

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**JOSÉ VICTOR FARINA**

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADOÇAMENTO DO GÁS NATURAL POR DEA  
E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE PELO PROCESSO CLAUS**

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

São Carlos, SP  
2023

## BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo, DEQ/UFSCar

Convidado: Prof<sup>a</sup>. Dra. Alice Medeiros de Lima, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior, DEQ/UFSCar

Trabalho de Graduação apresentado no dia 29 de agosto de 2023 perante a seguinte banca  
examinadora:

## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe, Nilza de Souza Farina, e meu pai, José Luiz Farina, que foram os pilares que me sustentaram ao longo dos anos, sempre me encorajando a perseguir meus sonhos e me apoiando incondicionalmente em cada passo que dei.

À minha querida vó e tias, que sempre acreditaram no meu potencial e sonharam em me ver formado, e que foram fundamentais em momentos de dificuldades.

A Juliana Vergotti, meu porto seguro nos últimos meses, que esteve ao meu lado, amparando-me em meio à ansiedade e crises, sua presença fez toda a diferença. Sua compreensão e apoio foram essenciais para minha jornada, e sou grato por ter você ao meu lado.

Ao meu orientador, André Bernardo, sua paciência, orientação e correções contribuíram imensamente para a construção deste trabalho.

E a tantos outros que de alguma forma influenciaram minha trajetória, meu mais profundo obrigado. Este trabalho é fruto não apenas do meu esforço, mas também do amor e apoio que recebi de cada um de vocês.

## RESUMO

O gás natural (GN) é uma fonte de energia importante devido à sua abundância e menor emissão de gases de efeito estufa em comparação com outros combustíveis fósseis. No entanto, a presença de contaminantes ácidos como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) no GN é indesejável devido a problemas operacionais, ambientais e de saúde e segurança. Assim, as plantas de processamento de GN utilizam o processo de adoçamento para remover esse gás ácido e produzir gás doce em condições comerciais. Além de tornar o GN mais seguro e adequado para comercialização, a separação do  $H_2S$  do GN pode ser vantajosa do ponto de vista econômico, pois o  $H_2S$  pode ser utilizado na produção de enxofre através do processo Claus. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo analisar e avaliar as principais variáveis de processos e suas influências sobre os desempenhos dos processos de adoçamento do gás natural por DEA (dietanolamina) e da recuperação de enxofre pelo processo Claus, utilizando para isso o *software* Aspen HYSYS®. Para a etapa de adoçamento foram avaliados na coluna de absorção a temperatura da amina na alimentação da coluna, o número de estágios e a concentração mássica de entrada de amina, enquanto que os parâmetros estudados para a coluna de regeneração foram o número de estágios, o estágio de alimentação e a razão de refluxo. Já para a etapa de produção de enxofre pelo processo Claus foram analisados na etapa térmica a vazão molar e temperatura de entrada do ar, enquanto que na etapa catalítica foram avaliados a temperatura de entrada no reator e a eficiência do tipo de catalisador (Alumina e Titânia). Os resultados mostraram que, para a coluna absorvedora, o aumento do número de estágios e da concentração da amina favoreceu o processo de absorção, enquanto que o aumento na temperatura da amina teve o efeito oposto. Na coluna de regeneração, verificou-se que um maior número de estágios e uma maior razão de refluxo propiciou uma desabsorção mais eficiente, mas alimentar a amina em estágios mais baixos da coluna prejudicou o processo. No processo de recuperação de enxofre, os resultados indicaram que a vazão de ar tem um efeito parabólico na conversão de enxofre, e a temperatura de entrada do ar favorece essa conversão. Na etapa catalítica, verificou-se que a conversão de enxofre é maximizada em temperaturas mais baixas, e o catalisador de Titânia se mostrou mais vantajoso. A otimização desses parâmetros resultou em uma unidade de adoçamento capaz de produzir 21350,5 kg/h de gás doce com um potencial energético de 307 MW, enquanto consumia cerca de 16,2 MW. Já a unidade de recuperação de enxofre alcançou uma conversão de enxofre superior a 97% e produziu mais de 1400 kg/h de enxofre, demandando cerca de 3,6 MW para operar.

**Palavras Chaves:** Gás Natural; Adoçamento; Processo Claus; Simulação, Aspen HYSYS.

## ABSTRACT

Natural gas (NG) is an important energy source due to its abundance and lower greenhouse gas emissions compared to other fossil fuels. However, the presence of acidic contaminants such as hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) in NG is undesirable due to operational, environmental, health and safety issues. Thus, NG processing plants use the sweetening process to remove this acid gas and produce sweet gas under commercial conditions. In addition to making NG safer and more suitable for commercialization, the separation of  $H_2S$  from NG can be advantageous from an economic point of view, as  $H_2S$  can be used in the production of sulfur through the Claus process. Thus, this work aimed to analyze and evaluate the main process variables and their influence on the performance of natural gas sweetening processes by DEA (diethanolamine) and sulfur recovery by the Claus process, using the Aspen HYSYS® software. For the sweetening stage, the temperature of the amine in the column feed, the number of stages and the mass concentration of amine input were evaluated in the absorption column, while the parameters studied for the regeneration column were the number of stages, the feeding stage and reflux ratio. As for the sulfur production stage by the Claus process, the molar flow rate and air inlet temperature were analyzed in the thermal stage, while in the catalytic stage the inlet temperature in the reactor and the efficiency of the type of catalyst (Alumina and Titania) were evaluated. The results showed that, for the absorber column, increasing the number of stages and the amine concentration favored the absorption process, while increasing the amine temperature had the opposite effect. In the regeneration column, it was found that a greater number of stages and a higher reflux ratio provided more efficient desorption, but feeding the amine to lower stages of the column hindered the process. In the sulfur recovery process, the results indicated that the air flow has a parabolic effect on the sulfur conversion, and the air inlet temperature favors this conversion. In the catalytic step, it was found that sulfur conversion is maximized at lower temperatures, and the Titania catalyst proved to be more advantageous. The optimization of these parameters resulted in a sweetening unit capable of producing 21350.5 kg/h of sweet gas with an energy potential of 307 MW, while consuming about 16.2 MW. The sulfur recovery unit achieved a sulfur conversion of over 97% and produced more than 1400 kg/h of sulfur, requiring around 3.6 MW to operate.

**Keywords:** Natural Gas; Sweetening; Claus process; Simulation, Aspen HYSYS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b>	Representação esquemática do processo de adoçamento do gás natural por amina	11
<b>Figura 2.1</b>	Distribuição do consumo mundial de gás natural entre os países em 2020	13
<b>Figura 2.2</b>	Projeção da demanda mundial de gás natural ao longo do tempo	13
<b>Figura 2.3</b>	Diagrama do processo de adoçamento de gás natural por absorção de amina.	17
<b>Figura 2.4</b>	Fluxograma simplificado do Processo Claus modificado de 2 estágios	20
<b>Figura 3.1</b>	Tela da etapa de escolha do pacote termodinâmico no <i>software</i> Aspen HYSYS com destaque para o modelo selecionado	21
<b>Figura 3.2</b>	Tela da etapa de escolha do pacote termodinâmico, com detalhes do modelo Sulsim ( <i>Sulfur Recovery</i> )	22
<b>Figura 3.3</b>	Diagrama de blocos da modelagem do processo de adoçamento do gás natural	25
<b>Figura 3.4</b>	Diagrama de blocos da modelagem do processo Claus para recuperação de enxofre	25
<b>Figura 3.5</b>	Configuração do tanque <i>Makeup</i> (MKP-01) no HYSYS	27
<b>Figura 3.6</b>	Configuração <i>Single-Chamber</i> da Fornalha de Reação (FOR-01) no HYSYS	28
<b>Figura 3.7</b>	Configuração do modelo de cálculo do Forno de Reação (FOR-01) no HYSYS	29
<b>Figura 3.8</b>	Configuração da unidade do Saturador (STR-01) no HYSYS	29
<b>Figura 3.9</b>	Configuração das correntes do Saturador (STR-01) no HYSYS	30
<b>Figura 3.10</b>	Configuração do tipo de trocador de calor residual (TCR-01) no HYSYS	30
<b>Figura 3.11</b>	Configuração da temperatura de saída do trocador de calor residual (TCR-01) no HYSYS	31
<b>Figura 3.12</b>	Parâmetros especificados no Reator Catalítico	32
<b>Figura 4.1</b>	Fluxograma do Processo de Adoçamento do gás natural como estruturado no <i>software</i> Aspen HYSYS	37
<b>Figura 4.2</b>	Fluxograma da unidade recuperadora de enxofre pelo processo Claus como estruturado neste trabalho no software Aspen HYSYS	38
<b>Figura 4.3</b>	Concentração de H <sub>2</sub> S no gás doce em função do número de estágio no Absorvedor (TDEA = 34 °C e CDEA = 30%)	38
<b>Figura 4.4</b>	Concentração de H <sub>2</sub> S no gás doce em função da Temperatura da corrente de amina pobre (NABS = 8 e CDEA = 30%)	39
<b>Figura 4.5</b>	Concentração de H <sub>2</sub> S no gás doce em função da concentração de amina (NABS = 8 e TDEA = 34 °C)	40
<b>Figura 4.6</b>	Concentração de H <sub>2</sub> S na corrente de reciclo de amina em função do estágio de alimentação (NRGN = 8 e RR = 1)	41
<b>Figura 4.7</b>	Concentração de H <sub>2</sub> S na corrente de reciclo de amina em função do número de estágios da coluna regeneradora (EALM = 1 e RR = 1)	42
<b>Figura 4.8</b>	Concentração de H <sub>2</sub> S na corrente de reciclo de amina em função da razão de refluxo da coluna regeneradora (EALM = 1 e NRGN = 8)	43

<b>Figura 4.9</b>	Porcentagem de H <sub>2</sub> S que reage no forno em função da vazão molar de entrada do Ar (TAR = 35 °C)	44
<b>Figura 4.10</b>	Conversão de enxofre no forno em função da vazão molar de Ar (TAR = 35 °C)	44
<b>Figura 4.11</b>	Conversão do enxofre na fornalha em função da temperatura de entrada do Ar (VAR = 100 kmol/h)	45
<b>Figura 4.12</b>	Temperatura do efluente do forno em função da temperatura de entrada do Ar (VAR = 100 kmol/h)	46
<b>Figura 4.13</b>	Concentração de CS <sub>2</sub> na saída do forno (FOR-01) em função da temperatura de entrada do Ar (VAR = 100 kmol/h)	47
<b>Figura 4.14</b>	Porcentagem de Enxofre convergido no primeiro reator catalítico (RCAT-01) em função da temperatura de entrada do reator (CAT = Alumina)	48
<b>Figura 4.15</b>	Porcentagem de CS <sub>2</sub> que sofre hidrólise no primeiro reator catalítico (RCAT-01) em função da temperatura de entrada do reator (CAT = Alumina)	48
<b>Figura 4.16</b>	Efeito do tipo de catalisador na conversão de componentes no primeiro reator catalítico (RCAT-01) (TE = 300 °C)	49

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Especificações do Gás Natural por regiões do Brasil	15
<b>Tabela 2.2</b>	Efeito do H <sub>2</sub> S nos seres humanos em função da concentração e tempo de exposição	16
<b>Tabela 3.1</b>	Composição da corrente de gás natural	23
<b>Tabela 3.2</b>	Condições de entrada do gás natural no Absorvedor	23
<b>Tabela 3.3</b>	Composição da corrente de entrada de amina pobre no Absorvedor	24
<b>Tabela 3.4</b>	Condições da corrente de entrada de amina pobre no Absorvedor	24
<b>Tabela 3.5</b>	Configurações do regenerador no HYSYS	27
<b>Tabela 3.6</b>	Parâmetros avaliados no absorvedor e regenerador	33
<b>Tabela 3.7</b>	Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Absorvedor	33
<b>Tabela 3.8</b>	Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Regenerador	33
<b>Tabela 3.9</b>	Parâmetros avaliados no processo de recuperação de enxofre	34
<b>Tabela 3.10</b>	Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Forno de Reação	34
<b>Tabela 3.11</b>	Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Reator Catalítico	35
<b>Tabela 4.1</b>	Valores escolhidos para a otimização do processo de absorção	50
<b>Tabela 4.2</b>	Valores escolhidos para a otimização do processo de regeneração	50
<b>Tabela 4.3</b>	Potência requerida de cada equipamento da unidade de adoçamento	51
<b>Tabela 4.4</b>	Valores escolhidos para a otimização da etapa térmica do Processo Claus	52
<b>Tabela 4.5</b>	Valores escolhidos para a otimização da etapa catalítica do Processo Claus	52
<b>Tabela 4.6</b>	Conversão de enxofre em cada etapa do Processo Claus após o processo de Otimização	53
<b>Tabela 4.7</b>	Potência requerida de cada equipamento da unidade de recuperação de enxofre.	53

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1. Gás Natural.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2. Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S).....</b>	<b>15</b>
<b>2.3. Adoçamento do Gás Natural.....</b>	<b>17</b>
<b>2.4. Processo Claus.....</b>	<b>18</b>
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Simulador de Processos e Pacote Termodinâmico.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Composição e Condição de entrada do gás natural.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3. Composição e Condição de entrada da amina.....</b>	<b>23</b>
<b>3.4. Modelagem do Processo no HYSYS.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5. Especificações dos Equipamentos do Caso Base.....</b>	<b>26</b>
3.5.1. Absorvedor (ABS-01).....	26
3.5.2. Válvula (CV-01) e Separador (SEP-01).....	26
3.5.3. Trocador de Calor (TC-01).....	26
3.5.4. Regenerador (RGN-01).....	26
3.5.5. Makeup (MKP-01).....	27
3.5.6. Bomba (P-01).....	28
3.5.7. Cooler (COL-01).....	28
3.5.8. Forno de Reação (FOR-01).....	28
3.5.9. Saturador (STR-01).....	29
3.5.10. Trocador de Calor Residual (TCR-01).....	30
3.5.11. Condensadores de enxofre (CON-01, CON-02, CON-03 e CON-04).....	31
3.5.12. Aquecedores (AQC-01, AQC-02 e AQC-03).....	31
3.5.13. Reatores Catalíticos (RCAT-01, RCAT-02 e RCAT-03).....	32
<b>3.6. Parâmetros avaliados no processo de Adoçamento.....</b>	<b>32</b>
<b>3.7. Parâmetros avaliados no processo de recuperação de enxofre.....</b>	<b>34</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. Fluxogramas do Processo no HYSYS.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2. Resultados do Processo de Adoçamento – Absorvedor.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3. Resultados do Processo de Adoçamento – Regenerador.....</b>	<b>41</b>
<b>4.4. Resultados do Processo Claus – Etapa Térmica.....</b>	<b>43</b>
<b>4.5. Resultados do Processo Claus – Etapa Catalítica.....</b>	<b>47</b>
<b>4.6. Otimização do Processo de Adoçamento.....</b>	<b>50</b>
<b>4.7. Otimização do Processo de Recuperação de Enxofre.....</b>	<b>52</b>
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>56</b>
<b>APÊNDICE A – Tabela com os resultados da simulação do Caso Base.....</b>	<b>60</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) é uma importante fonte de energia que tem sido amplamente utilizada em todo o mundo devido à sua abundância e menor emissão de gases de efeito estufa em comparação com outros combustíveis fósseis. O GN é composto principalmente por hidrocarbonetos gasosos, com o metano ( $\text{CH}_4$ ) sendo o componente majoritário. Além disso, a mistura também inclui nitrogênio, vapor de água e alguns contaminantes ácidos, como o gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (Ghalandari *et al.*, 2020; Grande *et al.*; 2017).

A presença de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no gás natural é considerada indesejável, pois pode causar problemas operacionais, ambientais e de saúde e segurança. O  $\text{H}_2\text{S}$  é altamente tóxico e corrosivo, representando riscos para a saúde dos trabalhadores e danificando equipamentos. O  $\text{CO}_2$ , por sua vez, contribui para o aquecimento global quando liberado na atmosfera. Por isso, as plantas de processamento de gás natural são geralmente projetadas para remover esses gases ácidos por meio do processo conhecido como adoçamento ou *sweeting*, a fim de produzir gás em condições de comércio (Talavera, 2002).

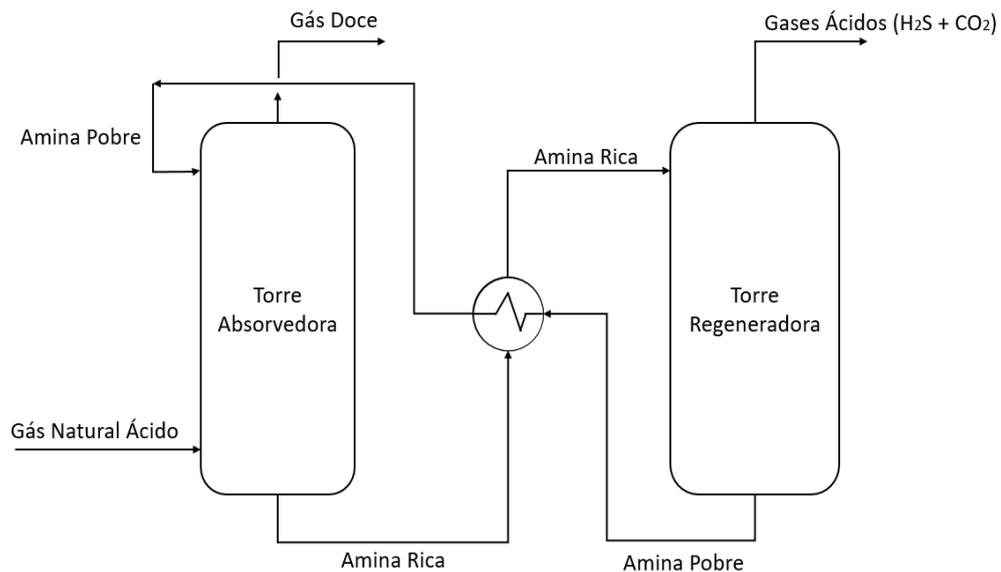
Existem várias tecnologias disponíveis para adoçamento do gás natural, como absorção química, absorção física, adsorção e processos biológicos. No entanto, o processo mais utilizado para adoçamento do gás natural é a absorção química, que utiliza soluções de aminas como a monoetanolamina – MEA, dietanolamina – DEA e trietanolamina – TEA (Hanif *et al.*, 2015; Salehi *et al.*, 2018).

O processo ocorre em uma torre absorvedora, onde o gás ácido é introduzido na parte inferior e distribuído de maneira homogênea pela torre, enquanto na parte superior é adicionada água para diluição, controle de corrosão e a amina. A amina, devido à sua alta reatividade com os gases ácidos, absorve o gás sulfídrico e o dióxido de carbono dissolvidos no gás, deixando-o nas especificações desejadas, conhecido como gás doce (Vaz *et al.*, 2008). Na Figura 1.1 é possível observar uma representação esquemática do processo típico de adoçamento com aminas.

