (Pós-Graduação)*

SILVEIRA, VALDELECI RODRIGUES. *Estudo do desempenho de resinas poliméricas
 para remoção de H₂S do gás natural - 2006*. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de
 Ciências Exatas e da Terra, Departamento Química, Programa de Pós-Graduação em
 Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, J. R. *Dessulfurização do gás natural – cromatografia usando peneiras moleculares*,
 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento
 de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade
 Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SPILLMAN, R.W. Economics of gas separation membranes, *Chem. Eng. Progress*, Vol
 85, No 1, p 41-62, 1989.

TENNYSON, R. N.; SCHAAF, R. P. Guidelines can help choose proper process for
 gastreating plants. *Oil and gas J.* Vol 75, No 2, p 78-86, 1977.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Cap. I, p 1-13, 2. Ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro – Petrobrás, 2002.

WALL, J. 1988 Gas process handbook, *Hydrocarbon Processing*, Vol 67 No 4, p 51-80, 1988.

WELLER, S., AND STEINER, W. A., 1950, “Engineering Aspects of Separation of Gases-Fractional Permeation Through Membranes,” *Chem Eng. Prog.*, November, pp. 585-590.

WIECKOWSKA J. Catalytic and Adsorptive Dessulfuritation of Gases, *Catalysis Today*, 24 (4), 405-465, 1995.

ZAPFFE, F., Iron sponge process removes mercaptans. *Oil Gas J.* **61** (33),103–104 (1963).

ANEXOS

Anexo I

- Valores obtidos nos ensaios de absorção do H₂S em água:

t (s)	C/Co
0	0,0000
44	0,0130
59	0,0260
60	0,0390
62	0,0519
69	0,0649
72	0,0909
73	0,1039
76	0,1169
78	0,1299
82	0,1429
86	0,1688
88	0,1818
94	0,2208
104	0,2597
105	0,2727
109	0,3117
110	0,3247
123	0,3766
127	0,3896
133	0,4286
137	0,4545
142	0,4675
144	0,4805
145	0,4935
153	0,5065
156	0,5195
161	0,5325
165	0,5455
167	0,5714
173	0,5844

178	0,5974
188	0,6234
192	0,6364
196	0,6494
198	0,6623
217	0,6883
219	0,7013
225	0,7143
231	0,7273
236	0,7403
239	0,7532
240	0,7662
276	0,7792
286	0,7922
296	0,8052
319	0,8182
332	0,8312
368	0,8442
397	0,8571
400	0,8701
435	0,8831
450	0,8961
496	0,9091
536	0,9221
629	0,9351
849	0,9481
1203	0,9610
1300	0,9740
1420	0,9870
1795	1,0000

- Valores obtidos nos ensaios de absorção do H₂S em hidróxido de sódio:

t (s)	C/Co
0	0,0000
44	0,0159
60	0,0317
936	0,0476
940	0,0635
947	0,0952
958	0,1111
963	0,1270
973	0,1429
977	0,1587
979	0,1746
980	0,1905
990	0,2063
992	0,2222
994	0,2381
999	0,2540
1004	0,2698
1011	0,2857
1013	0,3016
1016	0,3333
1025	0,3492
1028	0,3651
1031	0,3810
1041	0,3968
1043	0,4127
1052	0,4444
1053	0,4603
1063	0,4762
1067	0,4921
1077	0,5079
1080	0,5238
1086	0,5397
1088	0,5556

1093	0,5714
1097	0,5873
1113	0,6190
1118	0,6349
1132	0,6508
1140	0,6667
1152	0,6825
1168	0,6984
1172	0,7143
1180	0,7302
1186	0,7460
1194	0,7619
1197	0,7778
1238	0,7937
1252	0,8095
1260	0,8254
1303	0,8413
1307	0,8571
1333	0,8730
1428	0,8889
1473	0,9048
1489	0,9206
1590	0,9365
1655	0,9524
1700	0,9683
2186	0,9841
2287	1,0000

