

### OBTENÇÃO DO SISTEMA MICROEMULSIONADO PARA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S DO GÁS NATURAL POR ABSORÇÃO

Francisco Wendell Bezerra Lopes<sup>1</sup>, Marcionila de Oliveira Ferreira<sup>2</sup>, Eduardo Lins de Barros Neto<sup>3</sup>,  
Afonso Avelino Dantas Neto<sup>3</sup> e Tereza Neuma de Castro Dantas<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Aluno de Pós-graduação – PPGEQ/UFRN – Bolsista Msc. PRH-ANP 14.  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química,  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN, Natal/RN, Brasil.  
E-mail: wendell@eq.ufrn.br. Fone: (84) 215-3769, Ramal: 32. Fax: (84) 215-3770.

<sup>2</sup> Aluna de Graduação DEQ/UFRN.

<sup>3</sup> Professores do PPGEQ/DEQ/DQ/UFRN.

**Resumo** – A mistura de hidrocarbonetos que compõem o gás natural vem sempre agregada uma certa quantidade de impurezas, sendo as mais comuns o CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N, H<sub>2</sub>S e He. Para isso várias são as razões para a remoção destas impurezas. Além dos problemas operacionais, não há interesse em transportá-los como gás azedo, pois esta carga extra de contaminantes, não só sobrecarrega o sistema de bombeamento e gasodutos, como também pode provocar corrosão dos sistemas. Os processos atuais são caros e necessitam de uma grande quantidade de energia para realização, logo surge a necessidade de se pesquisar outros processos que sejam eficientes e mais econômicos. Dentro deste contexto, as microemulsões surgem como uma alternativa promissora para o tratamento do gás natural no que se refere a sua dessulfurização. A aplicação do sistema microemulsionado tem sua viabilização no fato de que ao utilizarmos aminas e estas ao reagirem com o H<sub>2</sub>S produzem sais derivados de aminas que, dependendo da amina utilizada, podem apresentar propriedades tensoativas e formar microemulsões. Este trabalho possui como objetivo geral, o desenvolvimento de um sistema para dessulfurização do gás natural produzido pela Unidade de Processamento de Gás Natural do Pólo Industrial de Guamaré-RN, utilizando sistemas microemulsionados.

Palavras-Chave: Absorção, Dessulfurização, Gás Natural, Microemulsão.

**Abstract** – The hydrocarbons mixture that compose the natural gas always comes aggregate a certain amount of impurities, where the most common are CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N, H<sub>2</sub>S and He. For this, the needs of remove these impurities. Beyond of operational problems, there isn't interest carrying them as sour gas, therefore this extra load of contaminantes, not only overloads the bombardment system and gas-lines, as also it can cause corrosion of these systems. The current processes are expensive and need a great amount of energy for accomplishment, so it appears the necessity of searching other processes that can be more efficient and economic. In this context, the microemulsions appear as a good alternative for the natural gas treatment for removal hydrogen sulfide. The application of the microemulsified system has its viability in fact of that when using amino compounds they can react with the H<sub>2</sub>S producing derivates of amino that, in function of the used amine, they could present surfactants properties and to form microemulsions. The objective this work is develops the system for removal hydrogen sulfide of natural gas produced by Natural Gas Process Unit from Guamaré-RN Industrial Region, using microemulsions systems.

Keywords: Absorption, Hydrogen Sulfide Removal, Natural Gas, Microemulsions.

## 1. Introdução

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, frequentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório. (Ellis, G. C. et al, 1963)

A composição do gás natural pode variar de campo para campo pelo fato dele estar associado ou não ao óleo e também de ter sido ou não processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano(CH<sub>4</sub>), etano(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) e em menores proporções de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio(N<sub>2</sub>), dióxido de carbono(CO<sub>2</sub>), água(H<sub>2</sub>O) e compostos de enxofre, principalmente sob a forma de ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S).

Uma vez que a contaminação de enxofre compromete o desempenho do processamento do gás natural pressurizado, na Unidade de Processamento de Gás Natural do Pólo Industrial de Guamaré-RN (UTG/UPGN/GMR), este trabalho visa a purificação deste gás, através de um novo processo no qual se utilizarão sistemas microemulsionados.

