



ESTUDO DE PROCESSOS FÍSICOS-QUÍMICOS PARA O SEQUESTRO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) DE UMA CORRENTE DE GÁS NATURAL

Letícia Carvalho Machado¹; Tamires Silva de Santana²; Luciano da Silva³

¹ Universidade Tiradentes, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo – leticia_cm@hotmail.com.br

² Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química – tam.santana@hotmail.com

³ Universidade Tiradentes, Mestre, Engenharia Civil e Mecânica – trixluc@hotmail.com

RESUMO

O gás natural é um tipo de combustível fóssil, amplamente utilizado na indústria mundial, que possui dentre principais características, propriedades que o tornam mais limpo que outros combustíveis fósseis (i.e. petróleo e carvão mineral). Porém, podem estar presentes na composição do gás natural, substâncias tóxicas como o dióxido de carbono, o gás sulfídrico (H₂S) que pode ser gerado a partir das bactérias redutoras de sulfato (BRS), dentre outros compostos de enxofre. No presente trabalho foi realizado um estudo sobre os principais tipos de tratamento físicos químicos presentes no mercado da indústria do gás natural, para sequestro do H₂S.

Palavras-chave: Gás natural, dessulfurização, sulfeto de hidrogênio, H₂S, sequestrante de H₂S.

1. INTRODUÇÃO

A energia está presente em todas as atividades humanas, seja quando caminhamos, quando utilizamos alguma máquina, como um carro, um computador ou nas indústrias. Atualmente se comenta sobre a provável escassez do petróleo e a possibilidade de descobertas de novas fontes energéticas.

Os combustíveis fósseis podem ser encontrados na forma sólida (carvão), líquida (petróleo) ou gasosa (gás natural). A teoria mais aceita afirma que eles foram formados por acumulações de seres vivos que há milhões de anos foram fossilizados formando o carvão ou hidrocarbonetos.

O gás natural é versátil e pode ser aplicado industrialmente, em residências e no transporte como combustível veicular. Sendo o mais limpo dos combustíveis fósseis, ele possui características que favorecem uma maior durabilidade aos equipamentos que o

utilizam e reduzem os impactos ambientais (Santos et al., 2002).

Os combustíveis gasosos podem apresentar em sua composição enxofre como um dos principais contaminantes, como o gás sulfídrico (H₂S), que pode gerar o SO₃ por reação do enxofre formando a chuva ácida. O nível de H₂S o gás natural é estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) na portaria nº 104 de 08 de julho de 2002 e consta como teor máximo de H₂S entre 10 e 15 mg/m³ (Silveira, 2006).

A dessulfurização do gás natural pode ser realizada por diversas operações, como a absorção por lavagens cáusticas, soluções com amina como solventes, quelatos de ferro ou a adsorção por sólidos porosos. Através de processos convencionais como o LO-CAT, Sulferox e alcanolamina.

Dentro desse contexto foi desenvolvido um trabalho visando o estudo de processos de sequestro de



H₂S por métodos físico-químicos presentes na indústria.

2. DESENVOLVIMENTO

O gás natural é um combustível fóssil, bastante atrativo do ponto de vista ecológico presente na natureza, normalmente em reservatórios profundos no subsolo, podendo estar associado ou não, ao petróleo.

Vaz et al. (2008) enunciaram o gás natural como sendo uma das mais importantes fontes de energia existentes na atualidade. Foi a partir da Conferência Mundial das Nações Unidas (RIO-92) e, posteriormente, em 1997, com a elaboração do Protocolo de Quioto (Painel de Mudanças Climáticas), que o componente ambiental passou a ter papel estratégico na produção de energia primária no mundo.

A constituição do gás natural é basicamente metano, na faixa de 80 a 90%, etano, de 5 a 10% (Garcia, 2002). Segundo Lopes (2003), a composição do gás natural pode variar de campo para campo, sendo composto predominantemente de metano (CH₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) e, em menores proporções, por outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Podendo apresentar baixos teores de contaminantes, como nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e compostos de enxofre, principalmente sob a forma de ácido sulfídrico (H₂S).

Para que o gás natural possa ser comercializado, é necessário que os contaminantes existentes estejam em um teor aceitável pela ANP – Agência Nacional de Petróleo. Assim, o tratamento para remoção desses gases é de suma importância.