Além de tornar o gás natural mais seguro e adequado para a comercialização, a separação do  $\text{H}_2\text{S}$  do GN pode ser vantajosa também do ponto de vista econômico, uma vez que é possível utilizá-lo na produção de enxofre através do Processo Claus. Atualmente, esse processo é amplamente utilizado, em comparação com outros processos, para produzir enxofre elementar de  $\text{H}_2\text{S}$  presente nos gases do petróleo de refinarias, gás natural, gaseificação de

carvão e outras indústrias (Anon, 1978; Chung, 1997; Mora, 2000). O processo Claus envolve duas etapas principais: a combustão parcial do  $\text{H}_2\text{S}$  para produzir dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e a reação do  $\text{SO}_2$  com o  $\text{H}_2\text{S}$  restante para formar enxofre elementar. O enxofre elementar é então recuperado e purificado para uso em diversas aplicações.

**Figura 1.1. Representação esquemática do processo de adoçamento do gás natural por amina**



**Fonte:** Adaptado de Maddox; Morgan, 1998.

Desta forma, o objetivo deste trabalho de graduação é analisar a etapa de adoçamento do gás natural por DEA e a recuperação de enxofre a partir do  $\text{H}_2\text{S}$  pelo processo Claus. Será realizada uma avaliação do impacto das principais variáveis de processos e suas influências sobre os desempenhos dos processos de adoçamento do gás natural e de recuperação de enxofre, usando para isso o *software* Aspen HYSYS®.

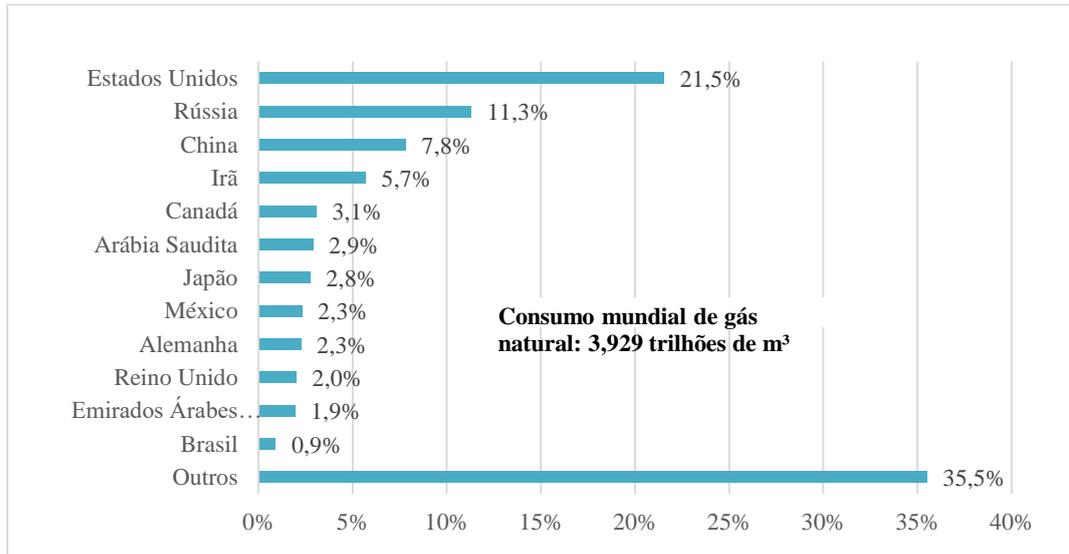
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Gás Natural

O gás natural (GN) é um combustível fóssil não renovável, mais leve que o ar e sem cor ou cheiro característico. Ele é encontrado na natureza, geralmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. O gás natural, da mesma maneira que o petróleo, é formado pela decomposição de matéria orgânica, como fósseis de plantas e animais, que foram acumulados em rochas há milhares de anos (Farag *et al.*, 2011; Salvinder *et al.*, 2018).

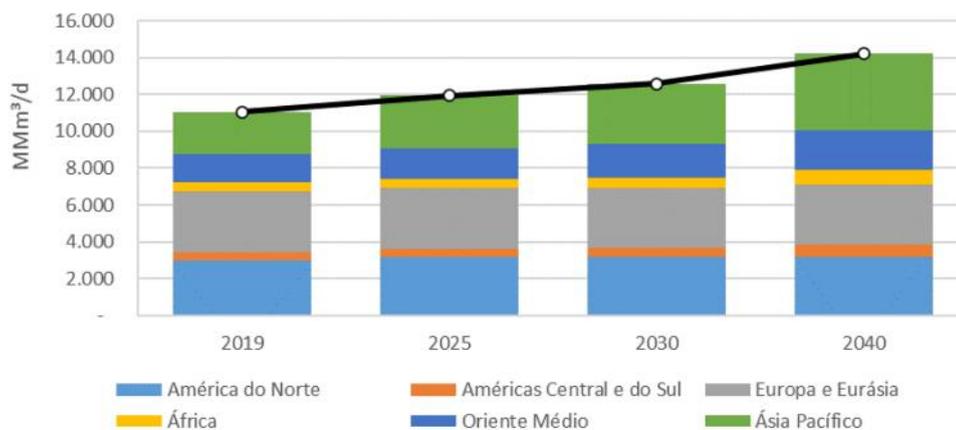
No passado, o gás natural desempenhou o papel de combustível para iluminação, mas com o progresso da energia elétrica, foi substituído por ela a partir de 1890. No entanto, no início do século XXI, o gás natural emergiu como uma substância de importante interesse econômico global, sendo utilizado para diversos fins, tais como o aquecimento residencial, o preparo de alimentos, a geração de combustível veicular e em células de energia (Brasil *et al.*, 2014; Coelho, 2007).

Nos últimos anos, tem ocorrido uma expansão significativa do setor de gás natural (GN) em todo o mundo. De acordo com dados da ANP (2020), os Estados Unidos e a China registraram os maiores aumentos no consumo de GN, com um aumento de 26,7 bilhões de m<sup>3</sup> (3,2%) e 24,3 bilhões de m<sup>3</sup> (8,6%), respectivamente. Por outro lado, a Rússia experimentou a maior queda, com uma redução de 10,2 bilhões de m<sup>3</sup> (2,2%). Ainda no que se refere ao consumo de GN, o ranking dos maiores consumidores é liderado pelos Estados Unidos, com um consumo total de 846,6 bilhões de m<sup>3</sup>, representando 21,5% do consumo mundial. Em segundo lugar está a Rússia, com um consumo de 444,3 bilhões de m<sup>3</sup> (11,3% do total mundial), seguida pela China, com 307,3 bilhões de m<sup>3</sup> (7,8% do total mundial). A Figura 2.1 exemplifica esses dados.

**Figura 2.1. Distribuição do consumo mundial de gás natural entre os países em 2020**

**Fonte:** BP Statistical Review of World Energy, BP, 2020.

Além disso, em relação às perspectivas de demanda de gás natural nos próximos anos, a Agência Internacional de Energia (IEA) prevê um crescimento anual de 1,27% até 2040, concentrado principalmente na região da Ásia-Pacífico. Esse crescimento está relacionado principalmente à substituição de outros combustíveis para geração elétrica na China, bem como ao aumento da demanda na região asiática, preferencialmente por meio de gás natural e outras fontes de energia com menores emissões de gases de efeito estufa do que as utilizadas historicamente, como carvão mineral e petróleo.

**Figura 2.2. Projeção da demanda mundial de gás natural ao longo do tempo**

**Fonte:** IEA, 2020.

Já no contexto brasileiro, de acordo com Martins *et al.* (2017), houve a descoberta da maior reserva de gás natural tanto do país como do mundo nos últimos anos, localizada na camada Pré-Sal. Essa camada apresenta uma produção significativa de gás natural. Além disso, o setor de petróleo e gás natural no Brasil corresponde a aproximadamente 13% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro, gerando cerca de R\$295 bilhões em participações governamentais. Esses números evidenciam o imenso potencial dessa indústria no país.

Contudo, apesar de o Brasil possuir uma área territorial extensa e uma população significativa, a infraestrutura de gás natural no país ainda é modesta, com apenas 9.409 km de gasodutos de transporte. Essa extensão tem se mantido praticamente constante desde 2010, o que pode limitar o desenvolvimento do setor em algumas regiões. Em comparação, os Estados Unidos possuem uma rede de gasodutos de transporte com mais de 485 mil km para uma área territorial semelhante, atendendo a uma população de mais de 328 milhões de habitantes. No que se refere à rede de distribuição, o Brasil atingiu 38.620 km em 2020, enquanto os Estados Unidos possuem mais de 2.137.000 km (MME, 2020; United States Department of Transportation, 2020).

Por fim, para que o gás natural seja comercializado, é imprescindível que sua qualidade esteja em conformidade com as normas e regulamentações que estabelecem limites para o teor de contaminantes. No Brasil, as especificações físico-químicas do gás são regulamentadas pela Resolução ANP n° 16/2008, que visa atender a política energética nacional. Algumas das propriedades controladas pela ANP para a comercialização do GN incluem o poder calorífico superior (PCS), o índice de *Wobbe* (medida do conteúdo energético de um gás, utilizada como indicador da interoperabilidade de equipamentos, em geral queimadores) e os teores mínimos e máximos de metano e etano. Além disso, também são feitos controles dos níveis de contaminantes, como o H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. A Tabela 2.1 apresenta a especificação do gás brasileiro e os parâmetros definidos pela ANP.

**Tabela 2.1. Especificações do Gás Natural por regiões do Brasil**

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	<b>kJ/ m<sup>3</sup></b>	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	<b>kWh/m<sup>3</sup></b>	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Índice de <i>Wobbe</i>	<b>kJ/m<sup>3</sup></b>	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	
Número de metano, mín.		anotar (3)	65	
Metano, mín.	<b>% mol.</b>	68	85	
Etano, máx.	<b>% mol.</b>	12	12	
Propano, máx.	<b>% mol.</b>	3	6	
Butanos e mais pesados, máx.	<b>% mol.</b>	1,5	3	
Oxigênio, máx.	<b>% mol.</b>	0,8	0,5	
Inertes (N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ), máx.	<b>% mol.</b>	18	8	6
CO <sub>2</sub> , máx.	<b>% mol.</b>		3	
Enxofre Total, máx.	<b>mg/m<sup>3</sup></b>		70	
Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S), máx.	<b>mg/m<sup>3</sup></b>	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	<b>°C</b>	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	<b>°C</b>	15	15	0
Mercurio, máx.	<b>µg/m<sup>3</sup></b>		anotar	

**Fonte:** ANP, Resolução n. 16 de 2008.

## 2.2. Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S)

O gás sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é uma substância química incolor, porém com um odor desagradável característico. Esse gás é altamente tóxico e possui uma densidade maior que a do ar. Além disso, é altamente inflamável, com uma temperatura de autoignição de 260°C. A presença de H<sub>2</sub>S pode ser encontrada em campos de petróleo e gás natural, resultante de processos bacterianos e termoquímicos, incluindo a oxidação de hidrocarbonetos e a decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfatados (Mainier, Rocha, 2003).

Por ser um gás altamente tóxico, o sulfeto de hidrogênio pode causar irritação nos olhos e afetar o sistema nervoso e respiratório dos seres humanos. Em altas concentrações, pode ser fatal em questão de minutos. Quando inalado, o gás penetra os pulmões e é transportado pelo sangue. O sistema de proteção do corpo oxida o H<sub>2</sub>S rapidamente, convertendo-o em um produto praticamente inofensivo. No entanto, conforme a concentração de H<sub>2</sub>S aumenta, o corpo não consegue oxidá-lo completamente, resultando no acúmulo dessa substância no centro nervoso do cérebro responsável pelo controle da respiração. Isso pode levar à paralisação do

sistema respiratório e, conseqüentemente, à morte por asfixia (Mainier, Viola, 2005). A Tabela 2.2 mostra os efeitos da exposição ao sulfeto de hidrogênio em diferentes concentrações.

**Tabela 2.2. Efeito do H<sub>2</sub>S nos seres humanos em função da concentração e tempo de exposição**

Concentração H <sub>2</sub> S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeitos nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

**Fonte:** Mainier e Rocha, 2005.

Além dos riscos à saúde, a presença de H<sub>2</sub>S no gás natural pode provocar corrosão em tubulações e equipamentos, o que pode levar à deterioração parcial ou total. Essa corrosão pode ocorrer tanto por meio de processos químicos quanto eletroquímicos (Mainier *et al.*, 2007).

A corrosão química é um processo em que o H<sub>2</sub>S anidro reage com o metal sem a transferência de elétrons. O H<sub>2</sub>S se liga à superfície do metal, formando um sulfeto em sua superfície. Esse tipo de corrosão é mais pronunciado em altas temperaturas e pressões, além de ocorrer em altas concentrações de H<sub>2</sub>S (Mainier *et al.*, 2007).

Já a corrosão eletroquímica é um processo similar à célula galvânica, onde ocorrem semirreações de oxidação e redução em polos positivos e negativos, respectivamente. A presença de H<sub>2</sub>S pode desencadear diferentes tipos de corrosão eletroquímica, incluindo a corrosão por pite, a corrosão gráfrica em ferro fundido, a corrosão microbiológica, a corrosão sob tensão e a corrosão sob fadiga (Mainier *et al.*, 2007).

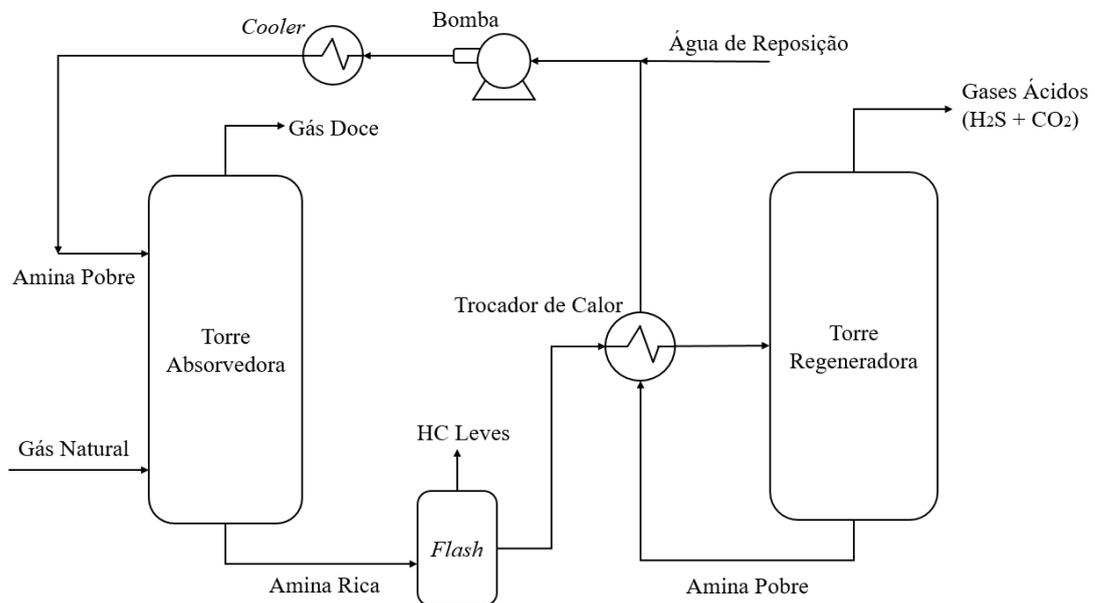
Dessa forma, para reduzir os impactos causados pelo H<sub>2</sub>S na corrente de GN, são utilizadas unidades específicas para a remoção desse composto químico, conhecidas como unidades de dessulfurização ou unidade de adoçamento de gás. Os métodos de tratamento nessas unidades são divididos em métodos físico-químicos ou métodos biológicos. A principal diferença entre os processos aplicados nos métodos físico-químicos está nos reagentes e meios utilizados em cada caso. Os métodos físico-químicos podem ser classificados em absorção por lavagens cáusticas, soluções com amina como solventes, quelatos de ferro ou a adsorção por sólidos porosos (Machado *et al.*, 2014).

### 2.3. Adoçamento do Gás Natural

De acordo com Stewart (2011), a absorção química é um dos métodos mais utilizados para o tratamento do gás natural, sendo que as duas principais soluções de amina empregadas nesse processo são a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA). Esse processo é comumente conhecido como adoçamento do gás e visa a remoção de impurezas como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ).

Esse processo consiste em fazer o gás, que contém  $CO_2$  e  $H_2S$ , entrar em contato com uma solução aquosa de amina ou uma mistura de aminas. O gás tratado pode ser proveniente de poços de produção de gás natural, poços de produção de petróleo ou reatores de refinaria que produzem esses gases (Coelho, 2007). A Figura 2.3 ilustra o fluxograma simplificado típico desse processo de adoçamento com aminas.

**Figura 2.3. Diagrama do processo de adoçamento de gás natural por absorção de amina.**



**Fonte:** Adaptado Maddox e Morgan, 1998.

De acordo com o diagrama da Figura 2.3, o processo de adoçamento com aminas começa com a alimentação do gás ácido no fundo de uma coluna absorvedora. Essa coluna pode ser de pratos ou recheio e a solução de amina, conhecida como amina pobre (sem  $H_2S$ ), é alimentada

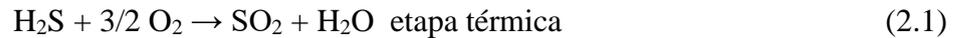
pelo topo. A solução de amina é introduzida em contracorrente com o gás ácido, permitindo que o  $\text{H}_2\text{S}$  seja absorvido por ela. O gás, já purificado, é liberado pelo topo do absorvedor. Em seguida, a corrente de amina enriquecida com  $\text{H}_2\text{S}$ , conhecida como amina rica, é enviada para um vaso flash, onde os hidrocarbonetos absorvidos são removidos. A solução rica em  $\text{H}_2\text{S}$  passa por um trocador de calor, onde é pré-aquecida com a corrente de fundo do regenerador, para, enfim, alimentar o topo da coluna regeneradora. Na coluna de regeneração, a solução de amina rica é aquecida na base por uma caldeira geradora de vapor. Neste estágio, ocorre a separação do  $\text{H}_2\text{S}$  da solução de amina rica. O gás resultante da coluna de regeneração é resfriado para condensar o excesso de vapor e o condensado é então recirculado de volta à coluna. Por fim, o  $\text{H}_2\text{S}$  é obtido do tanque de refluxo (Oprime, 2001).

Após a separação do gás ácido contendo  $\text{H}_2\text{S}$  da solução de amina rica, o  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser enviado para unidades de recuperação de enxofre, que convertem o  $\text{H}_2\text{S}$  em enxofre. Nas refinarias brasileiras, essas plantas são conhecidas como Unidade de Recuperação de Enxofre (URE) (Coelho, 2007).