As microemulsões são finas dispersões transparentes de micelas, formadas por tensoativos e cotensoativos (C/T) associados a uma mistura de dois líquidos de polaridades diferentes, insolúveis um no outro, por exemplo água e óleo, onde se tem uma grande superfície de contato entre a fase contínua e a fase dispersa. (Barros Neto, 1996)

Os tensoativos são constituídos por compostos anfífilicos, que são caracterizados por possuírem dois grupos distintos que diferem nas suas relações de solubilidade. As moléculas anfífilicas são moléculas não iônicas, aniônicas ou catiônicas em solução e possuem grupos de cabeça polar e cauda apolar bem definidos.

O cotensoativo é uma molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema. Na maioria dos casos pode-se utilizar um álcool, apesar das aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel.

Nos últimos vinte e cinco anos as microemulsões têm sido o enfoque de muitas pesquisas no meio científico devido a sua importância em muitas aplicações, que incluem: recuperação de óleos, combustão, cosméticos, produtos farmacêuticos, agricultura, lubrificação, alimentação, catálise enzimática, reações orgânicas e bio-orgânicas, síntese química de nanopartículas, etc. (Moulik, S.P. and Paul, B.K, 1998).

Winsor, (1948) foi o primeiro a propor uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Em função da natureza das fases envolvidas, foram estabelecidos quatro sistemas:

- Winsor I (WI): É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Onde o posicionamento das fases é definido pela diferença de densidade.
- Winsor II (WII): Representa o equilíbrio entre a fase microemulsão e uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII): Sistema trifásico, onde a fase microemulsionada encontra-se em equilíbrio com uma fase orgânica e uma aquosa.
- Winsor IV (WIV): Existe apenas uma fase microemulsionada, isto é um sistema monofásico.

O objetivo principal desse trabalho é o desenvolvimento de um sistema experimental para dessulfurização, utilizando sistemas microemulsionados, do gás natural produzido pela Unidade de Processamento de Gás Natural do Pólo Industrial de Guamaré-RN.

## 2. Metodologia

### 2.1. Obtenção do Sal de Amina

A obtenção do sal de amina foi realizada segundo as reações a seguir:



Primeiramente, o ácido sulfúrico é gotejado em cloreto de sódio, cuja reação promove a formação de ácido clorídrico gasoso (Equação 1) que é direcionado para os frascos lavadores de gás. O primeiro frasco é utilizado para melhor homogeneização do gás e como redutor de pressão do sistema, bem como segurança, caso ocorra entupimento provocado pela precipitação do sal de amina formado. Este frasco isola as duas reações, evitando a contaminação do produto desejado. No segundo frasco lavador o ácido gasoso é borbulhado numa solução de éter e uma amina numa razão pré-determinada (Equação 2), pelo fato do sal de amina ser insolúvel no éter enquanto o composto de amina é solúvel. Desta forma consegue-se separar facilmente o precipitado formado. Em seguida o precipitado é filtrado a vácuo e lavado com éter em excesso. Todo o aparato experimental desta síntese está ilustrado na Figura 1. (Leite, R.H.L., 1994)

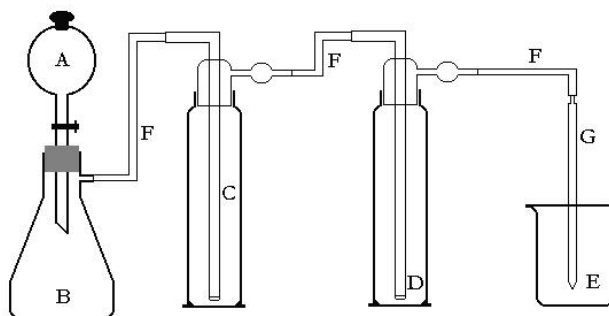


Figura 1. Esquema experimental da síntese do sal de amina.

A – Funil de separação contendo o ácido sulfúrico; B – kitassato contendo o cloreto de sódio; C – frasco lavador redutor de pressão; D – frasco lavador contendo a mistura entre a amina e o éter; E – Becker contendo água destilada para retenção dos vapores de ácido clorídrico gasoso em excesso; G – pipeta; F – mangueira de látex.

## 2.2. Obtenção das Microemulsões e dos Diagramas Pseudo-Ternários

O diagrama de fases é um recurso que se usa na preparação das microemulsões com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização máxima da fase dispersa.

O método para construção dos diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas.

Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento:

- Parte-se de várias proporções no binário tensoativo e óleo (ou cotensoativo/tensoativo e óleo) e titula-se com a solução aquosa. O ponto de viragem é bem determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto leitoso de uma emulsão, sob agitação.
- Parte-se de várias proporções na base água/óleo e titula-se com soluções de origem na região de microemulsão, o ponto de viragem é determinado deixando o sistema em repouso a cada gota da solução de origem que é adicionada, até que a solução turva torne-se límpida.