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso que o ar. É bastante inflamável e sua temperatura de autoignição é de 260°C, enquanto o limite de baixa explosividade encontra-se na ordem de 4,3% no ar (em volume) (Mainier e Rocha, 2005).

Nos campos de petróleo e gás natural, o H₂S pode ser gerado por mecanismos bacterianos, termoquímico que pode estar associado à oxidação de hidrocarbonetos e termoquímico que compreende decomposição térmica da matéria orgânica rica em compostos sulfatados (Mainier e Rocha, 2005).

Os métodos para remoção de H₂S podem ser classificados em duas categorias, (1) métodos físico-químicos, como a adsorção química por via seca ou a absorção química com oxidantes, soluções alcalinas e metais quelatados e (2) métodos biológicos, como a biofiltração com microrganismos.

Os métodos físico-químicos são utilizados para a remoção de H₂S presente em correntes gasosas a partir de operações de absorção dos contaminantes por processos distintos, descritos ao longo desse estudo.

Na produção de gás natural, as correntes gasosas têm caráter ácido. Os principais compostos sulfurados responsáveis pela característica ácida das mesmas são H₂S, sulfeto de carbonila (COS) e tióis leves, como metanotiol, etanotiol, propanotióis e butanotióis. A passagem em torres de absorção com aminas reduz em mais de 95% a concentração desses sulfurados, sendo considerado um tratamento preliminar de gases ácidos em refinaria de petróleo. Outro composto amplamente utilizado para a remoção desses compostos sulfurados é a dietanolamina (DEA), apresentando a possibilidade de ser



regenerada. O emprego da DEA também se justifica porque ela reage seletivamente com H₂S com maior rendimento que a monoetanolamina (MEA), formando produtos estáveis à temperatura ambiente (Afonso e Pereira, 2010)

O Brasil apresenta o tratamento do gás natural, através de métodos físico-químicos em unidades de dessulfurização (UD), um componente da Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN). Essa unidade possui tecnologia para reduzir o impacto ambiental devido aos compostos sulfurados. A carga da UD, rica especialmente em H₂S, é composta por uma mistura de gases provenientes principalmente das unidades de pré-tratamento de correntes dos processos de craqueamento catalítico em leito fluidizado (Fluid Catalytic Cracking - FCC), hidrotratamento de querosene e óleo diesel, dessulfurização de óleos parafínicos e lubrificantes, e tratamento de águas ácidas (Op.Cit.).

2.1 Processos por via úmida

A absorção em que ocorre o processo de redução de H₂S em meio líquido, vem sendo utilizados na indústria de gás natural por décadas, e novas pesquisas são continuamente realizadas com o objetivo de obter novas descobertas para aumentar a eficiência do processo reduzindo custos.

Em alguns tipos deste processo, o gás ácido é submetido ao contato com uma solução de lavagem alcalina para dissolver o H₂S em HS⁻. O HS⁻ é, posteriormente, oxidado a enxofre elementar. A principal diferença entre os métodos que utilizam a redução em meio líquido é a forma como são realizadas.

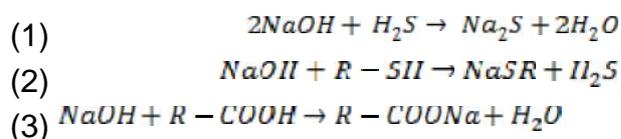
Tem-se como exemplos do processo o tratamento cáustico, processo

Stretford, processo LO-CAT, processo Sulferox e alcanolamina.

2.2 Tratamento Cáustico

O tratamento cáustico consiste na lavagem do gás natural, utilizando uma solução aquosa de NaOH ou KOH. Nesse tratamento, podem-se eliminar compostos ácidos de enxofre, como H₂S e mercaptanas, de baixos pesos moleculares. A solução de lavagem apresenta concentração na faixa de 15 a 20% de hidróxido e circula continuamente. Quando a concentração mínima for entre 1 e 2%, a solução exaurida é descartada e substituída por uma nova solução concentrada (Mariano, 2001).

O número de estágios do processo depende do teor de enxofre na composição do gás natural. Algumas vezes utiliza-se um estágio final de lavagem aquosa, visando evitar um possível arraste da solução cáustica pelo produto. Mariano (2001) mostra algumas das reações que ocorrem no processo, elas estão descritas abaixo:



Todos os sais formados, nas reações (1), (2) e (3), são solúveis na solução cáustica, logo a corrente de hidrocarbonetos fica isenta dos compostos sulfurosos ou dentro dos limites pré-estabelecidos (Silveira, 2006).

