

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LAVAGEM ALCALINA DO
GÁS NATURAL**

São Cristóvão (SE)

(2015)

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LAVAGEM ALCALINA DO
GÁS NATURAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Leite de Santana

São Cristóvão (SE)

(2015)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

L732m Lima Sobrinho, Raimundo Alves
Modelagem matemática do processo de lavagem alcalina do gás natural / Raimundo Alves Lima Sobrinho ; orientador José Jailton Marques. – São Cristóvão, 2015.
77 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Engenharia química. 2. Gás natural. 3. Química – Absorção. 4. Dessulfuração. I. Marques, José Jailton, orient. II. Título

CDU: 66.094.522.091.8

RAIMUNDO ALVES LIMA SOBRINHO

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE LAVAGEM ALCALINA DO GÁS
NATURAL

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Sergipe em 27 de fevereiro de 2015.

BANCA EXAMINADORA



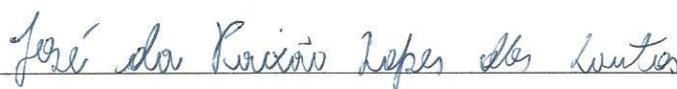
Prof. Dr. José Jailton Marques – Orientador

(UFS)



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza – Examinador

(UFS)



Prof. Dr. José da Paixão Lopes dos Santos – Examinador Externo

(UFS)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pela presença constante e marcante em todos os momentos da minha vida.

A minha esposa e amiga Solange Mariana, e aos meus filhos Maria Clara e Rafael, pela compreensão, incentivo, companheirismo, auxílio e amor em todos os momentos, principalmente naqueles mais difíceis.

Aos meus pais, José Alves Lima Filho e Josefa dos Santos Lima, pelo exemplo de caráter, honestidade, simplicidade, generosidade e amor, e por acreditarem sempre na minha capacidade de superação.

Ao meu Orientador, referência e amigo José Jailton Marques, pela confiança, dedicação e oportunidade de trabalhar e aprender ao seu lado na condução deste trabalho.

Aos professores Domingos Fabiano de Santana Souza e Antonio Martins de Oliveira Júnior pelas orientações, disponibilidade, dedicação e comprometimento na conclusão deste trabalho.

Aos professores do PEQ/UFS, Marcelo Barros, José da Paixão, Cristina Ferraz, Pedro Leite, Rogério Pagano, Manoel Marcelo e Roberto Rodrigues, pelo incentivo e comprometimento profissional.

A Maria José dos Santos, minha querida tia, pelo apoio incondicional durante toda minha vida. A todos meus amigos e familiares pelo incentivo na realização de mais essa etapa.

Aos amigos do PEQ, em especial para Regina Luana, Clécio Martinho, Antonio Augusto, Marcos Fábio, Kryslaine Machado, pelas incansáveis noites de estudo e principalmente pela amizade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro concedido para realização deste trabalho.

A todos que de forma direta ou indireta auxiliaram na concretização deste trabalho. O meu sincero agradecimento.

RESUMO

O uso do gás natural vem crescendo em todo o mundo devido ao seu baixo potencial poluidor. Embora seja composto basicamente de hidrocarbonetos leves, apresenta também em sua composição gases contaminantes como CO_2 (dióxido de carbono) e H_2S (sulfeto de hidrogênio). Esses gases ácidos são corrosivos ao aço (em presença de umidade) e o H_2S tem o agravante de ser uma substância tóxica. Portanto, a remoção deste contaminante do gás natural é crucial para a redução dos custos operacionais e para a redução dos impactos ambientais associados ao seu uso. Vários processos para remoção do H_2S do gás natural são utilizados na indústria, com destaque para os que utilizam alquilaminas, largamente utilizadas em processos contínuos na maioria das plantas de processamento em todo o mundo. Motivado pela existência de campos em áreas isoladas com altas concentrações de H_2S no gás produzido, a exemplo do que acontece atualmente no pré-sal e em campos de gás não associado de áreas remotas, este trabalho de cunho teórico, porém baseado num estudo experimental prévio do mesmo autor do presente trabalho, visa à modelagem matemática do processo de remoção do H_2S do gás natural por absorção com reação química, utilizando o método da lavagem alcalina numa coluna de borbulhamento contendo uma solução aquosa de hidróxido de sódio, a qual operava de modo contínuo em relação ao gás e em batelada em relação ao líquido. À saída da coluna um equipamento media a concentração de H_2S ao longo do tempo e registrava a saturação do meio. A modelagem matemática desse processo culminou com a solução de um sistema de equações oriundo do tratamento fenomenológico do processo de absorção com reação química, validando-se as soluções do mesmo com dados experimentais disponíveis. Para a transferência de massa, foi obtido o coeficiente volumétrico global de transferência de massa ($K_G a$) e, para a cinética de reação, foram estimados a constante da taxa de velocidade de reação (k) e demais parâmetros cinéticos. As simulações foram executadas utilizando-se o pacote computacional EMSO – *Environment for Modeling, Simulation and Optimization*, que é um ambiente com potencialidades semelhantes às linguagens estruturadas clássicas, com a vantagem de apresentar-se mais amigável ao usuário. Os resultados subsidiaram a determinação da etapa controladora e predisseram os valores dos parâmetros do processo de absorção com nível de ajuste satisfatório, bem como permitiu o estudo do comportamento do sistema em situações distintas das que foram estudadas experimentalmente.