#### **2.4. Processo Claus**

O químico britânico Carl Friedrich Claus foi responsável pelo desenvolvimento do método de recuperação de enxofre, em 1883. Inicialmente, sua finalidade era recuperar enxofre utilizado na produção de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  através do processo Leblanc (Hardt, 1991). Mais tarde, em 1936, a empresa I.G. Farbenindustrie A. G. introduziu uma etapa de conversão térmica (combustão), seguida por etapas catalíticas, o que se assemelha ao processo atual, com apenas pequenas diferenças em termos de projeto e disposição dos equipamentos (Kohl; Nielsen, 1997). Desde então, essa técnica ficou conhecida como Processo Claus Modificado.

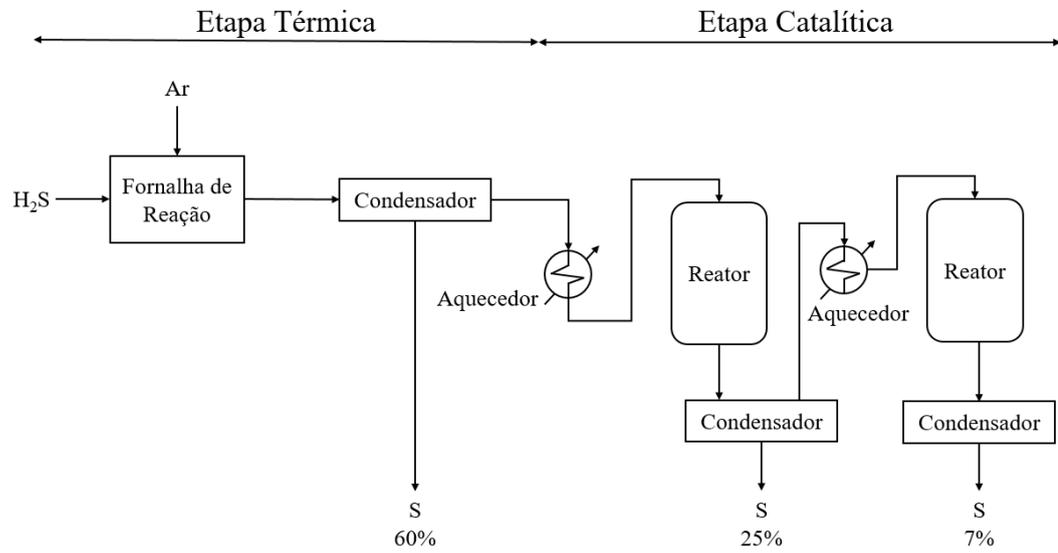
Assim, no presente momento, o processo envolve a combustão de uma fração da corrente contendo sulfeto de hidrogênio, liberada durante o processo de adoçamento, usando uma quantidade de ar equivalente a um terço da quantidade estequiométrica necessária. O dióxido de enxofre resultante dessa queima reage com o restante do sulfeto de hidrogênio, na presença de um catalisador de alumina, para produzir enxofre elementar. As seguintes reações ocorrem nesse processo:



Entretanto, devido à reação de combustão na etapa térmica, algumas impurezas podem ser formadas. Essas impurezas incluem o COS (sulfeto de carbonila) e o CS<sub>2</sub> (dissulfeto de carbono). Esses compostos indesejados podem comprometer a eficiência da recuperação de enxofre e requerem tratamento específico nos reatores catalíticos, por meio de reações de hidrólise (Rao, 2019). As reações de hidrólise responsáveis por esse processo estão representadas pelas Equações 2.3 e 2.4.



O diagrama simplificado de uma planta de processo Claus em duas etapas está representado na Figura 2.4. No primeiro estágio, o H<sub>2</sub>S é convertido em dióxido de enxofre e enxofre pela queima do fluxo de gás ácido com ar no forno de reação, que fornece SO<sub>2</sub> para a fase subsequente da reação. Os gases que saem do forno são resfriados para separar o enxofre elementar que foi formado no estágio térmico. A remoção adicional do enxofre é obtida através de reaquescimento, reação catalítica e condensação do enxofre. Reatores múltiplos são empregados para aumentar a eficiência da conversão do H<sub>2</sub>S. Após cada reator, são fornecidos condensadores para separar e condensar o vapor de enxofre do fluxo principal. O processo pode alcançar eficiências de conversão de 94-95% com dois estágios catalíticos, e até 97% com três estágios catalíticos (Stewart; Arnold, 2011).

**Figura 2.4. Fluxograma simplificado do Processo Claus modificado de 2 estágios**

**Fonte:** Adaptado de Stewart e Arnold, 2011.

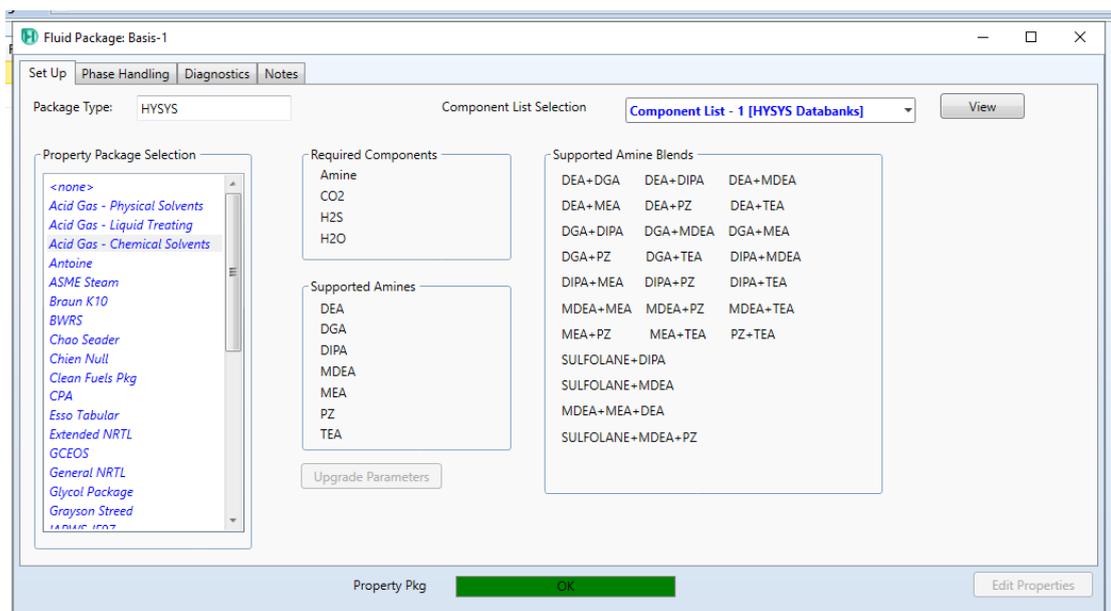
### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Simulador de Processos e Pacote Termodinâmico

Para a simulação do processo de adoçamento do gás natural e da unidade recuperadora de enxofre, utilizou-se o software Aspen HYSYS® V.10. Essa ferramenta de modelagem é muito utilizada na indústria petroquímica para modelar matematicamente processos químicos, operações unitárias, plantas químicas e refinarias completas. Ademais, ele possui uma interface gráfica de usuário que facilita a colocação de equipamentos e de reações, além de possuir um grande banco de dados de propriedades de substâncias químicas.

Na etapa de adoçamento do gás natural, foi utilizado o pacote de propriedades *Acid Gas - Chemical Solvents*. Esse pacote é baseado no modelo *Electrolyte Non-Random Two-Liquid (Electrolyte NRTL)* para a termodinâmica de eletrólitos e na Equação de Estado de *Peng-Robinson* para as propriedades da fase de vapor. Essa escolha é adequada para o processo de adoçamento do gás natural e inclui todos os principais solventes de amina, tais como MDEA (metildietanolamina), MEA, DEA, entre outros. A Figura 3.1 ilustra esse pacote no simulador.

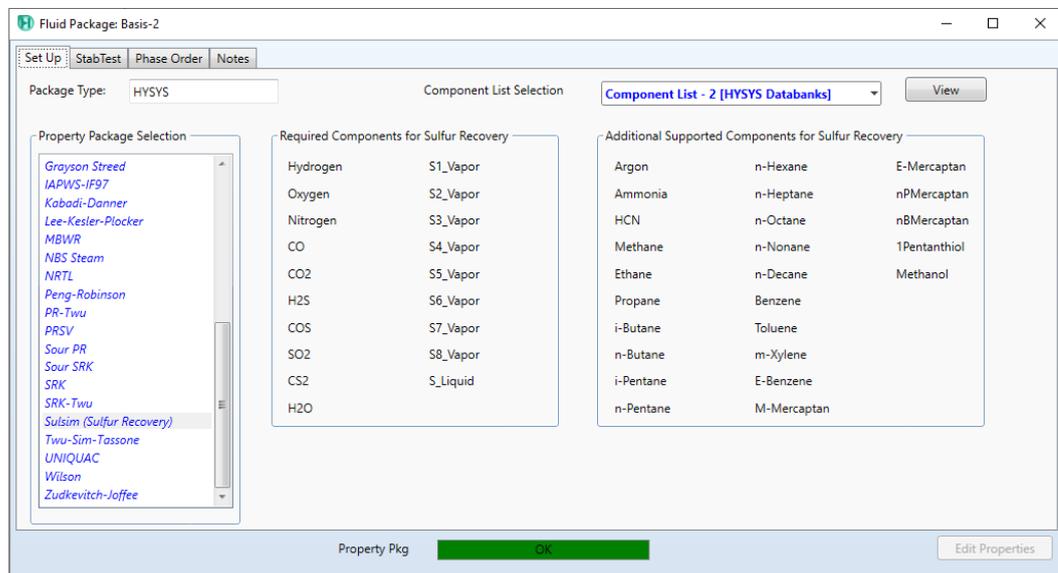
**Figura 3.1. Tela da etapa de escolha do pacote termodinâmico no software Aspen HYSYS com destaque para o modelo selecionado**



Fonte: autoria própria, 2023.

No que diz respeito à etapa de Recuperação de Enxofre, foi selecionado o pacote de propriedades Sulsim (*Sulfur Recovery*). Esse pacote incorpora propriedades desenvolvidas pela *Sulphur Experts*, com o objetivo de simular o processo de Claus modificado, e utiliza correlações de energia de Gibbs, entalpia e viscosidade. Esses parâmetros foram refinados ao longo de anos de experiência no setor, garantindo que os resultados da simulação correspondessem ao desempenho real da planta. A Figura 3.2 representa o pacote.

**Figura 3.2. Tela da etapa de escolha do pacote termodinâmico, com detalhes do modelo Sulsim (*Sulfur Recovery*)**



Fonte: autoria própria, 2023.

### 3.2. Composição e Condição de entrada do gás natural

A composição do gás natural (Tabela 3.1) da corrente de alimentação no absorvedor foi estabelecida com base nos resultados de análises de amostras de gás natural obtidas de uma bacia da região Nordeste do Brasil (Comunicação pessoal, 10 de julho de 2023), com as quais autor teve contato durante um estágio no setor de óleo e gás.

**Tabela 3.1. Composição da corrente de gás natural**

<b>Componente</b>	<b>Fração Molar</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,036
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,052
<b>Metano</b>	0,615
<b>Etano</b>	0,065
<b>Propano</b>	0,087
<b>i-Butano</b>	0,043
<b>n-Butano</b>	0,062
<b>i-Pentano</b>	0,025
<b>n-Pentano</b>	0,016

**Fonte:** autoria própria, 2023.

Os parâmetros de entrada da corrente de gás natural, como vazão, pressão e temperatura, foram obtidos com base no trabalho do Coelho (2007).

**Tabela 3.2. Condições de entrada do gás natural no Absorvedor**

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
<b>Vazão (kg/h)</b>	24343
<b>Pressão (bar)</b>	69
<b>Temperatura (C)</b>	22

**Fonte:** Coelho, 2007.

### **3.3. Composição e Condição de entrada da amina**

Na determinação dos dados de composição da amina, adotou-se inicialmente o valor de 30% em massa, levando em consideração que soluções de DEA normalmente variam entre 25% e 35% (Stewart; Arnold, 2011 e Sant'Anna *et al.*, 2004). É importante salientar que concentrações mais elevadas podem ocasionar problemas de corrosão em equipamentos e tubulações. Essas informações podem ser encontradas na Tabela 3.3 referente à composição da amina.

**Tabela 3.3. Composição da corrente de entrada de amina pobre no Absorvedor**

<b>Componente</b>	<b>Fração Mássica</b>
<b>DEA</b>	0,30
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,70

**Fonte:** autoria própria, 2023.

As condições de entrada da amina pobre, incluindo vazão, pressão e temperatura, foram estabelecidas com base nas referências fornecidas no trabalho de Coelho (2007).

**Tabela 3.4. Condições da corrente de entrada de amina pobre no Absorvedor**

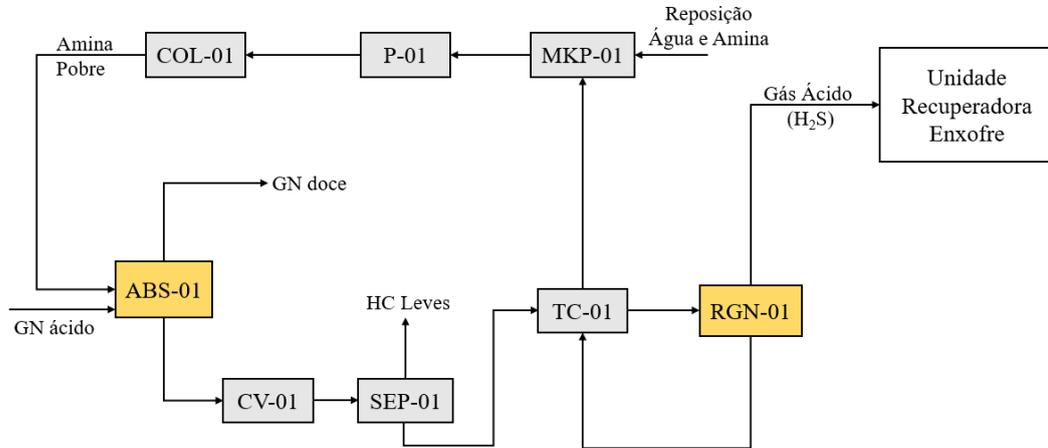
<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
<b>Vazão (kg/h)</b>	41304
<b>Pressão (bar)</b>	68
<b>Temperatura (C)</b>	34

**Fonte:** Coelho, 2007.

### 3.4. Modelagem do Processo no HYSYS

Com base nos fluxogramas do processo de adoçamento e do processo Claus, exibidos nas Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente, a planta foi simulada no HYSYS, sendo necessários os seguintes equipamentos: um *Absorber* (ABS-01) para a coluna de absorção, uma *Control Valve* (CV-01) para a válvula redutora de pressão, e um *Separator* (SEP-01) para o vaso separador de hidrocarbonetos leves e amina rica. Também foram incluídos um *Heat Exchanger* (TC-01) para o trocador de calor entre a amina pobre e rica, uma *Distillation Column* (RGN-01) para a torre de regeneração, um *Makeup* (MKP-01) para o tanque de reposição de água, uma *Pump* (P-01) para a bomba e ajuste de pressão, e um *Cooler* (COL-01) para o resfriamento e ajuste da temperatura de entrada da amina. Por fim, o manipulador *Recycle* foi utilizado para garantir o reciclo da amina na torre absorvedora. O resultado dessa modelagem pode ser acompanhado pelo diagrama de blocos da Figura 3.3.

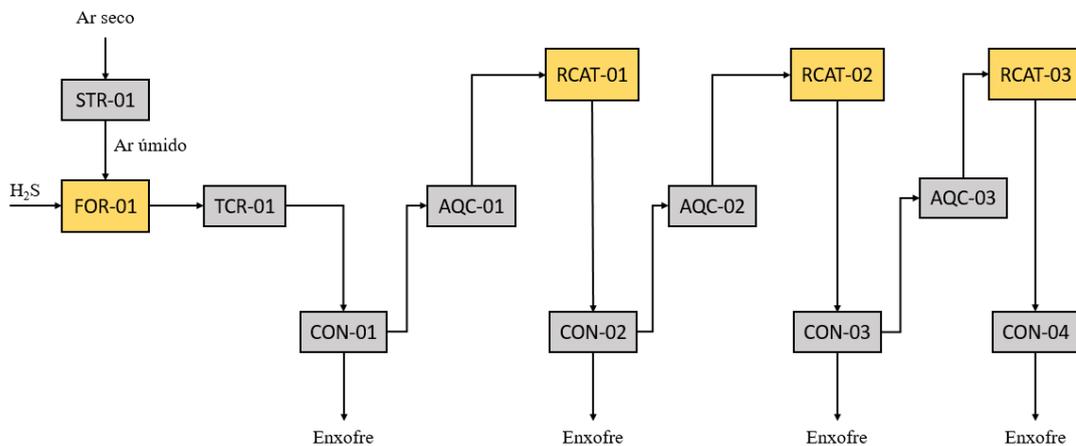
**Figura 3.3. Diagrama de blocos da modelagem do processo de adoçamento do gás natural**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

Para o processo Claus, utilizou-se o bloco *Single Chamber Reaction Furnace* (FOR-01) para simular a fornalha de reação, o *Single Pass Waste Heat Exchanger* (TCR-01) para diminuir a temperatura do efluente da fornalha e o *Saturator* (STR-01) para ajustar a vazão e umidade do ar que entra na fornalha. Por fim, inseriu-se quatro *Condenser* (CON-01, CON-02, CON-03 e CON-04) para os condensadores de enxofre, três *Heater* (AQC-01, AQC-02 e AQC-03) para os aquecedores e três *Catalytic Converter* (RCAT-01, RCAT-02 e RCAT-03) para os reatores catalíticos, caracterizando assim um processo Claus de 3 estágios. O resultado dessa modelagem pode ser acompanhado pelo diagrama de blocos da Figura 3.4.

**Figura 3.4. Diagrama de blocos da modelagem do processo Claus para recuperação de enxofre**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

### 3.5. Especificações dos Equipamentos do Caso Base

Nos próximos tópicos, serão apresentadas as condições operacionais de cada equipamento da simulação do caso base. Os resultados de desempenho da planta do caso base encontra-se no Apêndice A. É importante mencionar que, para alguns equipamentos, foi considerado uma queda de pressão “padrão”, conforme sugerido pela guia *help* do HYSYS.

#### 3.5.1. Absorvedor (ABS-01)

A coluna de absorção foi configurada com 8 estágios de equilíbrio. A pressão da corrente de amina pobre, alimentada no topo da coluna, foi mantida constante em 68 bar, e a pressão da corrente de gás natural, alimentada na parte inferior da coluna, foi mantida em 69 bar.

#### 3.5.2. Válvula (CV-01) e Separador (SEP-01)

A válvula foi configurada para ter uma queda de pressão variável, dependendo do valor de pressão a montante, sendo que a pressão de saída da válvula foi especificada como 4,8 bar. Dessa forma, o Separador opera adiabaticamente a 4,8 bar e realiza a separação da mistura em fase gasosa e em fase líquida. A corrente líquida, que representa a amina rica, segue no processo e é direcionada para o trocador de calor (TC-01).