A Figura 2 ilustra este procedimento.

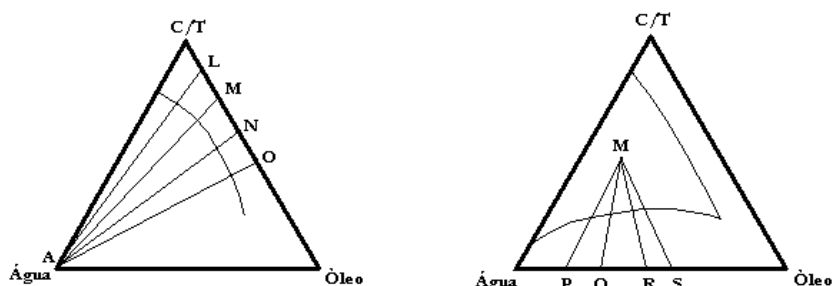


Figura 2. Procedimento para a construção dos diagramas de microemulsão.

As transições de Winsor IV + Sólido  $\rightarrow$  Winsor IV  $\rightarrow$  Winsor II  $\rightarrow$  Winsor III  $\rightarrow$  Winsor I apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor (1948), as quais são observadas visualmente após a agitação e centrifugação dos pontos L, M, N e O da Figura 2. Esta transição pode ser visualizada na Figura 3.

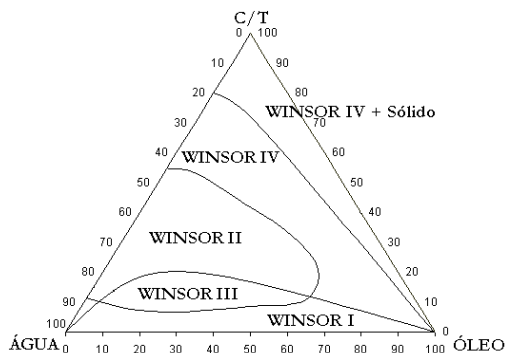


Figura 3. Diagrama de fase, genérico com as regiões de microemulsão classificadas por Winsor.

## 2.3. Tensão superficial

Foram realizadas medidas de tensão superficial com tensiômetro do tipo tubo capilar da KRUSS®. Estas medidas serviram de base para a determinação da CMC e área superficial do tensoativo.

### 3. Resultados

A primeira etapa do trabalho consiste na obtenção do sistema microemulsionado que melhor se adequa a um processo de absorção do  $H_2S$  do gás natural, para isso foram realizados estudos qualitativos e quantitativos de sistemas microemulsionados na presença de amina. A microemulsão obtida será utilizada em ensaios de absorção com coluna recheada. O objetivo é encontrar um sistema em que se obtenha uma maior região de microemulsão para varias razões cotensoativo/tensoativo (C/T). Os melhores diagramas obtidos para estas condições estão ilustrados nas Figuras 6 e 7. Um vez que a natureza e as características dos tensoativos influenciaram na região da microemulsão fez-se necessário um estudo prévio da tensão superficial, bem como da concentração micelar crítica (CMC) de vários tensoativos. As Figuras 4 e 5 ilustram a tensão superficial em função da concentração e a determinação da CMC para o tensoativo que melhor se adequou ao sistema.

#### 3.1. Estudo da Tensão Superficial do Tensoativo em Meio Aquoso

A Figura 4 mostra a variação da tensão superficial em função da concentração do sal de amina em meio aquoso. Pode-se verificar o decréscimo da tensão superficial quando a concentração aumenta até o valor 0,01. A partir desse valor a tensão superficial mantém-se constante com o valor aproximado de 30mN/m.

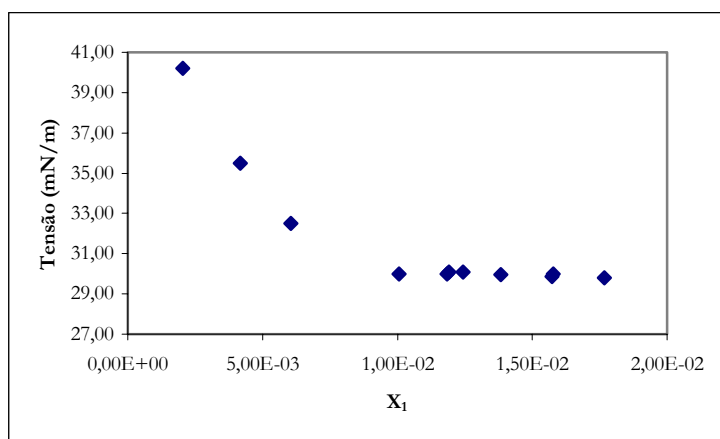


Figura 4. Tensão superficial versus composição do sal de amina em meio aquoso à pressão e temperatura ambiente.  $X_1$  representa a fração mássica do sal de amina em meio aquoso.