PALAVRAS-CHAVES: gás natural; absorção química; dessulfurização.

ABSTRACT

The use of natural gas is growing worldwide due to its low pollution potential. Although it is composed by light hydrocarbons, besides contaminants as CO₂ (carbon dioxide) and H₂S (hydrogen sulfide). These compounds are corrosive to steel (in the presence of moisture) and H₂S has an additional trouble of being a toxic substance. Therefore, the removal of this natural gas contaminant is crucial to reduce operating costs and the environmental impacts associated with its use. Various processes for removing H₂S are used in industry mainly those ones using alkyl amines, widely used in continuous processes in most processing plants along the world. Motivated by the existence of stranded natural gas fields having high H₂S concentrations, similar to the situation in associated gas from sub-salt oilfields, this theoretical work based on a previous experimental study by the same authors, aims the mathematical modeling of hydrogen sulfide removal from natural gas through chemical absorption in a bubble column containing an aqueous solution of sodium hydroxide as absorbent, operating in a semi-continuous fashion. At the gas outlet, a device measured H₂S concentration over time and recorded the medium saturation. Mathematical modeling of this process led to the solution of an equation system derived from the phenomenological treatment of the chemical absorption process, validated against available experimental data. Global volumetric mass transfer coefficient (K_Ga) and kinetics parameters were estimated. The simulations were performed using the computational package EMSO - Environment for Modeling, Simulation and Optimization, which is an environment with capabilities similar to the classic structured languages, with the advantage of having a friendlier interface. The results supported the determination of the controlling step, predicted values of the parameters of the absorption process with satisfactory adjustment level, and allowed the study of system behavior in situations other than those ones studied experimentally.

KEYWORDS: natural gas; chemical absorption; desulphurization.

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{H_2S}	Concentração de H_2S no tempo t (mol/m^3)
$C_{H_2S}^*$	Concentração de equilíbrio do H_2S (mol/m^3)
$C_{H_2S}^0$	Concentração inicial de H_2S na fase gasosa (mol/m^3)
D_{Ag}	Difusividade molecular na fase gasosa (m^2/s)
D_{Al}	Difusividade molecular na fase líquida (m^2/s)
p_A	Pressão parcial (atm)
H_A	Constante da lei de Henry para a espécie A
R	Constante universal dos gases ($J/mol.K$)
N_A	Fluxo molar de A ($mol/m^2.s$)
k_{Al}	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida (m/s)
k_{Ag}	Coefficiente de transferência de massa na fase gasosa (m/s)
K_{Ag}	Coefficiente de transferência de massa global para a fase gasosa (m/s)
K_{Al}	Coefficiente de transferência de massa global para a fase líquida (m/s)
N_{H_2S}	Fluxo molar de H_2S ($mol/m^3.s$)
r_A	Taxa de reação química (mol/s)
k	Constante cinética de reação ($mol/s.m^3$)
R_A	Taxa de reação volumétrica ($mol/m^3.s$)
Q	Vazão volumétrica (m^3/s)
V	Volume de líquido (m^3)
T	Temperatura (K)
K_{Ga}	Coef. global de transferência de massa volumétrico na fase gasosa (s^{-1})

E	Fator de enriquecimento
Ha	Número de Hatta
G_i°	Energia de Gibbs no estado padrão, espécie i
ΔG°	Varição da energia de Gibbs na reação, energia de Gibbs na reação

LETRAS GREGAS

δ_g	Espessura do filme de gás
δ_l	Espessura do filme de líquido
ν_i	Coefficiente estequiométrico do componente
$\Gamma_i(T)$	Constante de integração dependente da temperatura
μ_i	Potencial químico
\hat{f}_i	Fugacidade do i -ésimo componente na mistura
f_i°	Fugacidade no estado padrão
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade, espécie i em solução
γ_i	Coefficiente de atividade, espécie i em solução.