#### 3.5.3. Trocador de Calor (TC-01)

No trocador de calor, a corrente líquida que sai do fundo do separador atua como fluido frio e circula pelo lado do tubo, enquanto a corrente de fundo do regenerador (RGN-01) circula pelo lado do casco e atua como fluido quente. O trocador de calor opera com uma queda de pressão de 0,35 bar e com a temperatura de saída do fluido frio de 93,3 °C.

#### 3.5.4. Regenerador (RGN-01)

A coluna de regeneração foi configurada com 8 estágios de equilíbrio, com a alimentação da amina rica no 1º estágio. Além disso, a razão de refluxo foi mantida com o valor de 1. As propriedades utilizadas na coluna estão listadas na Tabela 3.5 e foram baseadas tanto no trabalho de Coelho (2007) quanto na guia *help* do HYSYS.

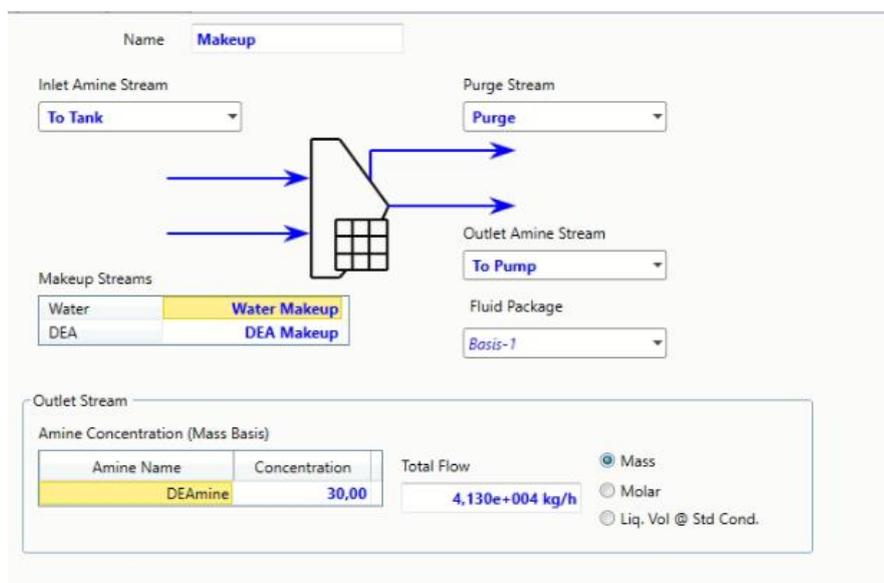
**Tabela 3.5. Configurações do regenerador no HYSYS**

Propriedades	Valor
Pressão do condensador	2,4 bar
Queda de pressão do condensador	0,14 bar
Queda de pressão do Reboiler	0,0069 bar
Pressão do Reboiler	2,6 bar
Temperatura no condensador	43,3 °C
Condensador	Refluxo total ( <i>Full Reflux</i> )

**Fonte:** autoria própria, 2023.

### 3.5.5. Makeup (MKP-01)

Após a separação da amina dos gases ácidos na coluna de regeneração, ela pode ser reciclada de volta ao processo. Para isso, a amina passa pelo trocador de calor do lado casco, como mencionado anteriormente, onde a sua temperatura é reduzida de 131,4 °C para 87 °C. Em seguida, a amina é direcionada para o "tanque" de reposição (MKP-01). Esse "bloco" tem a função de ajustar a concentração da amina antes de ser alimentada novamente no absorvedor. Para isso, é especificado que a concentração de saída da amina seja de 30% em base mássica, com um fluxo total de saída de 41.304 kg/h, como ilustrado na Figura 3.5.

**Figura 3.5. Configuração do tanque *Makeup* (MKP-01) no HYSYS**

**Fonte:** autoria própria, 2023.

### 3.5.6. Bomba (P-01)

Após o ajuste da concentração da amina, a corrente de saída do tanque de reposição (*Makeup*) é direcionada para uma bomba, onde é especificada a pressão da corrente de saída em 68 bar, igualando a pressão de entrada da amina no absorvedor.

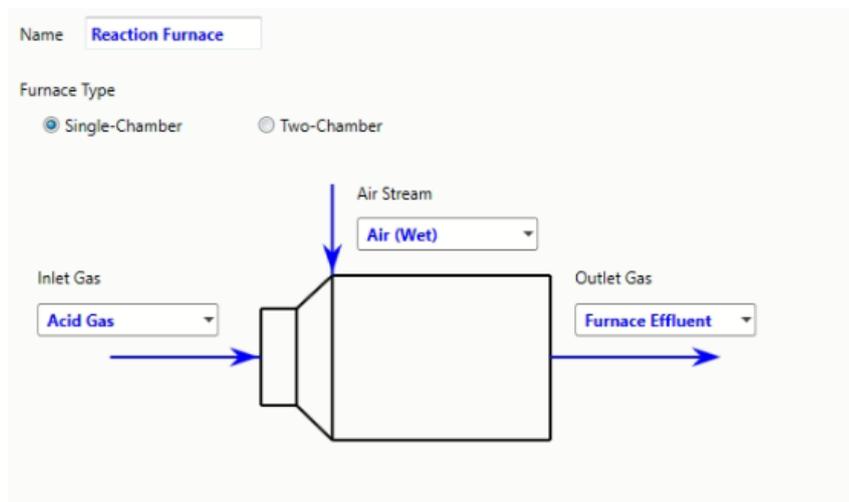
### 3.5.7. Cooler (COL-01)

Por fim, a última etapa antes de a corrente de amina ser reciclada no absorvedor é a passagem por um resfriador (COL-01), onde é especificada a temperatura de saída. Essa etapa visa reduzir a temperatura da corrente de amina para 34 °C, igualando a temperatura da corrente de entrada do absorvedor.

### 3.5.8. Forno de Reação (FOR-01)

A corrente de gás ácido que sai do topo da coluna de regeneração é direcionada para a unidade recuperadora de enxofre, onde entra na fornalha de reação juntamente com uma corrente de ar úmido. A fornalha de reação é configurada como uma única câmara (*Single-Chamber*) e utiliza um modelo de cálculo empírico (*Empirical*) que realiza reações de combustão e executa a Minimização de Energia Livre para calcular a composição do produto resultante. Além disso, foi considerada uma queda de pressão de 3,0 kPa no equipamento. Essas configurações podem ser visualizadas nas Figuras 3.6 e 3.7.

**Figura 3.6. Configuração *Single-Chamber* da Fornalha de Reação (FOR-01) no HYSYS**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

**Figura 3.7. Configuração do modelo de cálculo do Forno de Reação (FOR-01) no HYSYS**

Furnace Model

Empirical     Thermodynamic     Outlet-Known

Empirical Model: **Straight Through Amine Acid Gas** Press F1 for model selection guidance

Delta P: 3,000 kPa

Air Stream : Inlet Gas Molar Flow Rate Ratio: 1,421

Max. Sulfur Conversion: <empty> of Inlet Sulfur

Max. S Conv. Result: 67,07% of inlet Sulfur

**Fonte:** autoria própria, 2023.

### 3.5.9. Saturador (STR-01)

Antes de entrar na fornalha, a corrente de ar passa por um saturador para ajustar a umidade relativa. No saturador, a corrente de ar é introduzida com uma pressão de 1,7 bar, temperatura de 35 °C e composição molar de 21% de O<sub>2</sub> e 79% de N<sub>2</sub>. Por sua vez, a corrente de água é alimentada no saturador a uma temperatura de 25 °C e pressão de 1,0 bar. No saturador, a corrente de saída de ar úmido foi especificada com uma vazão de 100 kmol/h e umidade relativa de 50%. Essas configurações detalhadas podem ser observadas nas Figuras 3.8 e 3.9.

**Figura 3.8. Configuração da umidade do Saturador (STR-01) no HYSYS**

Stream Saturator: Saturator 1

Design    Worksheet

**Design**

Humidity Indicators	
Relative Humidity [%]	50,00
Mole fraction H2O	0,0085
Mass fraction H2O	0,0053
H2O content @ reference conditions	6457
H2O content @ standard conditions	6457
H2O content @ normal conditions	6811
Water Dewpoint [C]	4,805
Wet bulb temperature [C]	2,296
Partial pressure [kPa]	0,8587

H2O Content Units: mg/m3 wet

**Fonte:** autoria própria, 2023.

**Figura 3.9. Configuração das correntes do Saturador (STR-01) no HYSYS**

Stream Saturator: Saturator 1

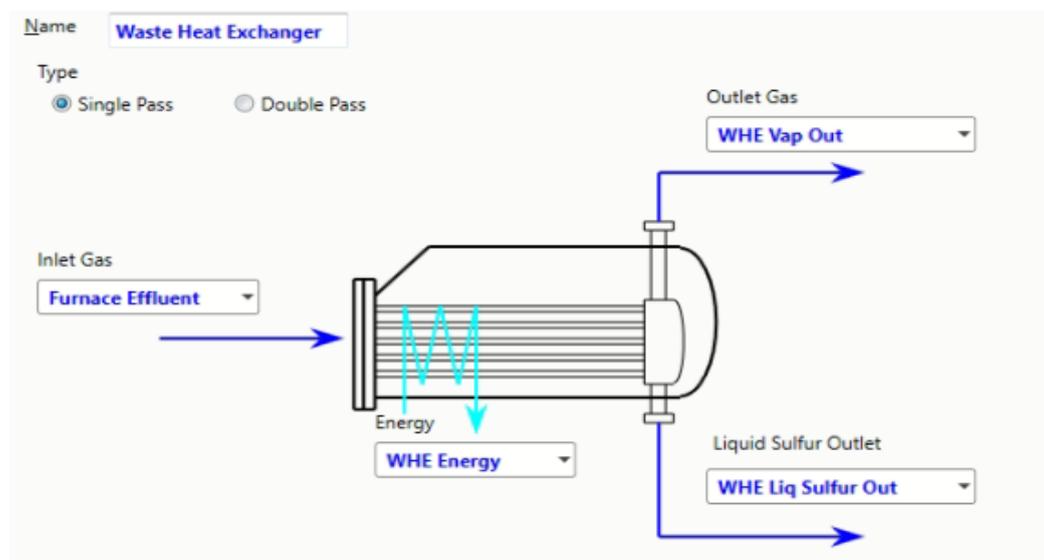
Worksheet	Name	Air	H2O for Air	Air (Wet)
Conditions	Vapour	1,0000	0,0000	1,0000
Properties	Temperature [C]	35,00	25,00	35,00
Composition	Pressure [kPa]	170,3	101,3	170,3
PF Specs	Molar Flow [kgmole/h]	111,8	0,9558	112,8
	Mass Flow [kg/h]	3239	17,22	3256
	LiqVol Flow [m3/h]	3,725	1,725e-002	3,742
	Molar Enthalpy [kJ/kgmole]	161,2	-2,850e+005	-1887
	Molar Entropy [kJ/kgmole-C]	199,7	6,613	200,0
	Heat Flow [kJ/h]	1,803e+004	-2,724e+005	-2,128e+005

Fonte: autoria própria, 2023.

### 3.5.10. Trocador de Calor Residual (TCR-01)

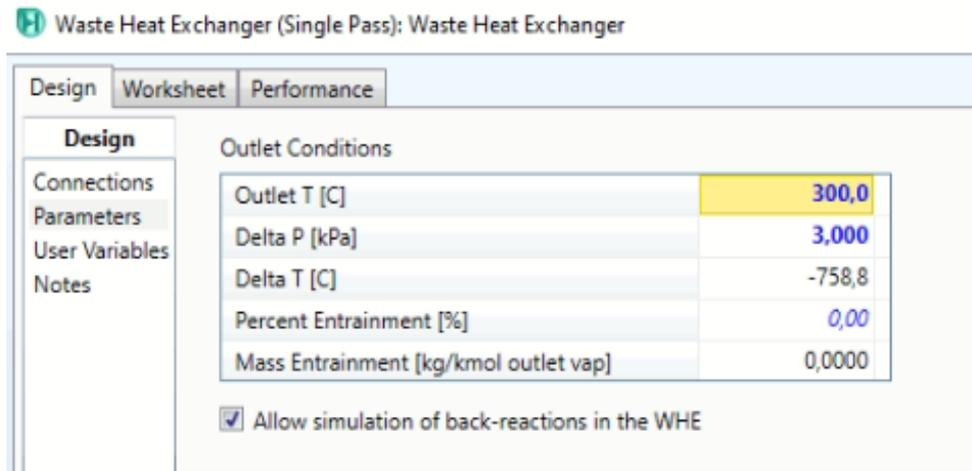
Os gases provenientes da fornalha são direcionados para um trocador de calor, cuja função é resfriar esses gases. Nessa etapa, é possível recuperar algum enxofre líquido. O trocador de calor foi configurado como um trocador de calor de passagem única (*Single-Pass*), com uma queda de pressão de 3,0 kPa e uma temperatura de saída de 300°C. Essas especificações podem ser vistas nas Figuras 3.10 e 3.11.

**Figura 3.10. Configuração do tipo de trocador de calor residual (TCR-01) no HYSYS**



Fonte: autoria própria, 2023.

**Figura 3.11. Configuração da temperatura de saída do trocador de calor residual (TCR-01) no HYSYS**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

#### 3.5.11. Condensadores de enxofre (CON-01, CON-02, CON-03 e CON-04)

Os condensadores têm a função de remover o vapor de enxofre elementar produzido na fornalha e nos reatores, condensando-o na fase líquida. Os condensadores de enxofre são operados com uma temperatura de saída de 135 °C, uma vez que Gauto (2016) diz que a temperatura no condensador deve ser mantida entre 119 e 159 °C, pois abaixo de 119°C ele solidifica e acima de 159°C sua viscosidade aumenta muito, dificultando seu bombeio. Por fim, foi especificada uma queda de pressão de 3,0 kPa, de acordo com a guia *help* do HYSYS. Esses parâmetros foram adotados para todos os condensadores de 1 a 4, conforme o diagrama de blocos da Figura 3.4.

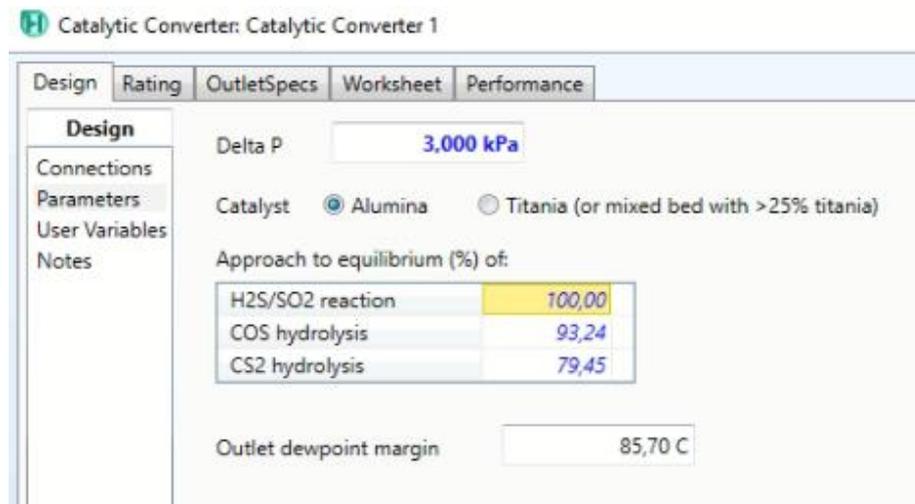
#### 3.5.12. Aquecedores (AQC-01, AQC-02 e AQC-03)

Os aquecedores desempenham a função de elevar a temperatura dos gases antes de entrarem no reator catalítico, garantindo que cada leito permaneça acima do ponto de orvalho do enxofre (120 a 150 °C) para evitar a desativação do catalisador. Nesse sentido, os aquecedores foram mantidos com uma temperatura de saída de 300 °C e com uma queda de pressão de 3,0 kPa.

### 3.5.13. Reatores Catalíticos (RCAT-01, RCAT-02 e RCAT-03)

Os reatores catalíticos são responsáveis pela conversão do enxofre a jusante da fornalha de reação. No processo realizado pelo HYSYS, é realizado um cálculo isentálpico de minimização de energia livre, levando em consideração os materiais de entrada e a temperatura de entrada. Os catalisadores escolhidos para os reatores nesse caso base foi de Alumina. Devido à funcionalidade do HYSYS, não é necessário alimentar nenhuma reação cinética, apenas escolher o tipo de catalisador, conforme ilustrado na Figura 3.12.

**Figura 3.12. Parâmetros especificados no Reator Catalítico**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

## 3.6. Parâmetros avaliados no processo de Adoçamento

Após a construção do caso base, os parâmetros da etapa de adoçamento foram analisados com o objetivo de otimizar o processo, visando maximizar a eficiência da absorção e desabsorção. Na Tabela 3.6, são apresentados os parâmetros avaliados tanto no absorvedor quanto no regenerador. No absorvedor, foi observado como esses parâmetros influenciam a composição de H<sub>2</sub>S no gás doce, enquanto que no regenerador foi analisado como esses parâmetros afetam a composição de H<sub>2</sub>S na amina que é reciclada para o sistema.

**Tabela 3.6. Parâmetros avaliados no absorvedor e regenerador**

<b>Equipamento</b>	<b>Parâmetro Avaliado</b>
<b>Absorvedor</b>	1. Número de Estágios
	2. Temperatura da corrente de entrada de amina
	3. Concentração de entrada da Amina Pobre
<b>Regenerador</b>	1. Estágio de alimentação da Amina Rica
	2. Razão de Refluxo
	3. Número de Estágio

**Fonte:** autoria própria, 2023.

Os intervalos de variação dos parâmetros avaliados no absorvedor estão exibidos na Tabela 3.7, sendo que essas faixas foram estabelecidas com base no trabalho de Coelho (2007). Na terceira coluna da tabela, são apresentados os valores em que as variáveis foram mantidas fixas, enquanto os demais parâmetros eram alterados. Por exemplo, durante a análise do número de estágios do absorvedor no intervalo de 2 a 14, a concentração da corrente de entrada foi mantida constante em 30% e sua temperatura em 34 °C.

**Tabela 3.7. Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Absorvedor**

<b>Parâmetro</b>	<b>Intervalo Avaliado</b>	<b>Valor Fixado</b>
<b>Número de Estágios da coluna absorvedora (<math>N_{ABS}</math>)</b>	2 – 14	8
<b>Temperatura da corrente de entrada de amina (<math>T_{DEA}</math>)</b>	25 – 60 °C	34 °C
<b>Concentração de Amina em base mássica (<math>C_{DEA}</math>)</b>	25 – 40 %	30 %

**Fonte:** autoria própria, 2023.

De forma análoga, os intervalos de variação dos parâmetros avaliados no regenerador estão apresentados na Tabela 3.8 de acordo com o trabalho de Coelho (2007).