#### 3.2. Estudo da Concentração Micelar Crítica (CMC) do Tensoativo

A concentração do sal de amina foi determinada através da tensão superficial em função do logaritmo neperiano da concentração do sal. A CMC de um tensoativo é determinada quando é atingida uma concentração mínima necessária para que ocorra a micelização. Esta concentração faz variar bruscamente diversas propriedades físicas da solução. Pode-se observar na Figura 5 uma variação brusca da tensão superficial em torno de 30 mN/m. Neste valor encontrou-se a concentração de 0,0159 moles/L que é a CMC do tensoativo.

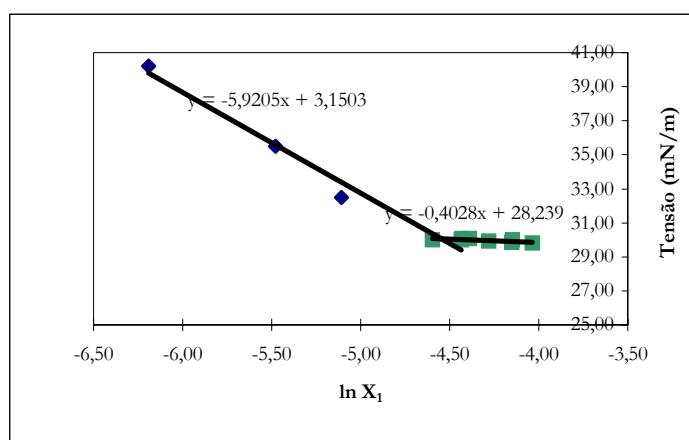


Figura 5. Tensão superficial versus logaritmo neperiano da composição do sal de amina em meio aquoso a pressão e temperatura ambiente.  $X_1$  representa a fração mássica do sal de amina em meio aquoso.

### 3.3. Estudo do Sistema Microemulsionado

O estudo destes sistemas faz-se necessários uma vez que a razão entre o cotensoativo e o tensoativo é um parâmetro muito importante na determinação da solubilidade do sistema, de modo que o aumento desta razão amplia a região de microemulsão (Winsor IV), ao passo que o decréscimo desta razão implica na diminuição da região de microemulsão. Para esse sistema a razão máxima obtida para uma região de microemulsão aceitável foi igual a cinco. Para o caso, em especial, esse estudo da razão faz-se necessário também pelo fato de que ao borbulhar no interior da coluna de absorção o gás contendo o  $H_2S$ , o mesmo reagirá com o composto de amina formando um novo sal de amina, reduzindo a razão C/T.

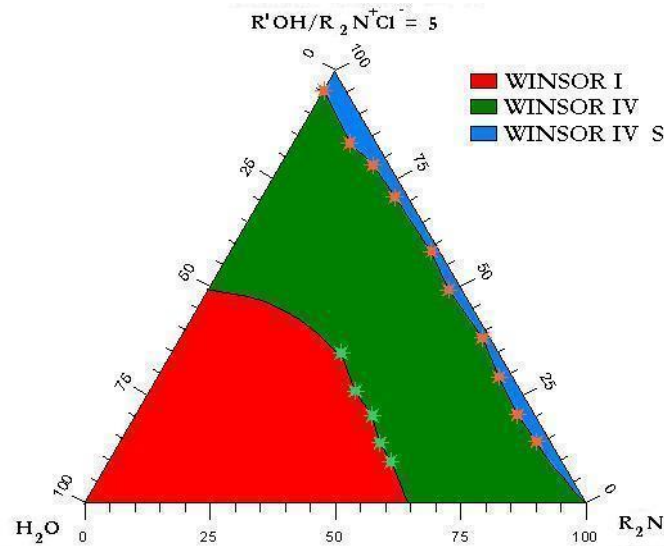


Figura 6. Diagrama pseudo-ternário para o sistema composto pelo sal de amina ( $R_2N^+Cl^-$ ), álcool ( $R'OH$ ), água e o composto de amina ( $R_2N$ ), na razão  $C/T = 5$ .