SOBRESCRITOS

a	Ordem do reagente na reação
b	Ordem do H_2S na reação

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diretrizes para seleção dos processos de remoção de H ₂ S e CO ₂	9
Tabela 2 - Principais características do sistema	11
Tabela 3- Absorção de CO ₂ e H ₂ S em solução de NaOH	14
Tabela 4 - Componentes utilizados para representar o sistema em estudo	43
Tabela 5 – Variáveis a serem usadas nas simulações e respectivos valores	45
Tabela 6 – Parâmetros estimados com seus respectivos valores.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da aparelhagem experimental	11
Figura 2 – Reator de dessulfurização	12
Figura 3 – Esquema de Unidade de dessulfurização (a); Unidade de dessulfurização (b).....	13
Figura 4 - Absorção de CO ₂ e H ₂ S em solução de NaOH– Teste 7	15
Figura 5 – Concentração de H ₂ S no gás efluente – Teste 7.....	15
Figura 6 - Concentração de H ₂ S no gás efluente – Teste 8	16
Figura 7 - Concentração de H ₂ S no gás efluente – Teste 8	17
Figura 8 - Modelo de dois filmes para transferência de massa de A da fase gás para a fase líquida (sem reação).....	20
Figura 9 - Modelo de dois filmes para reação instantânea A _(g) + bB _(l) → produtos (B não volátil)	23
Figura 10 - Comportamento da interface para a reação de fase líquida A _(g) + bB _(l) → produtos (B não volátil).....	26
Figura 11- Resumo das expressões de taxa ou fluxo para reações gás-líquido (modelo de dois filmes)	27
Figura 12 - Comparativo entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio	34
Figura 13 - Regimes comuns de escoamento em colunas de bolhas.....	37
Figura 14 - Regime de escoamento como função do diâmetro da coluna e velocidade da fase gasosa	38
Figura 15 - Formato básico de bolhas	39
Figura 16- Fluxograma do planejamento	40
Figura 17 - Modelo físico do absorvedor	42
Figura 18- Considerações e condições de modelagem do reator de Coluna de Borbulhamento.....	44
Figura 19 –Fluxograma de planejamento teórico-computacional.....	47
Figura 20 – Validação do modelo para absorção reativa de H ₂ S em NaOH para dados experimentais do teste 3. CH ₂ S = 6,09x10 ⁻² mol/m ³ ; Q = 3,33x10 ⁻⁵ m ³ /s; C _{NaOH} = 1000 mol/m ³ ; V = 2,0x10 ⁻³ m ³	49
Figura 21 - Validação do modelo para absorção reativa de H ₂ S em NaOH para dados experimentais do teste 4. CH ₂ S = 6,09x10 ⁻² mol/m ³ ; Q = 5,00x10 ⁻⁵ m ³ /s; C _{NaOH} = 1000 mol/m ³ ; V = 2,0x10 ⁻³ m ³	50