**Tabela 3.8. Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Regenerador**

<b>Parâmetro</b>	<b>Intervalo Avaliado</b>	<b>Valor Fixado</b>
<b>Estágio de Alimentação da Amina Rica (<math>E_{ALM}</math>)</b>	1 – 8	1
<b>Razão de Refluxo (RR)</b>	1 – 4	1
<b>Número de Estágio da coluna regeneradora (<math>N_{RGN}</math>)</b>	6 – 20	8

**Fonte:** autoria própria, 2023.

### 3.7. Parâmetros avaliados no processo de recuperação de enxofre

De maneira equivalente, após a criação do cenário base, procedeu-se à análise dos parâmetros da etapa de recuperação de enxofre com o objetivo de otimizar o processo e maximizar a conversão de enxofre. A Tabela 3.9 exibe os parâmetros que foram avaliados tanto na fornalha quanto no reator catalítico. Foi observado como esses parâmetros exercem influência sobre a conversão de enxofre e a concentração de contaminantes, como o CS<sub>2</sub>.

**Tabela 3.9. Parâmetros avaliados no processo de recuperação de enxofre**

Equipamento	Parâmetro Avaliado
Fornalha de Reação	1. Vazão Molar de entrada do Ar
	2. Temperatura de entrada do Ar
Reatores Catalíticos	1. Temperatura de entrada
	2. Tipo de Catalisador

**Fonte:** autoria própria, 2023.

Os intervalos de variação dos parâmetros avaliados na fornalha de reação estão apresentados na Tabela 3.10. Essas faixas foram estabelecidas com base nos estudos de Nabgan (2016) e Ibrahim (2023). Na terceira coluna das tabelas, são exibidos os valores em que as demais variáveis foram mantidas fixas, enquanto uma delas foi alterada. Por exemplo, ao analisar a vazão de entrada de ar no forno de reação no intervalo de 50 a 250 kmol/h, a temperatura de entrada da corrente de ar foi mantida constante em 35 °C.

**Tabela 3.10. Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Forno de Reação**

Parâmetro	Intervalo Avaliado	Valore Fixado
Vazão Molar de entrada do Ar ( $V_{AR}$ )	50 – 250 kmol/h	100 kmol/h
Temperatura de entrada do Ar ( $T_{AR}$ )	30 – 330 °C	35 °C

**Fonte:** autoria própria, 2023.

De forma idêntica, os intervalos de variação dos parâmetros avaliados no reator catalítico estão apresentados na Tabela 3.11. É importante destacar que na análise do tipo de catalisador, apenas foi feita a troca de Alumina para Titânia, conforme ilustrado na Figura 3.12.

**Tabela 3.11. Intervalo e valores fixados dos parâmetros estudado no Reator Catalítico**

<b>Parâmetro</b>	<b>Intervalo Avaliado</b>	<b>Valor Fixado</b>
<b>Temperatura de Entrada (<math>T_E</math>)</b>	200 – 400 °C	300 °C
<b>Tipo de Catalisador (CAT)</b>	Alumina e Titânia	Alumina

**Fonte:** autoria própria, 2023.

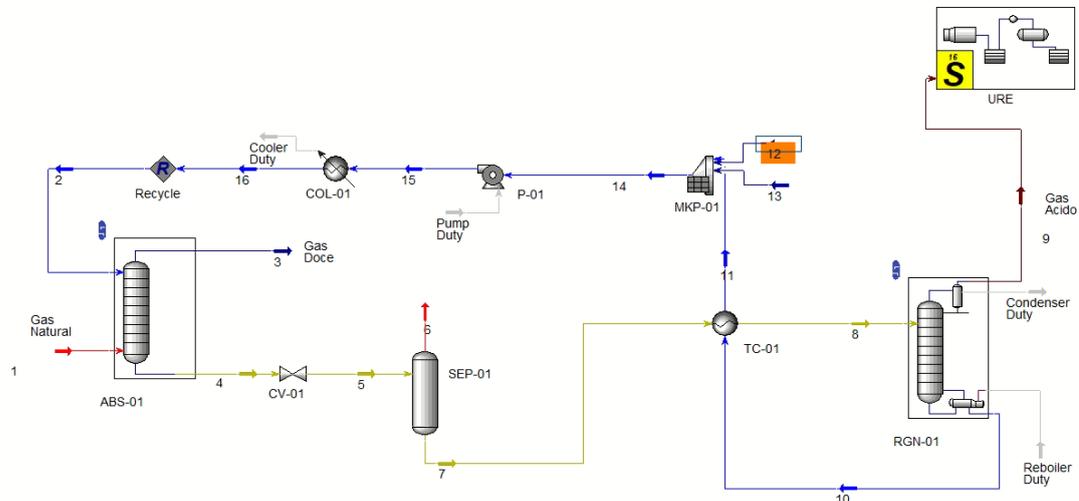
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Fluxogramas do Processo no HYSYS

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma do processo de adoçamento do gás natural. Neste processo, a corrente de gás natural (1) é introduzida na parte inferior do absorvedor (ABS-01), enquanto a corrente de amina pobre (2) é introduzida no topo. Na saída do absorvedor, duas correntes são obtidas, uma corrente na parte superior (3), que consiste no gás natural livre de compostos ácidos ( $H_2S$  e  $CO_2$ ), e uma corrente na parte inferior (4), que contém amina enriquecida com os gases ácidos. Em seguida, a corrente de amina rica passa por uma válvula de estrangulamento (CV-01), cuja função é reduzir a pressão da linha antes de entrar no separador (SEP-01). Esse processo de redução de pressão provoca uma evaporação rápida, conhecida como evaporação "*flash*", permitindo a extração de hidrocarbonetos leves que foram absorvidos pela amina. No separador, ocorre a separação desses hidrocarbonetos, que são liberados na corrente da parte superior (6), enquanto a corrente da parte inferior (7) representa a corrente de amina rica que atua como um fluido frio no trocador de calor (TC-01).

Após passar pelo trocador de calor, a corrente de amina rica é direcionada para a coluna de regeneração (RGN-01), onde ocorre a separação dos gases ácidos da amina. Na parte superior da coluna de regeneração, os gases ácidos são liberados (9) e encaminhados para a unidade de recuperação de enxofre. Na parte inferior da coluna, a corrente de amina pobre é extraída e reciclada de volta ao processo (10). Para isso, essa corrente é enviada para o trocador de calor (TC-01), onde atua como um fluido quente, e em seguida é direcionada para um misturador (MKP-01), que tem a função de ajustar a concentração de amina, utilizando água (12) e/ou amina (13), a fim de retornar às concentrações iniciais do processo antes de ser alimentada ao absorvedor. A corrente de saída do misturador (14) passa por uma bomba (P-01) para aumentar a pressão e, em seguida, por um resfriador (COL-01). Dessa forma, a corrente de saída do resfriador (16) apresenta as mesmas características da corrente de alimentação na parte superior do absorvedor (2). O bloco manipulador *Recycle* garante essa correspondência.

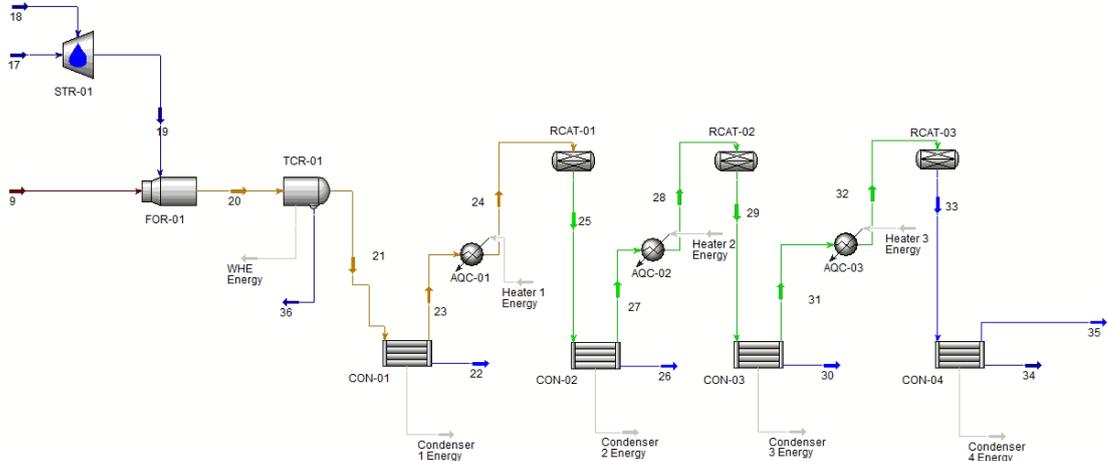
**Figura 4.1. Fluxograma do Processo de Adoçamento do gás natural como estruturado no software Aspen HYSYS**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

O processo de recuperação de enxofre é ilustrado pelo fluxograma da **Figura 4.2**. Nele, observa-se que a corrente de gases ácidos (9) ingressa na fornalha de reação (FOR-01) juntamente com uma corrente de ar (19) que passou previamente pelo saturador (STR-01), a fim de adquirir uma umidade relativa específica. Na fornalha, ocorre a etapa térmica da reação, onde o  $H_2S$  é convertido em  $SO_2$  e vapor de enxofre. Em seguida, os gases provenientes da fornalha (20) são resfriados em um trocador de calor de passagem única (TCR-01) e ocorre a separação do enxofre elementar formado na etapa térmica (36). Os gases prosseguem no processo (21) e passam por um condensador (CON-01), onde ocorre a formação adicional de enxofre elementar (22). Essa etapa é importante, pois o trocador de calor não é capaz de liquefazer todo o vapor de enxofre gerado na fornalha. Em seguida, os gases provenientes do condensador (23) passam por um aquecedor (AQC-01), onde são aquecidos antes de entrar no reator catalítico (RCAT-01). Nessa etapa catalítica, o  $SO_2$  reage com o restante do  $H_2S$ , na presença de um catalisador, para produzir enxofre elementar e ser condensado novamente em um novo condensador (CON-02). No fluxograma, observa-se que essa etapa catalítica se repete mais duas vezes, caracterizando o Processo Claus de 3 estágios.

**Figura 4.2. Fluxograma da unidade recuperadora de enxofre pelo processo Claus como estruturado neste trabalho no *software* Aspen HYSYS**

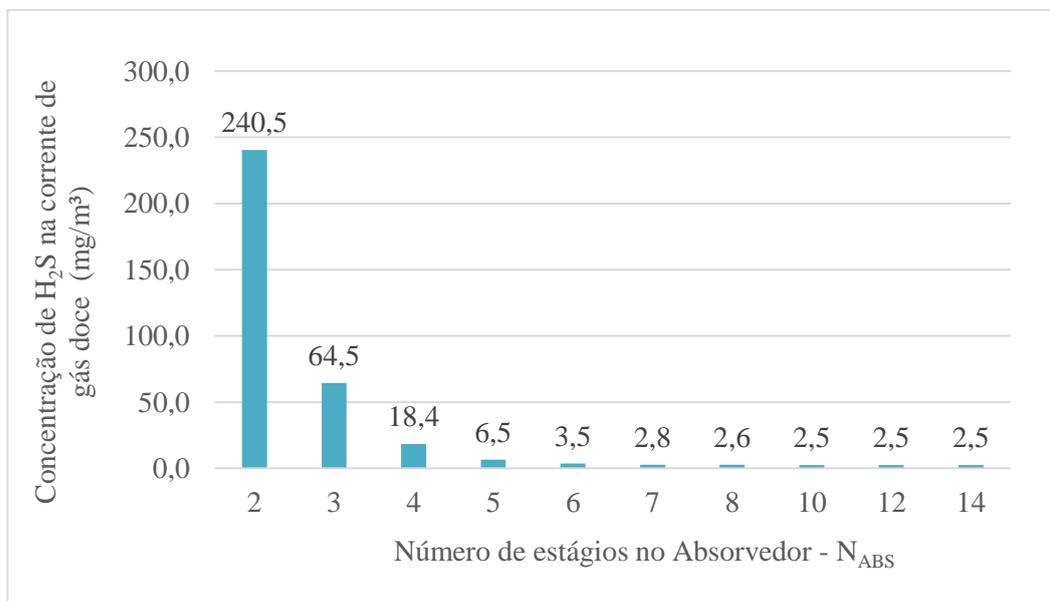


**Fonte:** autoria própria, 2023.

#### 4.2. Resultados do Processo de Adoçamento – Absorvedor

A primeira análise foi realizada na coluna absorvedora, na qual foi investigado como a quantidade de estágios de equilíbrio afetava a composição de  $H_2S$  no gás doce (3). O resultado dessa análise está representado no Figura 4.3.

**Figura 4.3. Concentração de  $H_2S$  no gás doce em função do número de estágio no Absorvedor ( $T_{DEA} = 34\text{ °C}$  e  $C_{DEA} = 30\%$ )**



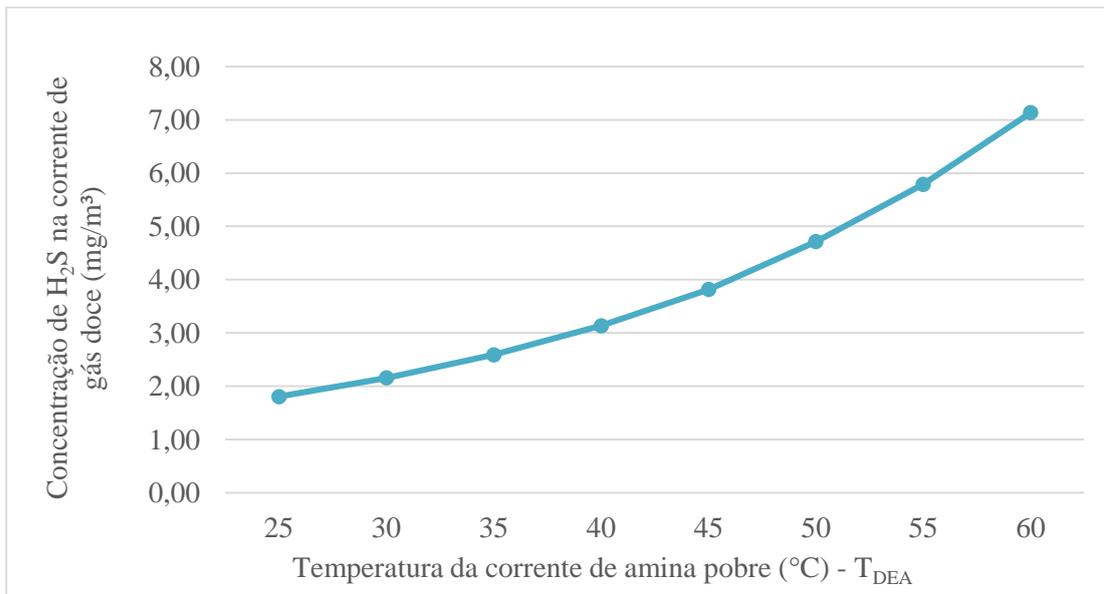
**Fonte:** autoria própria, 2023.

Com base na Figura 4.3, é possível observar que, quando a quantidade de estágios do absorvedor foi de 2, a concentração de  $H_2S$  no gás doce foi de  $240,5 \text{ mg/m}^3$ . No entanto, quando o número de estágios foi aumentado para 14, a concentração de  $H_2S$  diminuiu para  $2,5 \text{ mg/m}^3$ . Isso sugere que quanto menor for o número de estágios na coluna absorvedora, maior será a concentração de  $H_2S$  no gás doce. Essa dedução é coerente, pois um menor número de estágios de equilíbrio implica em uma área e tempo de contato reduzidos entre a amina e o gás ácido, resultando em um processo de absorção menos eficiente.

Além disso, de acordo com a resolução da ANP apresentada na Tabela 2.1, a concentração máxima de  $H_2S$  permitida no gás natural é de  $10 \text{ mg/m}^3$ . Dessa maneira, observa-se que colunas com um número de estágios igual ou menor que 4 não produzem um gás doce que atenda às especificações da ANP. Por outro lado, a partir de 10 estágios de equilíbrio, não há um efeito significativo na composição de  $H_2S$ , mantendo-a constante em  $2,5 \text{ mg/m}^3$ .

Outra análise realizada no absorvedor foi o efeito da temperatura da corrente de amina pobre (2), que é alimentada no topo da coluna, sobre a composição de  $H_2S$  no gás doce (3). Os resultados dessa análise estão apresentados na Figura 4.4.

**Figura 4.4. Concentração de  $H_2S$  no gás doce em função da Temperatura da corrente de amina pobre ( $N_{ABS} = 8$  e  $C_{DEA} = 30\%$ )**

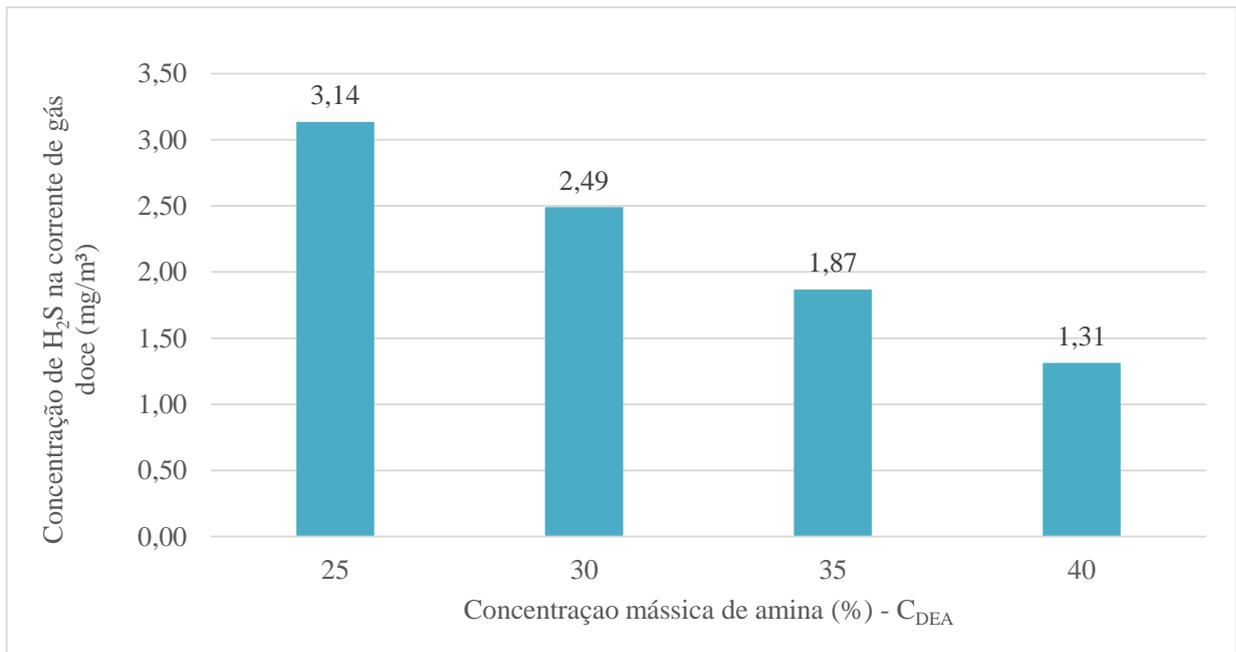


**Fonte:** autoria própria, 2023.

Pela Figura 4.4, é possível observar um aumento da concentração de  $H_2S$  no gás doce à medida que a temperatura da corrente de amina pobre alimentada no absorvedor aumenta. Isso sugere que, quanto maior for a temperatura da amina pobre, menor será a eficiência de remoção de  $H_2S$  pela amina. Essa observação pode ser explicada pela Lei de Henry, que estabelece que, à medida que a temperatura aumenta, a solubilidade de um gás em um líquido diminui. Assim, o aumento da temperatura da amina pobre reduz a capacidade de absorção de  $H_2S$ , levando a uma maior concentração de  $H_2S$  no gás doce.

