

REMOÇÃO DE MERCAPTANAS EM CORRENTE DE BUTANO LÍQUIDO: UMA PROPOSTA INOVADORA, AMIGÁVEL AO MEIO AMBIENTE, ÓTIMO CUSTO BENEFÍCO E ELEVADA EFICIÊNCIA.

Mário Augusto de Lopes de Almeida; Rosanne Grazielle Vieira de Melo Santos.

Carioca Oil & Gas Brazil
rosanne@carioca-bh.com

Resumo: o estudo trata sobre uma forma alternativa de tratamento para remoção de mercaptanas presentes em corrente líquida de butano da Banagas (Bahrain National Gas). O objetivo foi desenvolver uma proposta eficiente e que substituísse o uso de KOH, gerador de resíduos desagradáveis.

A tecnologia proposta tem várias vantagens sobre o KOH, tais como: a reação entre o produto proposto “A” e as mercaptanas resulta no valioso produto “C” no qual pode ser aproveitado comercialmente; a possibilidade de recuperação de quase 15 m³/d da água usada no processo e o produto da reação B pode reaparecer como produto “A” mediante uma operação de regeneração muito simples e econômica. Dessa forma, os esforços são direcionados ao aproveitamento dos produtos das reações o que gera um cenário amigável ao meio ambiente, em termos de eliminação de descarte de resíduos, e lucratividade com sua comercialização.

Os testes de laboratório comprovaram a eficiência da tecnologia proposta e os autores sugerem a realização de teste de campo, sob as condições reais de operação da planta da Banagas, como forma de comprovar os resultados obtidos.

Palavras-chave: butano líquido, mercaptanas, leito fixo reacional, regeneração, recuperação.

Introdução

Vários compostos sulfurados são geradores de odores desagradáveis tais como as mercaptanas (compostos orgânicos que contêm o grupo -SH).

“O nome mercaptana do latim mercurius captans, deriva da capacidade que o grupo -SH tem de ligar-se fortemente com o mercúrio, também denominados de tióis ou grupo sulfidríla.” (SILVA FILHO 2013).

A etil-mercaptana [etil-mercaptana] é o composto de enxofre encontrado com maior frequência e teor no butano como matéria-prima. Entretanto, existem outros compostos como dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e metil-mercaptana [etil-mercaptana] que por serem gasosos nas condições ambientais são difíceis no manuseio (RODRIGUES, 2016).

Pode-se destacar alguns processos conhecidos mundialmente no tratamento de mercaptanas, a saber:

- **Tratamento Cáustico:** consiste na utilização de uma solução aquosa de KOH ou NaOH e tem a capacidade de eliminar compostos ácidos de enxofre tais como H₂S e mercaptanas de baixo peso molecular. Apresenta

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

como aspectos negativos a baixa eficiência assim como a necessidade de usar grandes volumes de produto químico;

- **Tratamento Merox:** consiste no tratamento cáustico regenerativo seguida da oxidação a dissulfetos. A vantagem do processo consiste na regeneração da base consumida, reduzindo assim os custos operacionais;

- **Tratamento Bender:** consiste na transformação de compostos sulfurados corrosivos (mercaptanas) em outras formas pouco agressivas (dissulfetos). Nesse processo existe uma combinação entre lavagens cáusticas e reações com enxofre com ações de campos elétricos de elevada voltagem;

- **Sulfatreat:** consiste em um processo seco, ou seja, não usa líquidos. Trata-se da aplicação de óxido de ferro impregnado em material sólido poroso; (SOUZA, 2002).

Leito fixo reacional: consiste no tratamento de mercaptanas através de leito fixo reacional impregnado por químicos apropriados.

Introdução

O objetivo principal do presente estudo foi apresentar uma solução técnica para o tratamento de remoção de mercaptanas em corrente de butano líquido da Banagas (Bahrain National Gas). Como consequência da referida solução técnica pretende-se eliminar o uso de KOH enquanto método de tratamento de remoção de mercaptanas e apresentar solução para a questão ambiental causada pelo descarte dos subprodutos reacionais decorrente do tratamento cáustico, evitando assim qualquer tipo de descarte de produtos gerados de odores. Além disso, os trabalhos foram direcionados de modo a desenvolver uma tecnologia na qual os aspectos regeneração e recuperação sejam tomados como requisitos importantes.