Devido à sua baixa eficiência e por razões econômicas (alto consumo de solução cáustica) este processo é pouco usado.



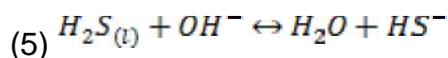
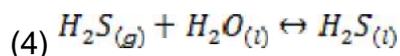
2.3 Processo Stretford

O processo de Stretford foi o primeiro processo de redução em líquidos, desenvolvido em 1940. Contudo, esse método, atualmente, tem sido selecionado por poucas novas plantas devido a preocupações ambientais. É um método que utiliza uma solução de lavagem contendo vanádio com valência em +5 (V+5) e ácido antraquinona dissulfônico (ADA) em uma solução de carbonato de sódio (NaCO₃). É baseada em uma série de reações de oxidação-redução em fase líquida (Padilla, 2007).

2.4 Processo LO-CAT

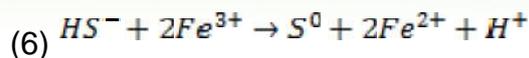
Esse método é comercializado desde 1970, e tem sido aplicado no tratamento de gás natural, biogás, gás de aterro e plantas de gás geotérmicas.

Segundo Padilla, 2007, a descrição desse processo envolve etapas de absorção do H₂S em uma solução alcalina onde ocorre a formação do HS⁻, seguindo a reação abaixo:

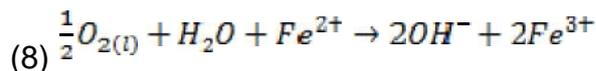
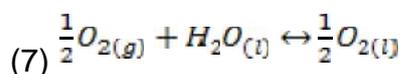


O HS⁻, obtido na reação (5), é, então, oxidado a enxofre elementar por um composto complexo de íon de ferro, onde uma solução de quelato de ferro é usada.

O agente quelato previne a reação do Fe³⁺ com íons OH⁻ na solução alcalina, prevenindo a precipitação de Fe³⁺ como Fe(OH)₃, então o Fe³⁺ é reduzido à Fe²⁺.



O Fe²⁺, então, pode ser oxidado à Fe³⁺ na presença de ar:



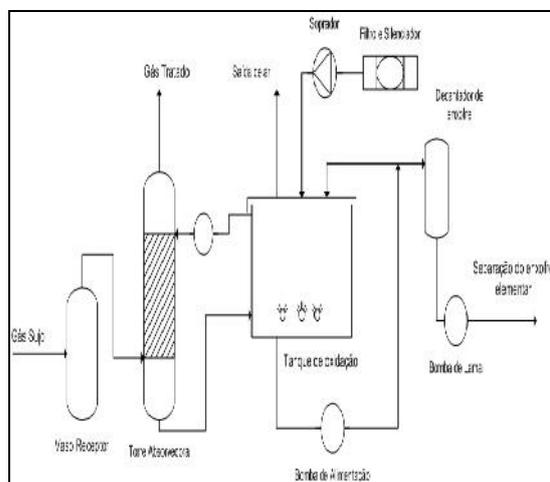
Então, o enxofre elementar pode ser removido com o lodo e filtrado para obtenção de 60–65% em peso de enxofre.

Atualmente, esse processo é amplamente utilizado no mundo. A companhia Gas Technology Products desenvolveu tal processo para uma aplicação especial em plantas geotérmicas.

A Figura 1 mostra o mecanismo utilizado na dessulfurização em uma planta de um processo LO-CAT. Inicialmente tem-se a entrada do gás sujo em um vaso receptor, o gás então é transferido para a coluna absorvedora onde ocorre a reação descrita na equação 6, o H₂S é convertido a enxofre elementar e o gás tratado é retirado na saída superior da torre. Pela saída inferior da torre tem-se então a solução sequestrante, onde o ferro está reduzido à Fe⁺². Esta solução passa então por um vaso de oxidação onde ar entra pela parte superior através de um soprador, e a solução é regenerada, o ferro é oxidado à Fe⁺³ e pode ser reutilizado em um novo ciclo de absorção. O enxofre elementar formado pode ser separado para posterior comercialização.