- Valores obtidos nos ensaios de absorção do H₂S em Permanganato de Potássio:

t (s)	C/Co
0	0,0000
86	0,0143
455	0,0286
501	0,0429
510	0,0571
515	0,0714
541	0,0857
552	0,1000
559	0,1143
566	0,1286
580	0,1429
585	0,1571
593	0,1857
617	0,2000
620	0,2143
627	0,2286
638	0,2429
646	0,2571
650	0,2714
657	0,2857
676	0,3000
682	0,3143
687	0,3286
696	0,3429
705	0,3571
709	0,3714
719	0,3857
734	0,4000
745	0,4143
747	0,4286
755	0,4429
761	0,4571
773	0,4714
777	0,4857
791	0,5000

805	0,5143
822	0,5429
837	0,5571
845	0,5714
850	0,5857
860	0,6000
875	0,6143
897	0,6286
908	0,6429
916	0,6571
925	0,6714
935	0,6857
939	0,7000
980	0,7143
1001	0,7286
1017	0,7429
1040	0,7571
1053	0,7714
1059	0,7857
1077	0,8000
1110	0,8143
1146	0,8286
1195	0,8429
1217	0,8571
1265	0,8714
1275	0,8857
1309	0,9000
1345	0,9143
1455	0,9286
1517	0,9429
1627	0,9571
1651	0,9714
1749	0,9857
1779	1,0000

- Valores obtidos nos ensaios de absorção do H₂S em MEA:

t (s)	C/Co
0	0,0000
66	0,0152
123	0,0303
267	0,0455
305	0,0606
308	0,0758
333	0,0909
340	0,1061
354	0,1212
362	0,1364
364	0,1515
366	0,1667
368	0,1818
370	0,1970
387	0,2121
390	0,2273
393	0,2424
399	0,2576
407	0,2727
412	0,2879
413	0,3030
419	0,3182
426	0,3333
430	0,3485
432	0,3636
436	0,3788
445	0,3939
449	0,4091
459	0,4242
462	0,4545
466	0,4697
476	0,4848
478	0,5000

483	0,5152
486	0,5303
497	0,5606
513	0,5758
517	0,5909
521	0,6061
523	0,6212
535	0,6364
541	0,6515
543	0,6667
562	0,6818
566	0,6970
582	0,7121
592	0,7273
594	0,7424
602	0,7576
606	0,7727
630	0,7879
665	0,8030
680	0,8182
704	0,8333
718	0,8485
732	0,8636
736	0,8788
855	0,8939
931	0,9091
951	0,9242
1005	0,9394
1140	0,9545
1153	0,9697
1422	0,9848
1511	1,0000

- Valores obtidos nos ensaios de absorção do H₂S em DEA:

<i>t</i> (s)	<i>C/Co</i>
0	0,0000
67	0,0154
69	0,0308
209	0,0462
229	0,0615
232	0,0769
236	0,0923
258	0,1077
265	0,1231
269	0,1385
277	0,1538
279	0,1692
285	0,1846
287	0,2000
303	0,2154
307	0,2308
310	0,2462
316	0,2615
317	0,2769
334	0,2923
338	0,3077
341	0,3231
344	0,3385
359	0,3692
370	0,3846
372	0,4000
378	0,4154
383	0,4308
385	0,4462
406	0,4615
409	0,4769
414	0,4923
427	0,5077

440	0,5231
449	0,5385
457	0,5538
468	0,5846
490	0,6000
506	0,6154
520	0,6308
529	0,6462
538	0,6769
556	0,6923
601	0,7077
620	0,7231
635	0,7385
650	0,7538
695	0,7692
704	0,7846
710	0,8000
732	0,8154
793	0,8308
812	0,8462
853	0,8615
940	0,8769
963	0,8923
967	0,9077
1044	0,9231
1333	0,9385
1338	0,9538
1417	0,9692
1727	1,0000

- Tabela A.1. - Valores dos volumes atômicos e moleculares em cm³/g-mol(T. HOBLER, 1996)

<i>Átomo ou Molécula</i>	Volume (cm³/g-mol)
C	14,8
H	3,7
H ₂ O	18,8
H₂S	32,9