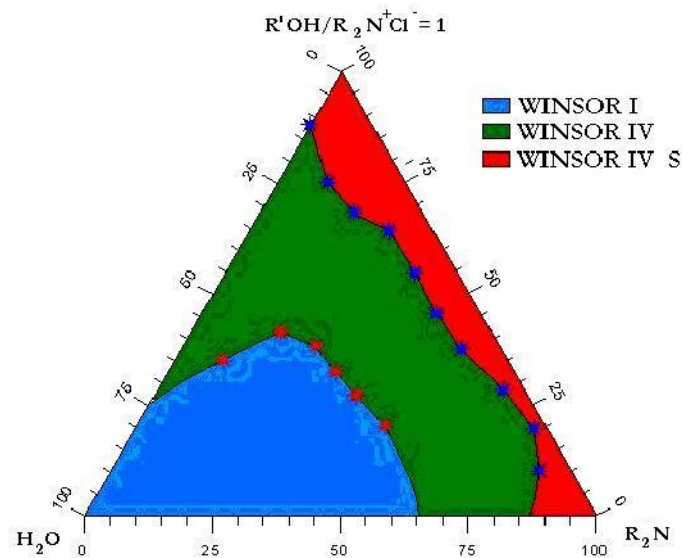


Figura 7. Diagrama pseudo-ternário para o sistema composto pelo sal de amina ( $R_2N^+Cl^-$ ), álcool ( $R'OH$ ), água e o composto de amina ( $R_2N$ ), na razão  $C/T = 1$ .

#### 4. Conclusões

Diante dos diagramas construídos, pode-se usar os sistemas ilustrados nas Figuras 6 e 7, pois nota-se que houve uma redução pequena na região de microemulsão (Winsor IV) ao reduzir-se a razão C/T. Assim utilizaremos uma mistura inscrita dentro da região e Winsor IV do diagrama ilustrado na Figura 6 como solvente no sistema de absorção de H<sub>2</sub>S do gás natural. O mesmo será borbulhado na parte inferior de uma coluna recheada, a qual irá reduzir gradativamente a razão C/T, porém irá permitir sempre um bom gradiente entre a concentração do produto da reação num dado instante e a concentração de equilíbrio. O que quando comparado ao sistema convencional de remoção de H<sub>2</sub>S, não é possível de controlar.

#### 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos nº 14 da Agência Nacional do Petróleo e ao CT-PETRO, pela ajuda financeira. Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao CT-Gás pela infraestrutura disponibilizada para realização deste trabalho.

#### 7. Referências

- BARROS NETO, E.L.. Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1996.
- CASTRO DANTAS, T.N.; DANTAS NETO, A.A.; MOURA, M.C.P. de A.; BARROS NETO, E.L. and PAIVA TELEMACO, E.. Chromium Adsorption by Chitosan Impregnated with Microemulsion. American Chemical Society, New York. May, 2001.
- CASTRO DANTAS, T.N.; DANTAS NETO, A.A., LEITE, R.H.L.; LUCENA NETO, M.H.. Avaliação de Parâmetros Ambientais no Processo de Extração de Cromio (III) de Efluentes de Curtume, Anais da Associação Brasileira de Química, 44 (4), pp. 32-36, 1995.
- LEITE, R.H.L.. Extração de Cromo de Efluentes de Curtumes Utilizando Microemulsões, Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1994.
- MOULIK, S.P.; PAUL, B.K.. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid Interface Science: Elsevier Science, Ltd.*, V. 78, 99-195, 1998.
- MOURA, M.C.P.A.. Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris, Dissertação de Mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1997.
- PRINCE, L.M.. *Microemulsion: Theory and Practice*, Academic Press, New York, 1977.
- RAMOS, A.C.. Extração de Tungstênio Utilizando Microemulsões, Dissertação de mestrado, UFRN-PPGEQ, Natal, 1996.
- SCRIVEN, L.E., *Nature*, N°263, p.123, 1976, in: ROBB, I.D., *Microemulsion*, 1ª Ed., Plenum Press, New York, 1982.
- TEXTER, J.. Supramolecular equilibria in microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: Elsevier Science Ltd.*, V. 167, 115-122, 2000
- WENNERSTRÖM, H.; SÖDERMAN, O.; OLSSON, U.; LINDMAN, B.. Macroemulsions versus microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects: Elsevier Science Ltd.*, V. 123-124, 13-26, 1997.
- WINSOR, P.A.. Hidrotopy, Solubilization and Related Emulsification Processes IX. *Transactions of the Faraday Society*, 1948.