Figura 22 - Validação do modelo para absorção reativa de H ₂ S em NaOH para dados experimentais do teste 3. CH ₂ S = 6,09x10 ⁻² mol/m ³ ; Q = 3,33x10 ⁻⁵ m ³ /s; C _{NaOH} = 1000 mol/m ³ ; V = 2,0x10 ⁻³ m ³	51
Figura 23 - Influência da vazão de alimentação de gás natural no tempo de saturação da solução absorvedora. Q _{vaz2} = 3,33x10 ⁻⁵ m ³ /s; Q _{vaz3} = 6,67x10 ⁻⁵ m ³ /s; Q _{vaz4} = 5,00x10 ⁻⁵ m ³ /s.....	55
Figura 24 - Influência da vazão de alimentação de gás natural no tempo de saturação da solução absorvedora. Q _{vaz2} = 3,33x10 ⁻⁵ m ³ /s; Q _{vaz3} = 6,67x10 ⁻⁵ m ³ /s.	56
Figura 25- Simulação de influência da vazão de alimentação de gás natural em condições diferentes das experimentais.	57
Figura 26 – Comparação entre as taxas de transferência de massa (TM) e de reação (-r _A) durante a absorção reativa de H ₂ S em solução de NaOH; CH ₂ S = 6,09x10 ⁻² mol/m ³ ; Q = 5,00x10 ⁻⁵ m ³ /s; C _{NaOH} = 1000 mol/m ³ ; V = 2,0x10 ⁻³ m ³	58
Figura 27 – Comportamento do pH na curva de saturação da solução absorvedora para dados experimentais do teste 3; CH ₂ S = 6,09x10 ⁻² mol/m ³ ; Q = 3,33x10 ⁻⁵ m ³ /s; C _{NaOH} = 1000 mol/m ³ ; V = 2,0x10 ⁻³ m ³	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	2
1.1.1. Objetivo Geral.....	2
1.1.2. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL.....	4
2.2. PRODUÇÃO DO GÁS NATURAL	5
2.3. ABSORÇÃO	7
2.4. DESSULFURIZAÇÃO POR ABSORÇÃO REATIVA COM BASE FORTE	10
2.4.1. Principais Reações Químicas Envolvidas	17
2.4.2. Transferência de Massa em Sistemas Gás-Líquido - Modelo de Dois Filmes	19
2.4.3. Regime Cinético para o Modelo de Dois Filmes	22
2.5. ESTADO DA ARTE.....	28
2.6. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	31
2.6.1. Transferência de Massa e Cinética de Reação	32
2.6.2. Aspectos Termodinâmicos	33
2.7. COLUNA DE BORBULHAMENTO.....	36
3. METODOLOGIA	40
3.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA	41
3.2. MODELO FÍSICO	42
3.3. HIPÓTESES E DADOS USADOS NA MODELAGEM.....	43
3.4. EQUAÇÕES DO MODELO.....	45
3.5. PROGRAMAÇÃO DAS ROTINAS COMPUTACIONAIS.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1. AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO REATIVA DO H ₂ S POR NaOH.....	48
4.2. EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DO GÁS NATURAL SOBRE A EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DO H ₂ S.....	53
4.3. AVALIAÇÃO DA TAXA DE REAÇÃO DO PROCESSO.....	57
4.4. COMPORTAMENTO DO pH NA ABSORÇÃO REATIVA.....	59

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
6. REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

O gás natural é uma fonte de energia limpa, encontrada no subsolo em rochas porosas, podendo estar associado ou não ao petróleo. Sua composição básica inclui metano, outros hidrocarbonetos e compostos tais como o dióxido de carbono, nitrogênio, ácido sulfídrico, água e impurezas mecânicas. A quantidade de H_2S encontrada varia de traços a 50% em volume. Os compostos sulfurados são indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade e a corrosividade do petróleo. Além disso, contaminam catalisadores e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais (CACHINA *et al.*, 2005).

Muitos trabalhos têm relatado várias maneiras para remover sulfeto de hidrogênio e outros compostos ácidos a partir do gás natural e do biogás, sendo a maioria deles com base na absorção com reações químicas em meio aquoso. As principais substâncias utilizadas como absorventes são: hidróxido de sódio e carbonato de sódio (CARROL, 1998; SIEBERT & CAREY, 2004); alcanolaminas e sais de ferro (III), combinada ou não com EDTA (MANDAL, 2005; HUTTENHUIS, 2007; EBRAHIMI *et al.*, 2003; ILIUTA *et al.*, 2004); fosfomolibdato de sódio (WANG, 2003), sulfato de ferro II ($FeSO_4$), sulfato de zinco ($ZnSO_4$) e sulfato de cobre ($CuSO_4$) realizado por uma reação de precipitação que ocorre quando íons sulfeto e íons de metal são postos em contato uns com os outros (MAAT *et al.*, 2005). Lima Sobrinho (2008) desenvolveu um estudo teórico-experimental da remoção de gás sulfídrico, H_2S , do gás natural através do processo de lavagem alcalina utilizando uma coluna de borbulhamento com difusor de vidro sinterizado, operada sob pressão manométrica de 1 bar, contendo em seu interior uma solução aquosa de hidróxido de sódio. Foram realizados diversos testes, a fim de avaliar o desempenho do processo, medindo-se simultaneamente o pH da solução absorvedora e a concentração de H_2S no gás efluente. Os resultados mostraram que a eficiência de absorção é aproximadamente 100% durante um significativo intervalo de tempo de operação que depende principalmente da vazão mássica do gás natural.

Todas as técnicas discutidas acima envolvem uma combinação de absorção física e reações químicas ou interações quasi-químicas em sistemas aquosos. Existem alguns processos usados para retirar compostos de enxofre do gás natural por meio de rotas catalíticas por via seca, porém o objetivo deste trabalho é o estudo teórico-computacional do tratamento de gás natural por meio de uma solução fortemente alcalina à base de hidróxido de sódio para H_2S , usando o pH como o único parâmetro necessário para controlar o processo e proporcionando meios de se desenvolver uma planta de tratamento embarcada, para uso em

áreas remotas, o que se constitui nas principais vantagens do processo.