Figura 1 - Sistema LO-CAT II para dessulfurização convencional, com vasos separados para absorção e oxidação.



2.5 Processo Sulferox

O processo Sulferox possui o mesmo princípio do método usado no processo LO-CAT. A principal diferença, se faz nos processos de oxidação e regeneração que são realizados em vasos separados de todo o processo. O enxofre elementar é recuperado dos filtros, derretido e enviado para um local de armazenagem de enxofre; uma concentração mais alta de quelato de ferro é utilizada, para uma diminuição da razão de circulação e diminuição do tamanho dos equipamentos. (Korens et al., 2002).

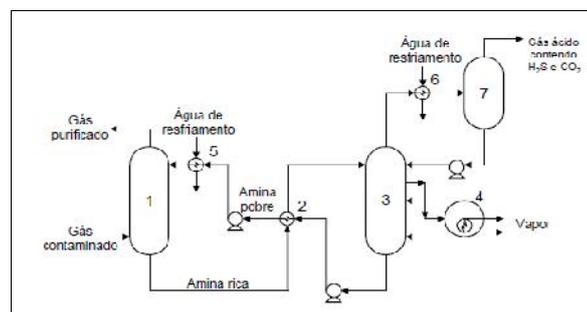
2.6 Alcanolamina

São os processos utilizados em algumas Unidades de Dessulfurização (UD) de gás natural, inclusive já utilizados na UD de Carmópolis, presente na UPGN da mesma. Consiste em um processo que utiliza soluções de aminas capazes de reagir seletivamente com o H₂S

removendo-o da corrente gasosa. O processo pode ser descrito a partir das etapas abaixo:

De acordo com o diagrama da Figura 2, uma solução de amina “pobre” (sem H₂S), após seu resfriamento (5), é bombeada para o topo de um absorvedor (tanque 1) e, a seguir, entra em contato em contracorrente com o gás contaminado (contendo H₂S), o qual é absorvido pela solução de amina. O gás já purificado, sai pelo topo do absorvedor (1). A solução de amina rica em H₂S, passa por um trocador de calor (2) e essa solução já aquecida, entra pelo topo de uma coluna de separação (3), a qual é aquecida na base por uma caldeira geradora de vapor (4). Nessas condições, o gás H₂S é separado da solução de amina rica. O gás que sai da coluna de separação é resfriado (6) para condensar o excesso de vapor (7) e o condensado é bombeado de volta à coluna de separação (3). Finalmente, o gás H₂S é retirado a partir do tanque de refluxo (Jensen e Webb, 1995 apud Oprime, 2001).

Figura 2 - Diagrama simplificado do processo alcanolamina.



Fonte: Jensen e Webb, 1995; apud Oprime, 2001.p. 8.



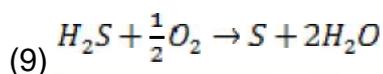
2.7 Métodos por via seca

Os métodos de remoção de H₂S por via seca são também conhecidos como métodos da fase gasosa, pois o H₂S é oxidado na fase gasosa, usualmente utilizando ar e alta temperatura. O mais antigo e conhecido é o processo Claus que possui várias modificações e extensões direcionadas a aplicações para indústrias de óleo e gás. Nos anos mais recentes, novas tecnologias têm sido pesquisadas e testadas para a utilização do princípio da oxidação na fase gasosa para aplicações geotérmicas. Esses processos podem ser realizados também através de operações de adsorção, como é o caso do processo Sulfatreat.

2.8 Processo Claus

O processo Claus hoje é usado como uma modificação de um processo usado pela primeira vez em 1883, na qual H₂S reagiu ao longo de um catalisador foi com o ar (oxigênio) para formar enxofre elementar e água..

No processo Claus, o enxofre elementar é produzido a partir de sulfeto de hidrogênio pela oxidação parcial do H₂S em dióxido de enxofre na presença de oxigênio ou uma substância que contenha oxigênio como o ar, seguido de uma reação do SO₂ formado como H₂S remanescente do processo na presença de um catalisador, normalmente o Fe₂O₃ ou Al₂O₃. As várias etapas desse processo podem ser representadas resumidamente pela equação (9).



Esse é um processo de adsorção em leitos que podem ser de zeólita 3A, devido a sua elevada capacidade de adsorção, excelente seletividade e rápida cinética de adsorção (Elsner et al., 2003).