É necessário esclarecer alguns aspectos sobre regeneração e recuperação do leito fixo reacional. A regeneração é uma atividade operacional, isto é, não é necessário remover o leito para regenerar, uma vez que este procedimento é feito no próprio tratador durante a operação de tratamento para a remoção das mercaptanas. Na recuperação é necessário remover o leito fixo para um local adequado no qual a operação possa ser realizada.

Metodologia

Os testes laboratoriais foram projetados de modo a simular as condições de campo da Banagas.

A proposta do estudo é a aplicação de um leito fixo reacional de areia impregnada com o produto "A". Em escala de laboratório não foi possível visualizar a eficiência dos leitos

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

impregnados. Portanto, a maior parte dos testes foram realizados na solução do produto “A” de modo que foi possível obter dados qualitativos e quantitativos¹ para posterior tratamento dos dados.

Materiais e Métodos

No presente estudo optou-se realizar os testes com GLP, pois este contém 30 ppmw de etil mercaptana, < 5 ppmw de H₂S e < 30 ppmw de enxofre, ou seja, quantidades conhecidas de compostos de enxofre.

Foram usados os seguintes simuladores:

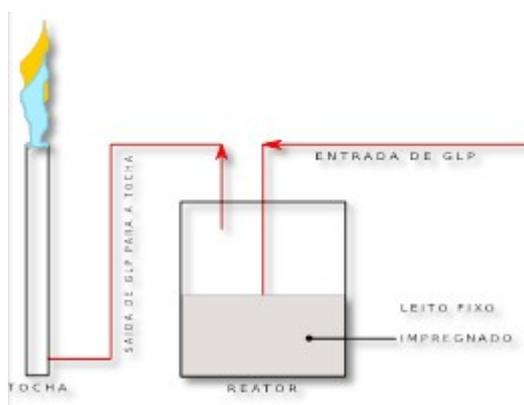
WebQC - para o balanceamento das equações e cálculo estequiométrico.

ChemSep e ChemCad - para simular o processo nas condições de operação da planta da Banagas.

Outros materiais: balança analítica (precisão de 3 casas decimais); produto “A”; conectores; rolhas; mangueiras; conexões; reatores; válvulas de controle; borbulhadores e bico de Bunsen.

Leito Fixo

A construção do leito fixo reacional se deu da seguinte forma: tomou-se 126 gramas de areia de 16- 30 mesh e impregnou-se com 30,8 mL com o produto “A”. Em seguida, adicionou-se mais 126 gramas de areia seca com a mesma especificação (16 -30 mesh) sobre o leito já impregnado, com o objetivo de proporcionar selamento, reparando rachaduras e impedindo a formação de possíveis caminhos preferencias para o GLP. Ao final, foi dado tempo necessário para que a areia depositada na parte superior pudesse adsorver a o máximo de líquido depositado na parte inferior.



Esquema 1: descrição do aparato laboratorial referente ao leito fixo reacional.

¹ Todos os subprodutos gerados serão analisados em laboratório apropriado. O objetivo das análises será comprovar os dados estequiométricos gerados na simulação computacional, dados de literatura e informações qualitativas.



Foto 1: Aspecto dos reatores na prática antes de iniciar os testes.

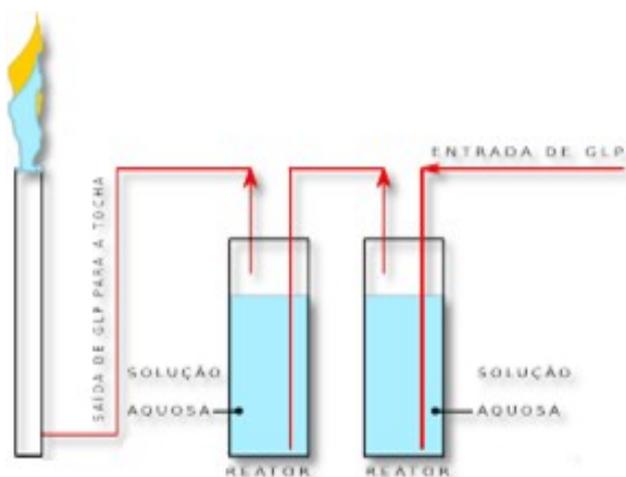
Dados:

- ✓ Reatores (1,2,3 e 4): local onde ocorrem as reações de sequestro das mercaptanas; altura útil: 85 mm; nível do líquido: 40 mm e diâmetro interno: 72 mm.
- ✓ Condições laboratoriais: pressão: 1 atm e temperatura: 26 °C.