Por fim, o último parâmetro avaliado na coluna absorvedora foi a concentração de  $H_2S$  no gás doce (3) em função da concentração de amina que é alimentada no topo do absorvedor. O resultado está representado na Figura 4.5.

**Figura 4.5. Concentração de  $H_2S$  no gás doce em função da concentração de amina ( $N_{ABS} = 8$  e  $T_{DEA} = 34$  °C)**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

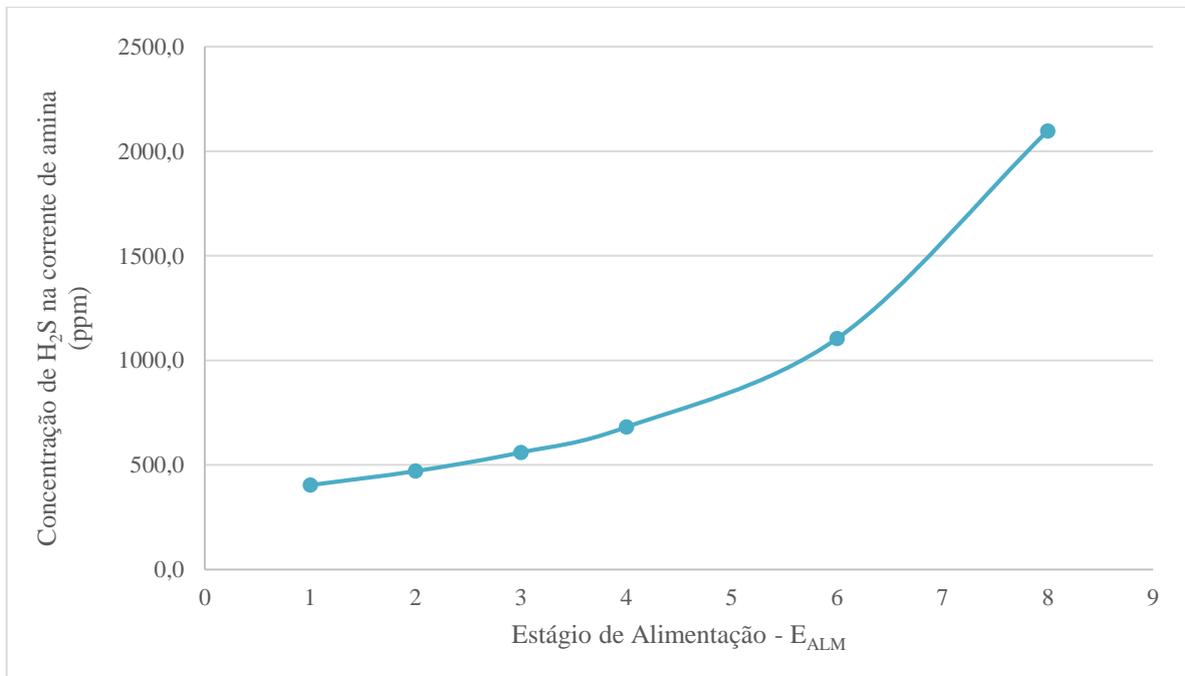
De acordo com a Figura 4.5, nota-se que com uma concentração de amina de 25%, a concentração de  $H_2S$  no gás doce é de  $3,14 mg/m^3$ . No entanto, observa-se que, à medida que a concentração de amina aumenta, a concentração de  $H_2S$  diminui, chegando a  $1,31 mg/m^3$  com uma concentração de amina de 40%. Portanto, pode-se deduzir que um aumento na concentração de amina reduz a quantidade de  $H_2S$  presente no topo do absorvedor. Isso pode ser explicado pelo fato de que um aumento na concentração de amina na solução proporciona

uma maior quantidade de amina e, conseqüentemente, maior capacidade de absorção.

### 4.3. Resultados do Processo de Adoçamento – Regenerador

Após a realização das análises na coluna absorvedora, foram conduzidos estudos sobre os parâmetros da coluna de regeneração da amina. O primeiro parâmetro avaliado foi a influência do estágio de alimentação da amina rica na composição de  $H_2S$  da corrente de fundo de amina (10). Esse resultado está representado na Figura 4.6.

**Figura 4.6. Concentração de  $H_2S$  na corrente de reciclo de amina em função do estágio de alimentação ( $N_{RGN} = 8$  e  $RR = 1$ )**

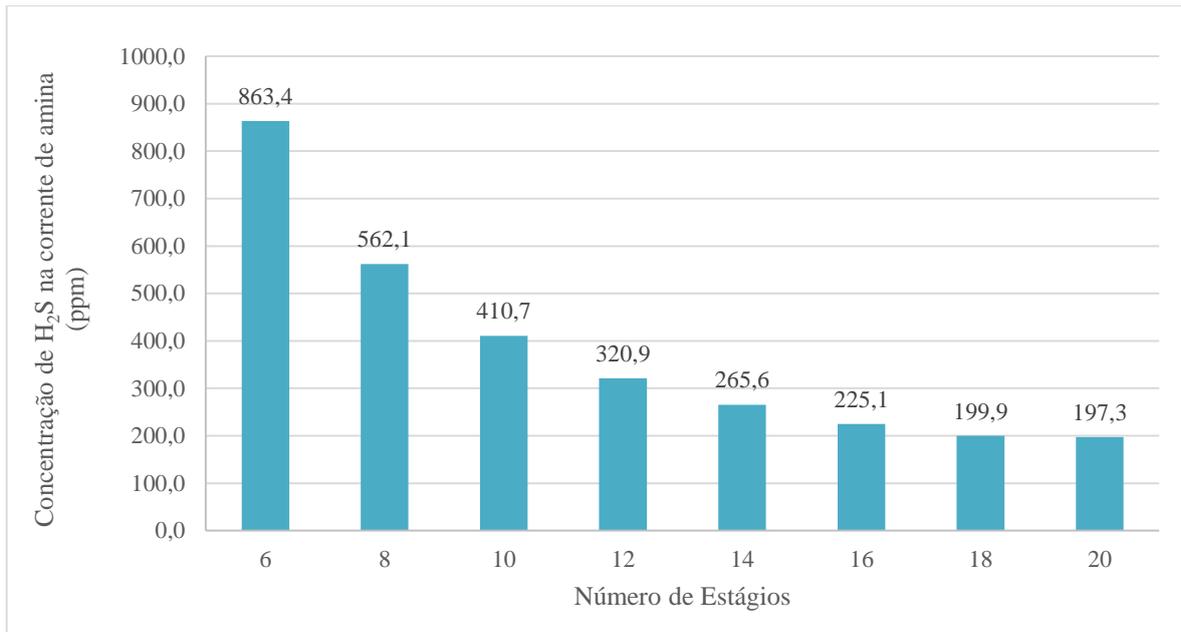


**Fonte:** autoria própria, 2023.

Com base na Figura 4.6, observa-se que quando a corrente de amina rica é alimentada no primeiro estágio, a composição de  $H_2S$  na corrente de amina pobre de fundo é de 404,2 ppm. À medida que a alimentação da amina rica desce pelos estágios da coluna de regeneração, a concentração de  $H_2S$  aumenta, alcançando o valor de 2097,4 ppm no estágio 8. Dessa forma, é possível inferir que quanto mais acima ocorre a alimentação, melhor é a regeneração da amina, ou seja, melhor o processo de desabsorção.

Outra análise realizada no regenerador consistiu em analisar a composição de  $H_2S$  na corrente de fundo de amina (10) em função do número de estágios da coluna regeneradora, os resultados estão apresentados na Figura 4.7.

**Figura 4.7. Concentração de  $H_2S$  na corrente de reciclo de amina em função do número de estágios da coluna regeneradora ( $E_{ALM} = 1$  e  $RR = 1$ )**

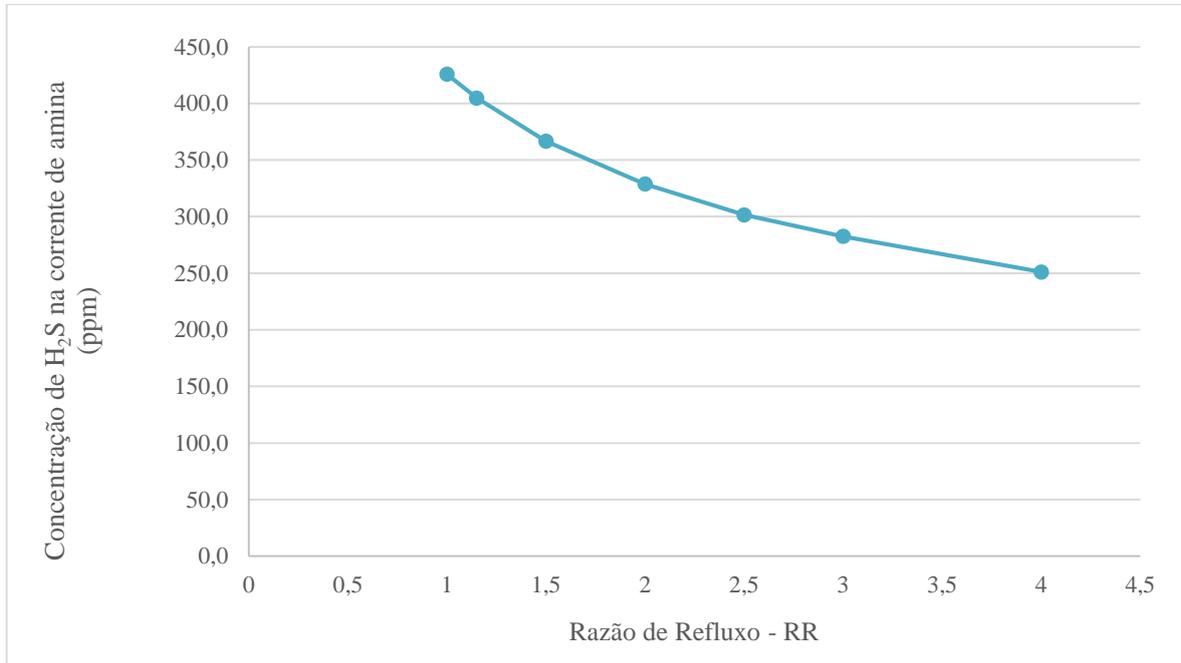


**Fonte:** autoria própria, 2023.

Ao analisar a Figura 4.7, nota-se que quando o número de estágios da coluna regeneradora é de 20, a concentração de  $H_2S$  é de 197,3 ppm. No entanto, à medida que o número de estágios diminui, a concentração de  $H_2S$  na corrente de fundo de amina aumenta, chegando ao valor de 863,4 ppm com 6 estágios. Portanto, os dados sugerem que um aumento no número de estágios resulta em uma redução da concentração de  $H_2S$  na corrente de fundo de amina, indicando uma melhoria no processo de desabsorção da amina.

Por fim, foi realizado um estudo sobre a influência da razão de refluxo (RR) na concentração de  $H_2S$  na corrente de fundo de amina no regenerador (10). Os resultados estão apresentados na Figura 4.8.

**Figura 4.8. Concentração de H<sub>2</sub>S na corrente de reciclo de amina em função da razão de refluxo da coluna regeneradora ( $E_{ALM} = 1$  e  $N_{RGN} = 8$ )**



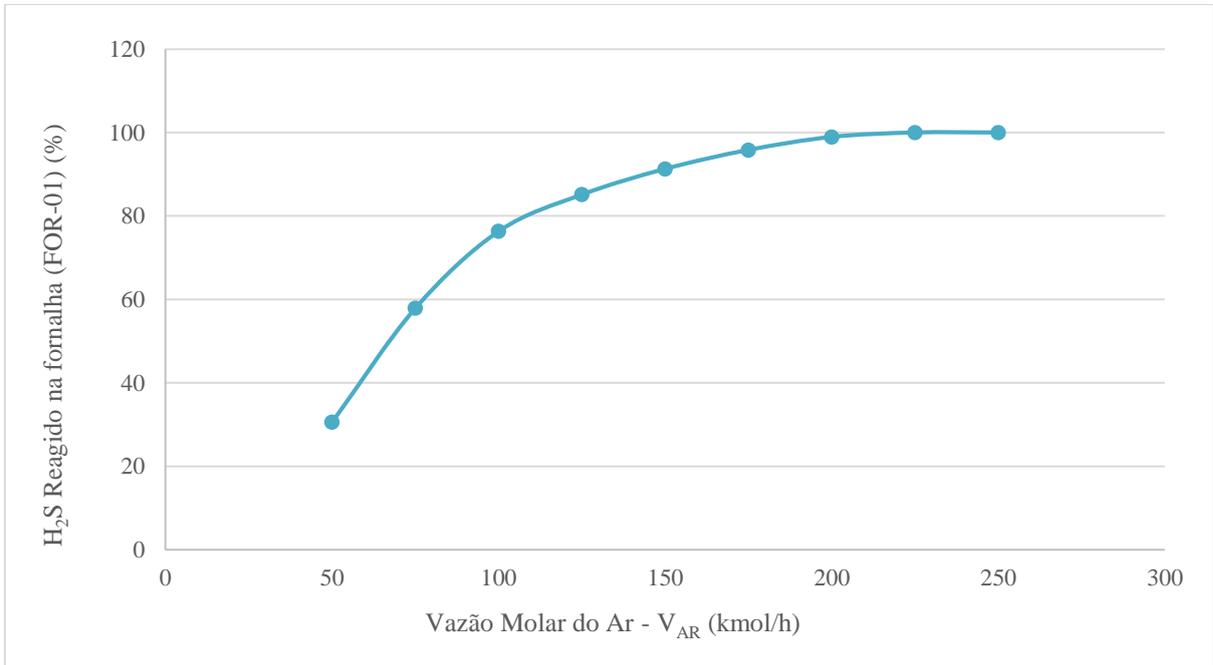
**Fonte:** autoria própria, 2023.

Ao analisar a Figura 4.8, percebe-se que a concentração de H<sub>2</sub>S diminui conforme a razão de refluxo aumenta. A concentração de H<sub>2</sub>S é de 425 ppm quando a razão de refluxo é 1 e diminui para 251 ppm quando a razão de refluxo é 4. Portanto, pode-se inferir que um aumento na razão de refluxo melhora a eficiência da regeneração da amina, ou seja, reduz a concentração de H<sub>2</sub>S na corrente de fundo de amina e melhora o processo de desabsorção.

#### **4.4. Resultados do Processo Claus – Etapa Térmica**

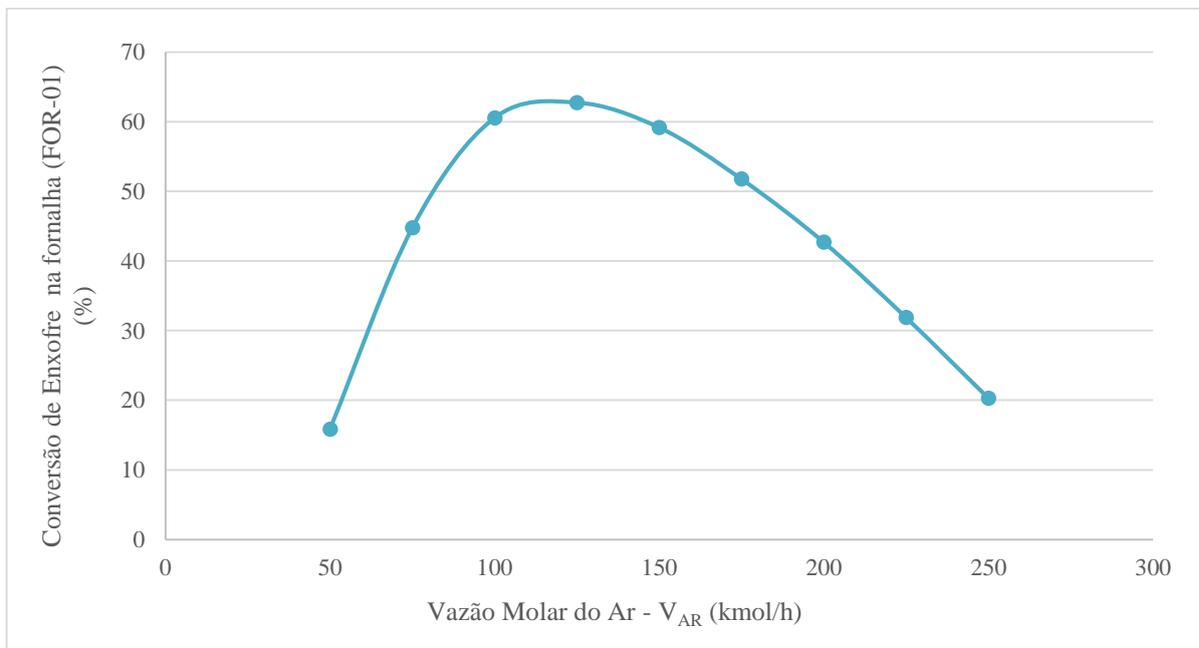
Em primeiro lugar, para a etapa térmica do processo Claus, foi observado a porcentagem de H<sub>2</sub>S que reage e a porcentagem de conversão de enxofre no Forno de Reação em função da vazão molar de ar que entra nele. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

**Figura 4.9. Porcentagem de  $H_2S$  que reage no forno em função da vazão molar de entrada do Ar ( $T_{AR} = 35\text{ °C}$ )**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

**Figura 4.10. Conversão de enxofre no forno em função da vazão molar de Ar ( $T_{AR} = 35\text{ °C}$ )**



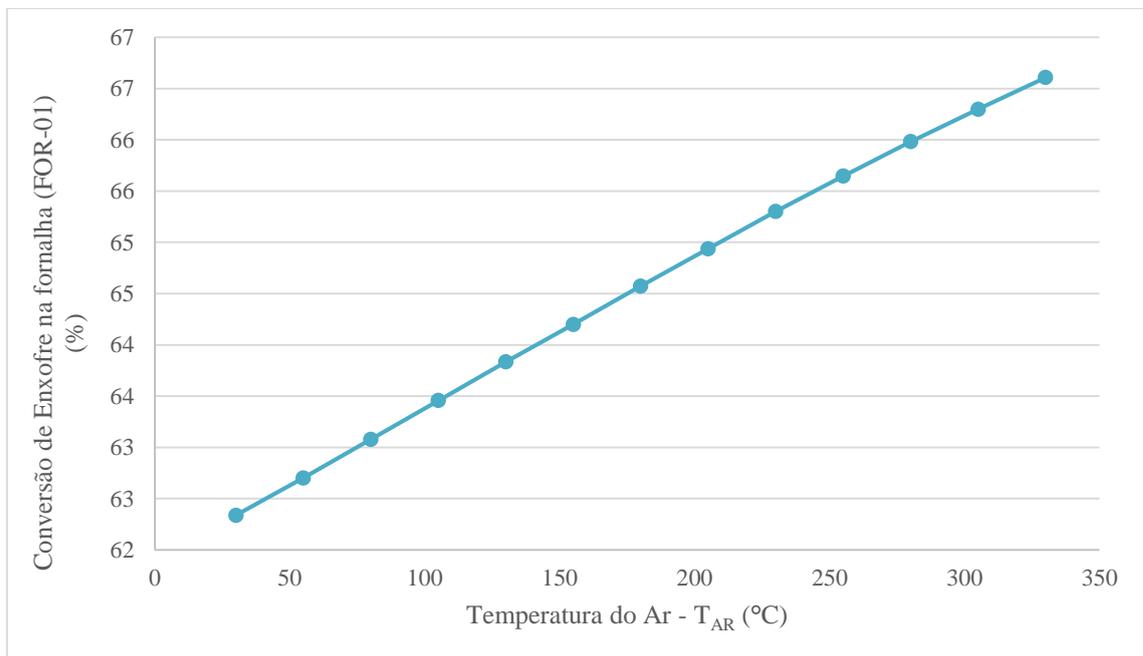
**Fonte:** autoria própria, 2023.