2.9 Processo SulfaTreat

O processo SulfaTreat, licenciado atualmente pela The SulfaTreat Company, é um processo em bateladas para a remoção seletiva de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e mercaptanas (RSH) presentes em gás natural. Esse processo não utiliza líquido, ou seja, é um processo seco, por isso pode ser usado em todas as plantas de processamento de gás natural onde aplicações em bateladas são convenientes (Souza, 2002).

Segundo Lopes (2003), esse processo é utilizado em Guamaré, onde o gás flui em um leito granular (catalisador a base do elemento químico Ferro) e o H₂S reage quimicamente, sendo absorvido, formando um composto estável (dissulfeto de ferro) e liberando gás natural para processamento.

O processo SulfaTreat é um desenvolvimento recente que se usa óxido de ferro imbuído em um material sólido poroso. O gás a ser tratado percorre então as colunas recheadas com esse material proporcionando assim a possibilidade de contato (Lopes, 2003).

A corrente de gás natural flui através do leito granular, chamando de "SulfaTreat", onde o H₂S (gás sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio) reage com o catalisador, sendo absorvido por este, formando um composto estável (dissulfeto de ferro) e liberando gás natural para o processo de desidratação (Nobrega, 2001).



O processo SulfaTreat é diferente do processo Iron Sponge, pois o suporte usado no SulfaTreat não é pirofóbico, este material apresenta uma maior capacidade de remoção em base volumétrica, ou mássica. No processo SulfaTreat a perda de carga geralmente é menor e não tende ao transbordamento (Souza, 2002).

A dessulfurização é um processo consiste da remoção de compostos de enxofre em correntes de gás natural através de contato sólido-gás com catalisador a base do elemento químico Ferro. Esta reação obedece ao modelo de Shrinking Core, onde o gás reagente entra e reage dentro da partícula, provavelmente à diferentes velocidades em diferentes posições, e com isso, o reagente sólido é convertido contínua e progressivamente dentro da partícula, sem alterar seu tamanho (Levenspiel, 1980).

4. CONCLUSÃO

É notória a importância da remoção do H₂S das correntes de gás natural, uma vez que esse composto altamente tóxico pode prejudicar de forma severa organismos vivos e componentes da produção industrial, já que é um causador da corrosão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C.; PEREIRA K. S. Análise de compostos sulfurado sem efluentes gasosos de refinaria de petróleo. Química Nova, vol. 33. 2010.

ELSNER M. P.; MENGE M.; MÜLLER C.; AGAR, D. W. The Claus process: teaching an old dog new tricks. Elsevier - Catalysis Today, 2003.

GARCIA, R. Combustíveis e Combustão Industrial. Editora Interciência. 1ª Edição. Rio de Janeiro. 2002.

KORENS, N.; SIMBECK, D.; WILHELM, D. Process screening analysis of alternative gas treating and sulphur removal for gasification. SFA Pacific Inc., California, 2002.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas – Cálculo de Reatores. São Paulo, 1980.

LOPES, F. W. B. Dessulfurização do gás natural utilizando sistemas microemulsionados. Tese de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2003.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. A; H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação do enxofre. Trabalho apresentado no 2º Congresso de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2003.

MARIANO, J. B.; Impactos ambientais no refino de petróleo. Tese de Mestrado em Ciências, COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.

NOBREGA, G. A. S. Determinação do teor de umidade do gás natural usando



dispositivo com adsorção. Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2001.

Natural. Editora Edgar Blüncher Ltda., 2008, 1º Edição.

OPRIME M. E. A. Processo combinado químico-bacteriano para a remoção de H₂S de gases. Tese de Doutorado em Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

PADILLA, E. K. Preliminary study of emission abatement and use of gas from geothermal power plants in El Salvador. Geothermal Training Programme, United Nations University, El Salvador, 2007.

SANTOS, E. M.; ZAMOLLOA G. C.; VILLANUEVA L. D.; FAGÁ M. T. W. Gás Natural: Estratégias para uma energia nova no Brasil. São Paulo, Annablume, Fapesp, Petrobras, 2002.

SILVEIRA, V. R. Estudo do desempenho de resinas poliméricas para remoção de H₂S do gás natural. Tese de mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

SOUZA, J. R.; Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2002.

VAZ, C. E. M., MAIA, J. L. P. e SANTOS, W. G., Tecnologia da Indústria do Gás