Solução do Produto “A”

Dados:

- ✓ Reatores (1,2,3,4,5,6,7 e 8): local de onde ocorrem as reações de sequestro das mercaptanas; altura útil: 85 mm; nível do líquido: 63 mm e diâmetro interno: 25,4 mm.
- ✓ Condições laboratoriais: pressão de 1 atm e temperatura 26 °C.



Esquema 2: descrição do aparato laboratorial referente ao teste em solução do produto “A”.

Foto 2: Aspecto da ST e reatores na prática antes de iniciar os testes.

Todos os reatores contém a mesma solução igual a ST (solução de trabalho), com a mesma composição química e concentração, portanto, possuem a mesma aparência.

Ao total foram realizadas quatro bateladas de testes nas quais, em cada batelada, foram usados dois reatores, ou seja, os testes foram realizados em duplicatas.

Resultados e Discussão

Teste em Leito Fixo Reacional

Os testes foram realizados no leito fixo reacional, porém, não foi possível interpretar os resultados por conta das limitações do aparato laboratorial. Por este motivo, os testes foram realizados apenas no R1 e em seguida os esforços foram direcionados para o teste em solução do produto A. Abaixo, seguem fotos representando os testes em leito fixo.

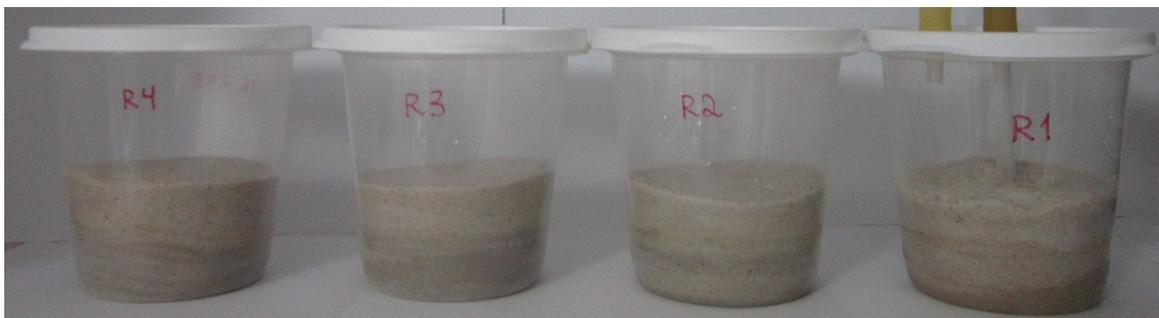


Foto 3: Comparação do R1 com R2, R3 e R4 que não tiveram circulação de GLP.

Percebe-se que o leito do R1 está mais seco. Provavelmente, quase toda solução do produto “A” foi consumida. Porém, nesta escala não há sensibilidade para determinar o consumo.

Tabela 1: matriz de testes com leito fixo reacional.

Teste	Reatores	Duração
1	R1	2 horas
2	R2	0
3	R3	0
4	R4	0

Teste em Solução do Produto “A”

Como se pode observar na tabela 2 abaixo, foram realizadas quatro bateladas de testes, porém, a análise será voltada, especificamente, para o teste 4 mediante sua importância no contexto geral do trabalho.

Tabela 2: matriz de testes com solução do produto “A”.

Teste	Reatores	Duração
1	R1, R2	3 horas
2	R3, R4	2 horas
3	R5,R6	1:20 horas
4	R7,R8	1 hora

TESTE 4



Foto 4: aspecto no início do teste e do borbulhamento gerado pela passagem de GLP.