Conforme observado na Figura 4.9, a conversão de  $\text{H}_2\text{S}$  depende fortemente da vazão molar de ar que entra no forno, sendo quanto maior a vazão do ar, maior a conversão de  $\text{H}_2\text{S}$ . Essa relação é coerente, pois um aumento na vazão de ar resulta em uma maior quantidade de oxigênio disponível no forno, o que favorece a conversão do  $\text{H}_2\text{S}$ , como demonstrado pela Equação 2.1.

No entanto, à medida que o  $\text{H}_2\text{S}$  reage, ocorre a diminuição da sua disponibilidade para reação com o  $\text{SO}_2$  (Equação 2.2), e conseqüentemente ocorre a queda na conversão do enxofre, conforme demonstrado na Figura 4.10. Sendo assim, é possível notar que a máxima conversão de enxofre ocorre para uma vazão de ar de aproximadamente 120 kmol/h.

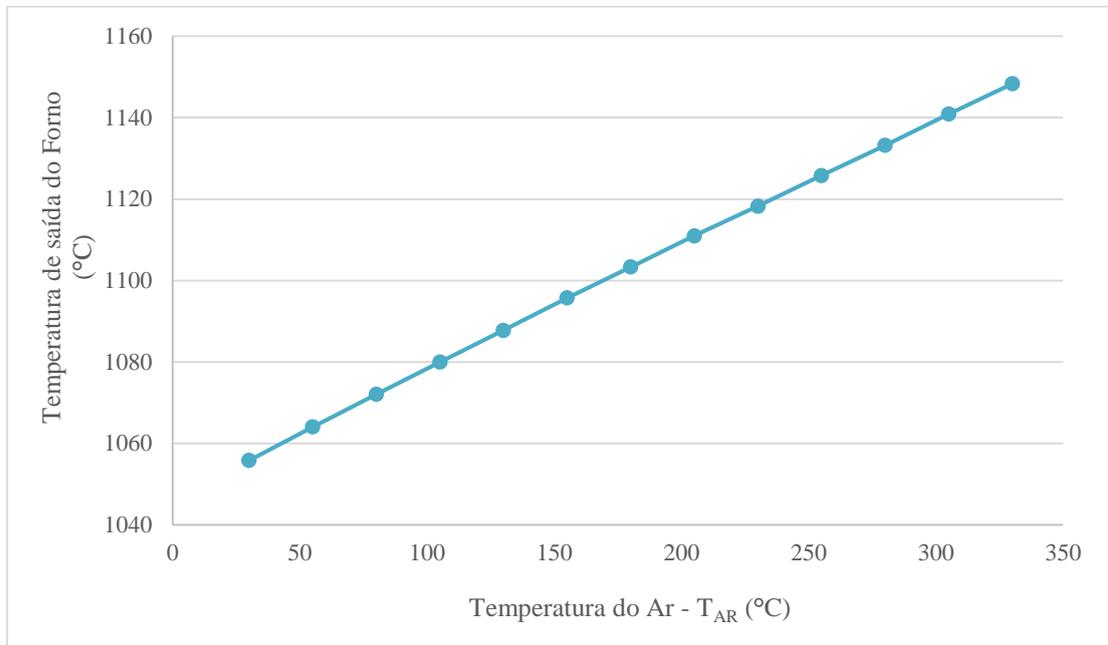
Além disso, outra análise realizada para a etapa térmica foi em relação à temperatura com que o ar entra no forno e sua influência na conversão do enxofre e na temperatura do efluente do forno. Esses resultados estão apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente.

**Figura 4.11. Conversão do enxofre na fornalha em função da temperatura de entrada do Ar ( $V_{\text{AR}} = 100 \text{ kmol/h}$ )**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

**Figura 4.12.** Temperatura do efluente do forno em função da temperatura de entrada do Ar ( $V_{AR} = 100 \text{ kmol/h}$ )

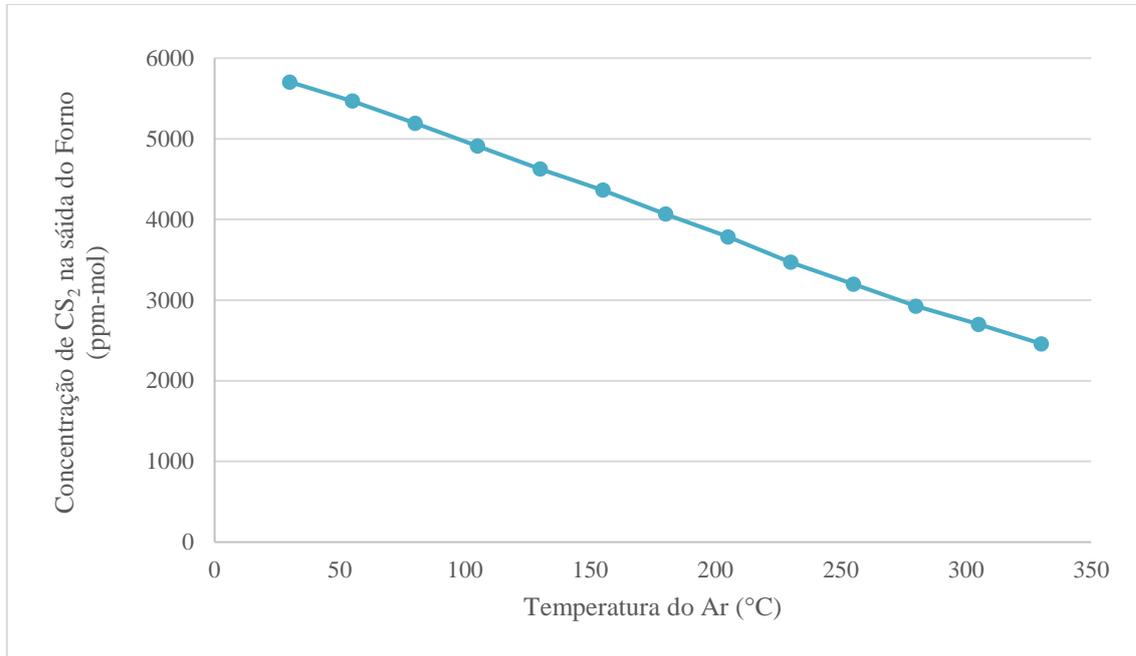


**Fonte:** autoria própria, 2023.

O ar é responsável por realizar todas as reações de oxidação na etapa térmica. Assim, como pode ser visto pelas Figuras 4.11 e 4.12, a temperatura do ar é fundamental para conversão do enxofre e na temperatura de reação do forno, demonstrando uma relação linear com esses fatores, ou seja, quanto maior a temperatura de entrada do ar, maior a conversão de enxofre e maior a temperatura do forno.

Por fim, outra análise realizada para a etapa térmica foi sobre a influência da temperatura do ar na concentração de  $CS_2$  que sai do forno. Conforme pode ser observado na Figura 4.13, a concentração de  $CS_2$  foi de 5700 ppm-mol com a temperatura do ar a 30 °C para 2450 ppm-mol com a temperatura a 330 °C.

**Figura 4.13. Concentração de CS<sub>2</sub> na saída do forno (FOR-01) em função da temperatura de entrada do Ar (V<sub>AR</sub> = 100 kmol/h)**



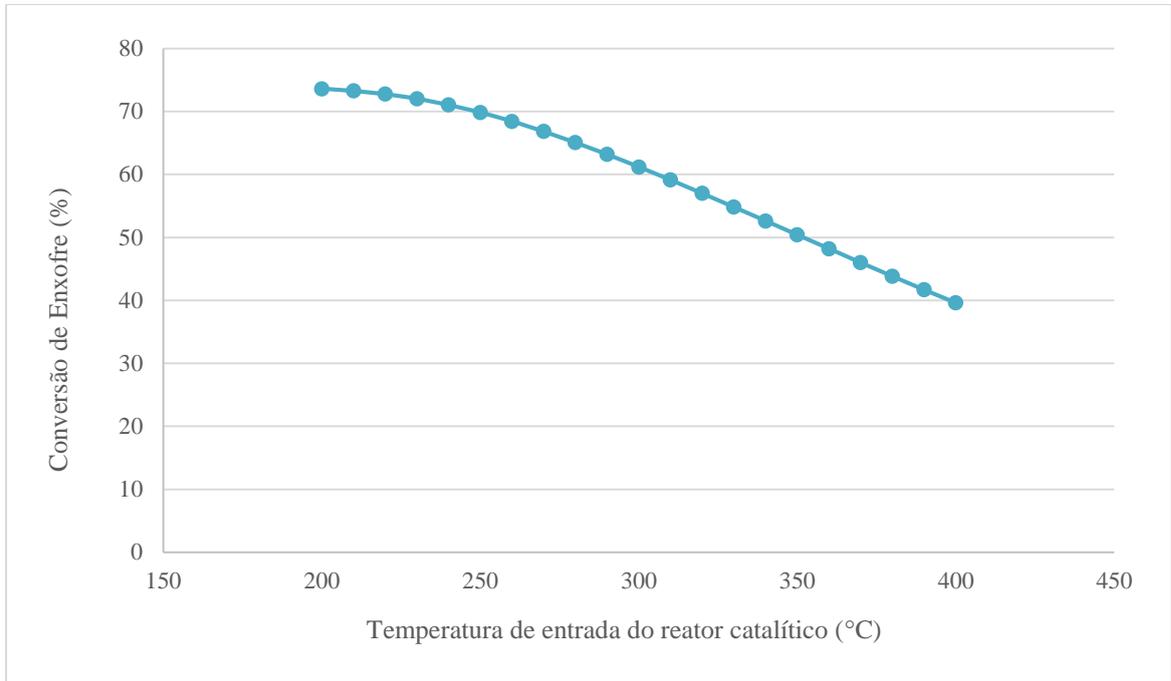
**Fonte:** autoria própria, 2023.

Dessa forma, pode-se constatar que o aumento da temperatura do ar de entrada no forno de reação pode levar a um aumento na temperatura de combustão e, conseqüentemente, na recuperação de enxofre. Além disso, um aumento na temperatura do ar de entrada tende a reduzir a quantidade de contaminantes, como o CS<sub>2</sub>.

#### **4.5. Resultados do Processo Claus – Etapa Catalítica**

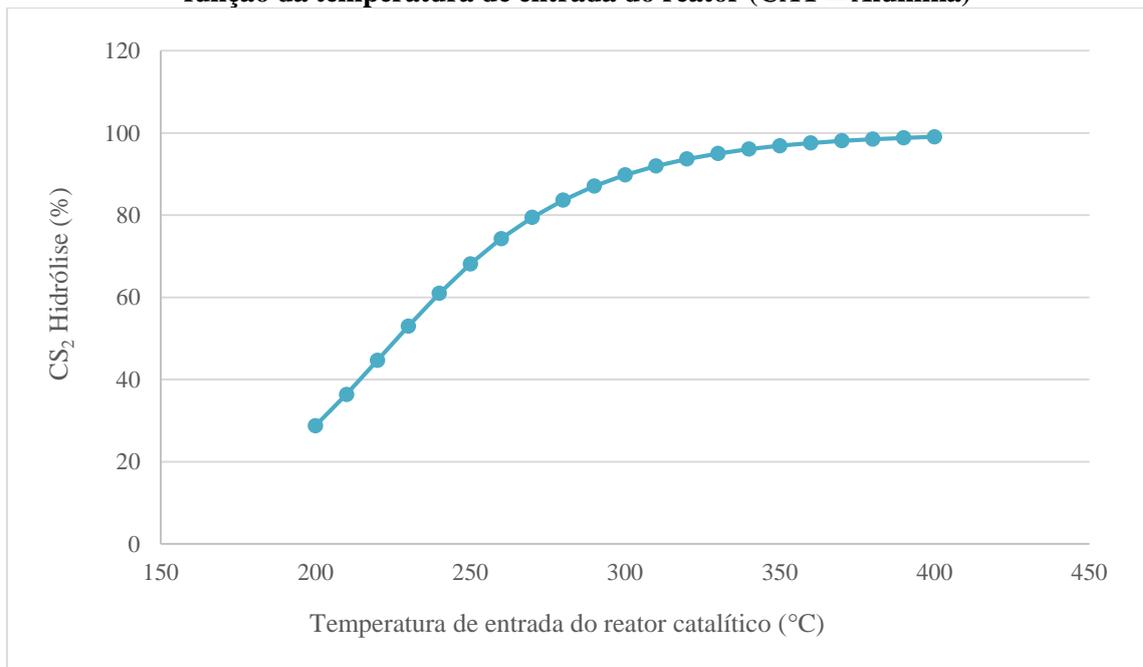
Na etapa catalítica do processo Claus, foram realizadas análises para observar a conversão de enxofre no primeiro reator catalítico (RCAT-01) e a porcentagem de CS<sub>2</sub> que sofre hidrólise, em função da temperatura do efluente que entra no reator. Além disso, também foi analisado o efeito do tipo de catalisador. Os resultados estão representados nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, respectivamente.

**Figura 4.14. Porcentagem de Enxofre convergido no primeiro reator catalítico (RCAT-01) em função da temperatura de entrada do reator (CAT = Alumina)**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

**Figura 4.15. Porcentagem de CS<sub>2</sub> que sofre hidrólise no primeiro reator catalítico (RCAT-01) em função da temperatura de entrada do reator (CAT = Alumina)**

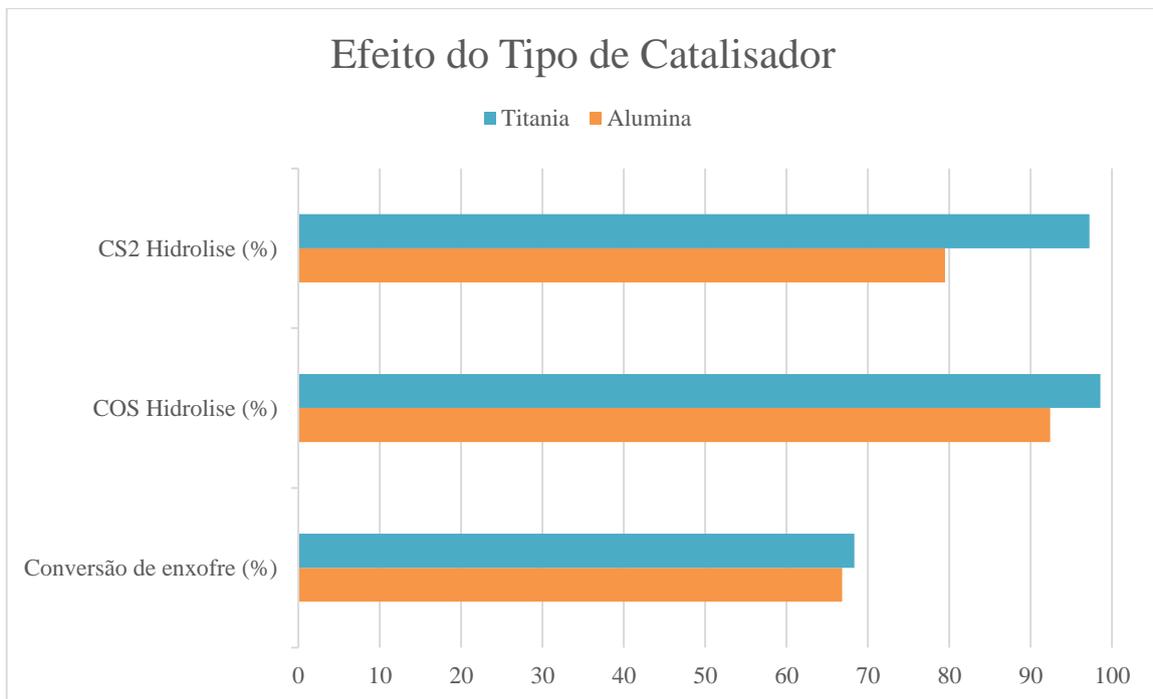


**Fonte:** autoria própria, 2023.

De acordo com a Figura 4.15, pode-se observar que a conversão do  $\text{CS}_2$  pela reação de hidrólise aumenta à medida que a temperatura da corrente que entra no reator catalítico aumenta. A uma temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a quantidade de  $\text{CS}_2$  que sofre hidrólise é de 28,8%, enquanto que à uma temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , a porcentagem aumenta para 99,1%. No entanto, é importante notar que a quantidade de enxofre convertido diminui conforme a temperatura aumenta, conforme pode ser visto na Figura 4.14. Sendo assim, pode-se deduzir que a conversão catalítica do enxofre é maximizada em temperaturas mais baixas, porém é importante manter cada leito acima do ponto de orvalho do enxofre para evitar a danos ao catalisador e aumentar a quantidade de  $\text{CS}_2$  que sofre hidrólise.

Por fim, a última análise realizada para o processo Claus consistiu em avaliar o efeito do tipo de catalisador (Titânia ou Alumina) na conversão do enxofre,  $\text{CS}_2$  e  $\text{COS}$ . Os resultados dessa análise estão apresentados na Figura 4.16.