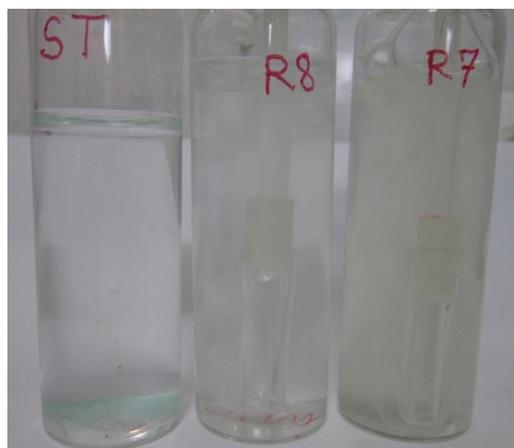


Foto 5: aspecto ao final do teste. R7 turvo e R8 límpido sem indícios de reações.

Pode-se perceber na foto 5, o R7 apresenta indícios da ocorrência de reações enquanto que no R8 a solução permaneceu praticamente intacta. A duração de 1 hora não foi suficiente para que ocorressem reações expressivas no R8.

Assim, verificou-se que com 1 hora de teste e com uma solução de cloreto de cobre a 0,1582 g/L (ST) é possível abater todas as mercaptana, H₂S residual e enxofre dos demais compostos sulfurados.



Foto 6: ST e todos os reatores juntos após finalização dos testes.

O processo de remoção das mercaptanas com o produto “A” ocorre conforme as reações:



Como existem outros compostos sulfurados no butano, é necessário considerá-los. Entretanto são concentrações muito baixas, de modo que apresenta-se apenas o H_2S , cuja a concentração é de 15 ppmw, ou seja, acima da tolerância permitida de < 5 ppmw:



Na foto 6 observa-se que na parte superior dos reatores (R1 a R7) existe uma espuma de dissulfeto dimetila (RSSR ou DMDS, de coloração amarelada e insolúvel em água) corroborando com os dados de literatura e com a reação 1 acima. O DMDS é volátil, de modo que a mistura repousada, algum tempo depois, não mais apresentará o colar.

Na mistura repousada também será possível observar o produto “B” formando um corpo de fundo de cor marrom.

A tecnologia proposta tem várias vantagens sobre o KOH, tais como:

- a reação entre o produto proposto “A” e as mercaptanas resulta no valioso produto “C”, o qual pode ser aproveitado comercialmente;
- a possibilidade de recuperação de quase $15 \text{ m}^3/\text{d}$ da água usada no processo;
- o produto da reação B pode reaparecer como produto “A” mediante uma operação de regeneração muito simples e econômica.

Conclusões

Sabe-se que o leito fixo reativo é composto de partículas sólidas (areia) de 16-30 mesh. O processo é limitado a cerca de 0,06% de mercaptana (600 ppm), pois seria necessário usar um grande volume de água para acima desse limite. No caso de Banagas, o teor de mercaptana a ser removida é de cerca de 85 ppm, ou seja, **a tecnologia proposta no presente trabalho é perfeitamente adequada para o cenário da Banagas.**

À luz do presente relatório, foi possível concluir que os testes em escala laboratorial corroboraram os dados da literatura e forneceram ao time técnico segurança na indicação baseada no uso o produto “A” para o tratamento de remoção das mercaptanas na Banagas.

Para a continuidade desse estudo, sugere-se a realização de teste de campo de modo a verificar a eficácia da proposta de tratamento nas condições de campo da Banagas.

Agradecimentos

O time da Carioca Oil & Gas Brazil agradece à Banagas e GPT pela colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

Referências

1. SILVA FILHO L. F. - **Avaliação e Modelagem da Absorção do H₂S do gás natural em coluna de leito estagnado.** Tese de Doutorado – UFRN, PPGQ. Natal. 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15926/1/LuizFSF_TESE.pdf> Acesso em: 06/07/2018.
2. RODRIGUES, A. F. S. B. - **Dessulfurização de butano líquido por adsorção mediante utilização de peneira molecular.** Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Engenharia Química. São Paulo. 2016. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/index.php?option=com_jumi&fileid=17&Itemid=160&id=77A69AD4A9B7&lang=pt-br>. Acesso em: 06/07/2018.
3. SOUZA, José Roberto - **Dessulfurização de Gás Natural usando Peneiras Moleculares.** Dissertação de Mestrado - UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, PRH 14, Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural. Natal. 2002. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes_de_mestrado/dissertacoes/joseroberto.pdf>. Acesso em: 06/07/2018.