**Figura 4.16. Efeito do tipo de catalisador na conversão de componentes no primeiro reator catalítico (RCAT-01) ( $T_E = 300\text{ }^\circ\text{C}$ )**



**Fonte:** autoria própria, 2023.

Conforme mostrado na Figura 4.16, o catalisador de Titânia apresenta uma vantagem significativa em relação ao catalisador de Alumina na conversão do  $\text{CS}_2$  e do  $\text{COS}$  por hidrólise. Quanto à eficiência de conversão de enxofre, o catalisador de Titânia apresenta uma leve

vantagem, com um valor de 68,3%, enquanto o de Alumina alcançou 66,8%. Portanto, os resultados indicam que o catalisador de Titânia é ligeiramente superior ao de Alumina para o processo Claus.

#### 4.6. Otimização do Processo de Adoçamento

Após as análises realizadas nos tópicos anteriores, procedeu-se à etapa de otimização desses parâmetros, com a finalidade de calcular o desempenho global da planta otimizada e compará-lo com a planta da simulação do caso base, que se encontra no Apêndice A. Foram selecionados os parâmetros que maximizam os processos de absorção e desabsorção. Contudo, é importante mencionar que esses pontos são de máximos locais. Os valores desses parâmetros estão detalhados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

**Tabela 4.1. Valores escolhidos para a otimização do processo de absorção**

Parâmetro	Valor
Número de Estágios da coluna absorvedora ( $N_{ABS}$ )	10
Temperatura da corrente de entrada de amina ( $T_{DEA}$ )	25 °C
Concentração de Amina em base mássica ( $C_{DEA}$ )	35 %

Fonte: autoria própria, 2023.

**Tabela 4.2. Valores escolhidos para a otimização do processo de regeneração**

Parâmetro	Valor
Estágio de Alimentação da Amina Rica ( $E_{ALM}$ )	1
Razão de Refluxo (RR)	4
Número de Estágio da coluna regeneradora ( $N_{RGN}$ )	20

Fonte: autoria própria, 2023.

Com base nessas condições operacionais estabelecidas, foi possível produzir uma vazão de gás doce de 21350,5 kg/h com uma concentração de 0,16 mg/m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>S, o que atende aos limites estabelecidos pela ANP. Além disso, a corrente de gás ácido gerada no regenerador foi de 2993,5 kg/h e apresenta uma composição molar de 0,57 de H<sub>2</sub>S. A corrente reciclada de amina atingiu uma concentração de H<sub>2</sub>S de 93,4 ppm, o que indica uma significativa melhoria no processo de desabsorção, quando comparado com o caso base.

Para determinar a quantidade de energia que o gás doce gerado pode produzir, utilizou-se o Valor Maior de Aquecimento (HHV) do gás, que indica o limite máximo da energia térmica disponível produzida por uma combustão completa do combustível, e foi fornecido pela guia *Properties* do próprio HYSYS. Os resultados estão exibidos nas equações a seguir:

$$\dot{E} \left( \frac{kJ}{h} \right) = \dot{M} \left( \frac{kg}{h} \right) \times HHV \left( \frac{kJ}{kg} \right) \quad (4.1)$$

$$\dot{E} = 21350,5 \times 51769,9 \quad (4.2)$$

$$\dot{E} = 1,11 \times 10^9 \text{ kJ/h} \quad (4.3)$$

Ou seja, o gás doce gerado seria capaz de produzir  $1,11 \times 10^9$  kJ/h, aproximadamente 307 MW.

Por fim, calculou-se a demanda energética total da planta de adoçamento, conforme apresentado na Tabela 4.3. Os valores foram fornecidos pelo próprio HYSYS. É importante salientar que para a bomba, por ser um equipamento elétrico, foi acrescentado um valor adicional de 60%, uma vez que cerca de 60% da energia térmica é perdida para a geração de eletricidade (Sánchez, 2020).

**Tabela 4.3. Potência requerida de cada equipamento da unidade de adoçamento**

<b>Equipamento</b>	<b>E (kJ/h)</b>
Condensador – Regenerador (RGN-01)	1,48E+07
Reboiler – Regenerador (RGN-01)	2,60E+07
Trocador de Calor (TC-01)	7,28E+06
<i>Cooler</i> (COL-01)	9,64E+06
Bomba (P-01)	5,76E+05
<b>Total</b>	<b>5,83E+07</b>

**Fonte:** autoria própria, 2023.

Como pode ser visto, a unidade de adoçamento consome cerca de  $5,83 \times 10^7$  kJ/h, o que equivale a aproximadamente 16,2 MW. Dessa forma, cerca de 5,3% da produção de gás doce da planta seriam necessários para atender às suas demandas energéticas.

#### 4.7. Otimização do Processo de Recuperação de Enxofre

Para calcular a quantidade de enxofre produzido e a demanda energética da planta de recuperação de enxofre, foram escolhidos os parâmetros que maximizam o processo de conversão de enxofre e minimizam a produção de  $\text{CS}_2$  e  $\text{COS}$ , conforme analisados nos tópicos anteriores. Porém, é importante destacar que esses pontos são de máximos e mínimos locais. Os valores desses parâmetros podem ser vistos nas Tabelas 4.4 e 4.5.

**Tabela 4.4. Valores escolhidos para a otimização da etapa térmica do Processo Claus**

Parâmetro	Valor Fixado
Vazão Molar de entrada do Ar ( $V_{\text{AR}}$ )	120 kmol/h
Temperatura de entrada do Ar ( $T_{\text{AR}}$ )	330 °C

Fonte: autoria própria, 2023.

**Tabela 4.5. Valores escolhidos para a otimização da etapa catalítica do Processo Claus**

Parâmetro	Valor Fixado
Temperatura de Entrada ( $T_{\text{E}}$ )	200 °C
Tipo de Catalisador (CAT)	Titânia

Fonte: autoria própria, 2023.

Com base nessas condições operacionais estabelecidas, foi possível alcançar uma conversão de enxofre de 97,6% ao final do processo, resultando em uma produção de 1418,1 kg/h de enxofre, conforme apresentado na Tabela 4.6. Esses resultados representam uma melhora significativa no processo de recuperação de enxofre, quando comparado com o caso base.

**Tabela 4.6. Conversão de enxofre em cada etapa do Processo Claus após o processo de Otimização**

	<b>Etapa Térmica Fornalha (FOR-01)</b>	<b>Etapa Catalítica 1º Reator (RCAT-01)</b>	<b>Etapa Catalítica 2º Reator (RCAT-02)</b>	<b>Etapa Catalítica 3º Reator (RCAT-03)</b>
<b>Conversão de Enxofre (Unitário) %</b>	62,3	80,3	61,7	17,7
<b>Conversão de Enxofre (Acumulativo) %</b>	62,3	92,5	97,1	97,6
<b>Conversão de Enxofre (Unitário) kg/h</b>	904,3	439,9	66,6	7,3
<b>Conversão de Enxofre (Acumulativo) kg/h</b>	904,3	1344,2	1410,8	1418,1

**Fonte:** autoria própria, 2023.

Contudo, como indicado na Tabela 4.6, a terceira etapa catalítica apresenta uma baixa conversão de enxofre, o que sugere que, para essa situação específica, o processo Claus poderia ser realizado em apenas 2 estágios catalíticos, sem afetar significativamente a conversão e a quantidade de enxofre produzido.

Por fim, calculou-se a quantidade total de energia requerida para a unidade de recuperação de enxofre, como pode ser visto na Tabela 4.7. Na tabela, pode-se notar que seria necessário cerca de  $1,31 \cdot 10^7$  kJ/h para operar a planta, ou seja, cerca de 3,6 MW.

**Tabela 4.7. Potência requerida de cada equipamento da unidade de recuperação de enxofre.**

<b>Equipamento</b>	<b>E (kJ/h)</b>
Aquecedor 1 (AQC-01)	4,07E+05
Aquecedor 2 (AQC-02)	3,92E+05
Aquecedor 3 (AQC-03)	3,90E+05
Condensador 1 (CON-01)	1,49E+06
Condensador 2 (CON-02)	1,14E+06
Condensador 3 (CON-03)	4,88E+05
Condensador 4 (CON-04)	4,01E+05
Trocador de Calor Residual ( <i>TCR-01</i> )	8,37E+06
<b>Total</b>	<b>1,31E+07</b>

**Fonte:** autoria própria, 2023.

Assim sendo, aproximadamente 1,2% da produção de gás doce seria necessário para atender a demanda energética da unidade de recuperação de enxofre, e cerca de 6,5% do gás doce produzido seria preciso para atender todas às demandas energéticas do complexo industrial, de modo que a produção líquida de gás doce seria de 19962 kg/h (93,5% do total).

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Portanto, com base nos resultados das simulações, é possível concluir que na etapa de adoçamento do gás natural, as variáveis de processo “número de estágios da coluna absorvedora” e “concentração da amina” apresentam um efeito favorável no processo de absorção, ou seja, quanto maiores esses parâmetros, menor a quantidade de  $H_2S$  no gás doce. No entanto, a “temperatura da corrente de amina pobre” na entrada no absorvedor apresenta um efeito desfavorável, ou seja, quanto maior a temperatura da amina, maior a concentração de  $H_2S$  no gás doce. Para o regenerador, foi capaz de concluir que quanto maior o “número de estágios” e a “razão de refluxo”, melhor o processo de desabsorção, ou seja, mais eficiente a remoção de  $H_2S$  da amina. Por outro lado, quando a “alimentação da amina” é feita mais abaixo na coluna de regeneração, o processo de desabsorção é prejudicado, ou seja, há uma maior presença de  $H_2S$  na amina regenerada. Dessa maneira, ao otimizar esses parâmetros no processo de adoçamento, foi possível alcançar uma unidade de adoçamento capaz de produzir 21350,5 kg/h de gás doce, com um potencial de energia de 307 MW. Enquanto isso, a planta de adoçamento consome cerca de 16 MW.

Além disso, por meio das simulações no processo Claus, constatou-se que a conversão de enxofre na etapa térmica é fortemente influenciada pela vazão de ar. Esse parâmetro tem um comportamento de parábola, o que significa que existe um ponto de inflexão que maximiza a conversão de enxofre. Valores de vazão de ar acima desse ponto resultam em diminuição da conversão. Também se observou que a temperatura de entrada do ar na etapa térmica favorece a conversão de enxofre e a temperatura de combustão na fornalha, além de reduzir a concentração de componentes indesejados, como o  $CS_2$ . Para a etapa catalítica, foi constatado que a conversão de enxofre é maximizada em temperaturas mais baixas, enquanto a conversão de  $CS_2$  por hidrólise é maximizada em temperaturas mais elevadas. Ademais, os resultados das simulações indicam que o catalisador de Titânia apresenta uma vantagem sobre o de Alumina, sendo que o catalisador de Titânia demonstra uma maior conversão tanto para o enxofre quanto para os componentes indesejados, como o  $CS_2$  e o  $COS$ .

Assim sendo, otimizando tais parâmetros no processo de recuperação de enxofre, alcançou-se uma conversão de enxofre superior a 97% e uma produção de mais de 1400kg/h de enxofre. Ademais, a unidade de recuperação de enxofre demanda aproximadamente 3,6 MW para operar. Deste modo, considerando o consumo energético da etapa de adoçamento e recuperação de enxofre, aproximadamente 6,5% do gás doce produzido seria suficiente para

atender todas as demandas energéticas do complexo industrial. Como resultado, a produção líquida de gás doce seria de 19962 kg/h, correspondendo a 93,5% do total produzido.

Por fim, como sugestões para trabalhos futuros, fica a recomendação de comparar a eficiência de outras aminas no processo de absorção, como o MEA e MDEA. Para mais, podem ser realizadas análises de otimização que utilizam os pontos de máximo e mínimo globais, em vez dos locais. Por fim, podem ser feitos estudos econômicos detalhados, considerando custos de investimento e operacionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. **Gás Natural e Biocombustíveis.**

Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Rio de Janeiro, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP. **Resolução 16/2008 da ANP** - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR. Atos Oficiais. Disponível em:

<<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-16-2008?origin=instituicao&q=16/2008>>.

Acesso em: 17 ago. 2023.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás**, 2ª ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Editora LTC, 2014.

BP. BP Statistical Review of World Energy International Headquarters. Disponível em:

<<http://www.bp.com>>. London, United Kingdom, 2020.

CHUNG, Jong Shik et al. Removal of H<sub>2</sub>S and/or SO<sub>2</sub> by catalytic conversion technologies.

**Catalysis Today**, v. 35, n. 1-2, p. 37-43, 1997.

COELHO, A. M. **Simulação e Otimização dos processos de adoçamento e desidratação de gás natural e de refinaria.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia

Química/ UNICAMP, Campinas, SP, 2007.

FARAG, H. A. A.; EZZAT, M. M.; AMER, H.; NASHED, A. W. Natural gas dehydration by

desiccant materials. **Alexandria Engineering Journal**, v. 50, p. 431-439, 2011.

GAUTO, Marcelo Antunes *et al.* **Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino.**

Bookman Editora, 2016.

GHALANDARI, V.; HASHEMIPOUR, H.; BAGHERI, H. Experimental and modeling investigation of adsorption equilibrium of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> on activated carbon and

prediction of multi-component adsorption equilibrium. **Fluid Phase Equilibria**, v. 508,

p.112433, 2020.

GRANDE, C. A.; ROCHA, L. A. M.; ANDREASSEN, K. A. Separation of CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> using

carbon molecular sieve (CMS) at low and high pressure. **Chemical Engineering Science**,

v.164, p. 148-157, 2017.

GPA Panelist Outlines Claus Process Improvements in Sulfur Recovery. **Oil and Gas**

**Journal**, pp. 92-95, 7 ago. 1978.

HANIF, A.; DASGUPTA, S.; NANOTI, A. High temperature CO<sub>2</sub> adsorption by mesoporous silica supported magnesium aluminum mixed oxide. **Chemical Engineering Journal**, p. 703 – 710, 2015.

HARDT, J. J. Processo Claus Modificado. In: **Curso Básico de Recuperação de Enxofre**. PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD: Rio de Janeiro, 1991.

IBRAHIM, A. Y. *et al.* Performance assessment and process optimization of a sulfur recovery unit: a real starting up plant. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 3, p. 358, 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **The Role of Gas in Today's Energy Transitions**. França: IEA, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-role-of-gas-in-todays-energy-transitions>>. Acesso em: jun. 2023.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. **Gas purification**. Elsevier, 5ª ed., 1997.

MACHADO, L. C.; SANTANA, T. S.; SILVA, L. Estudo de Processos Físicos-Químicos para o sequestro de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) de uma corrente de gás natural. **I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, Aracaju, 2014.

MAINIER, F. B., ROCHA, A. A. **H<sub>2</sub>S**: 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.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, SEGeT, 2005. Disponível em: <[https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos05/261\\_H2S.pdf](https://www.aedb.br/seget/arquivos/artigos05/261_H2S.pdf)>. Acesso em junho de 2023.

MAINIER, F.B.; SANDRES, G.C.; TAVARES, S.S.M. Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial. In: **Anais do Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica**, n.8, Cuzco, Perú, 2007.

MARTINS, R. V., DA SILVA, E. C., JUNGER, A. P., GUERRA, S. M. G., & DE SOUZA, J. F. Cenário Energético do Petróleo e Gás Natural no Brasil e no Mundo. **Revista de Casos e Consultoria**, v. 8, n. 2, p. 01-14, 2017.

MADDOX, R. N., MORGAN, J. **Gas Conditioning and Processing**: Gas and Liquid Sweetening, Vol 4, Campbell Petroleum Series, 1998.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. **Boletim Mensal de Acompanhamento da**

**Indústria de Gás Natural**, dez. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/publicacoes-1/boletim-mensal-de-acompanhamento-da-industria-de-gas-natural>>. Acesso em jun/2023.

MORA, R. L. Sulfur Condensation Influence in Claus Catalyst Performance. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 79, pp 103-115, 2000.

NABGAN, W. *et al.* A Simulation of Claus Process Via Aspen Hysys for Sulfur Recovery. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 11, n. 4, p. 273-278, 2016.

OPRIME M. E. A. **Processo combinado químico-bacteriano para a remoção de H<sub>2</sub>S de gases**. Tese de Doutorado em Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Araraquara, 2001.

RAO, N. K.; HAYDARY, J. Studies on sulfur recovery plant performance using Aspen HYSYS sulsim simulations. **Petroleum & Coal**, v. 61, n. 2, 2019.

SALEHI, R. N.; SHARIFNIA, S.; RAHIMPOUR, F. Natural gas upgrading by selective separation on zeotype adsorbents. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, 54, p.37-46, 2018.

SALVINDER, K. M. S.; ZABIRI, H.; ISA, F.; TAQVI, S. A.; ROSLAN, M. A. H.; SHARIFF, A. M. Dynamic modelling, simulation and basic control of CO<sub>2</sub> absorption based on high pressure pilot plant for natural gas treatment. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 70, p. 164-177, 2018.

SÁNCHEZ, B. **More than 60% of energy used for electricity generation is lost in conversion**. U.S. Energy Information Administration (EIA), 2020. Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=44436>>. Acesso em: 4 ago. 2023.

SANTANA, T. S.; MACHADO, L. C. Estudo de processos físicos químicos para o sequestro de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) de uma corrente de gás natural. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas Unit**, v. 2, n. 1, p. 105-115, 2014.

SANT'ANNA, A. A., MEDEIROS, J. L., ARAÚJO, O. Q. F. Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Off-shore. 3º **Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás -IBP, 2004.

STEWART, M; ARNOLD, K. **Gas sweetening and processing field manual**. Gulf Professional Publishing, 2011.

TALAVERA, R. M. R. Caracterização de sistemas, simulação e otimização de etapas da planta de processamento de gás natural, Tese de Doutorado (Engenharia Química), UNICAMP, São Paulo, SP, 2002.

UNITED STATES DEPARTMENT OF TRANSPORTATION. Bureau of Transportation Statistics. **U.S. Oil and Gas Pipeline Mileage**, BTS.. Disponível em: <<https://www.bts.gov/content/us-oil-and-gas-pipeline-mileage>>. Acesso em: 3 jul. 2023.

VAZ, C. E.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do gás Natural**. São Paulo: Blucher, 2008. 416 p.

**APÊNDICE A – Tabela com os resultados da simulação do Caso Base**

<b>Simulação - Caso Base</b>	
Produção de Gás Doce (kg/h)	21371,0
Concentração de H <sub>2</sub> S no Gás Doce (mg/m <sup>3</sup> )	2,8
Concentração de H <sub>2</sub> S na corrente de reciclo de amina (ppm)	689,0
Produção de Gás Ácido (kg/h)	2933,0
Produção de Enxofre (kg/h)	1247,2
Conversão de total de Enxofre (%)	87,1
Energia Requerida para unidade de Adoçamento (MW)	9,8
Energia Requerida para URE (MW)	3,8