A utilização de hidróxido de sódio para a remoção da acidez do gás natural está fundamentada na absorção reativa, que é um processo de separação clássico da Engenharia Química. A afinidade química entre soluto e solvente é muito elevada, de modo que a técnica é sensível a pequenas quantidades de acidez no gás natural e a reação é praticamente instantânea. Kent e Abid (1985) relatam o uso de sistemas que empregam tanques simples de fundo cônico, cheio de solução cáustica, com um atomizador de gás na parte inferior.

A revisão da literatura revelou que existem poucos trabalhos com foco na modelagem matemática de sistemas de dessulfurização do gás natural com absorventes inorgânicos, com destaque para os estudos apresentados por Bontozoglou (1991), Soccol (2011) e Silva Filho (2013). No entanto a maioria se limita à proposição de um modelo matemático e à comparação com dados experimentais, sem se preocupar com um estudo sistemático dos efeitos isolados e combinados das variáveis determinantes do desempenho do reator. Além disso, os modelos considerados são de caráter estacionário, suficientes para a compreensão do comportamento estático do sistema, mas insuficientes para proporcionar um conhecimento mais aprofundado sobre características transientes que podem ocorrer na operação do equipamento. Um modelo dinâmico permite simular melhor o comportamento de um sistema real, e pode ajudar na definição segura de possíveis modificações operacionais do processo e no estabelecimento de melhores estratégias de controle das variáveis relevantes.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo teórico - computacional sobre a remoção de gás sulfídrico, H_2S , do gás natural através do processo de lavagem alcalina.

1.1.2. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos do trabalho podem ser destacados:

- (1) Modelar matematicamente o processo com base na fenomenologia do sistema;
- (2) Elaborar curvas de saturação da solução de lavagem para várias configurações operacionais;

(3) Estudar o efeito da vazão de alimentação do gás natural sobre a eficiência de absorção do H_2S ;

2. REVISÃO DA LITERATURA

A escassez e a limitação de recursos energéticos aliadas ao incremento das pressões internacionais pela redução do uso de combustíveis poluentes são contextos nos quais os países estão cada vez mais envolvidos nos últimos anos e o Brasil se destaca, comprometendo-se a reduzir a emissão de gases decorrentes da queima de combustíveis poluentes.

Diante desse desafio, em consequência dos aumentos que se seguiram no volume de reservas provadas de gás natural (GN), o governo brasileiro passou a estabelecer e reforçar um conjunto de políticas de incentivo ao aumento do consumo de gás natural no país. A viabilidade econômica da substituição do petróleo por gás natural e a conscientização crescente da sociedade com respeito à utilização responsável dos recursos naturais e de fontes energéticas mais limpas concorreram para uma reação positiva do mercado, provocando um rápido aumento no consumo de gás natural e a preocupação com o atendimento à demanda de gás no curto prazo.

2.1. MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL

A indústria do gás natural no mundo tem apresentado índices significativos de crescimento e reforça a cada dia, sua posição de ser uma importante alternativa energética. Essa tendência é bastante provável, uma vez que as reservas mundiais provadas de gás natural são próximas às do petróleo. Apesar de o petróleo ser ainda o principal componente da oferta interna de energia mundial, o gás natural vem adquirindo posição estratégica no mundo, com participação de 21%. De acordo com a previsão do *Energy Information Administration* (EIA, 2006), o gás natural tende a ultrapassar o carvão, até o final da próxima década. (VAZ, MARTINS *et al.*, 2011).

Essa tendência de crescimento segundo Vaz (2011), está baseada em aspectos ambientais, tecnológicos e de preço do gás. O componente ambiental tornou-se prioridade no âmbito mundial a partir de 1997, quando foi assinado um acordo internacional por 59 países, o chamado Protocolo de Quioto. Trata-se de um acordo internacional, patrocinado pela Organização das Nações Unidas (ONU), que está associado à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança de Clima, ocorrida no Rio de Janeiro, na ocasião da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (RIO-92). O objetivo principal é prevenir as interferências antropogênicas perigosas sobre o sistema climático terrestre. Segundo tal acordo, foram estabelecidas metas de redução das emissões de gases de efeito

estufa (GEE), de forma que estas se tornem 5,2% inferiores em relação aos níveis de emissão de 1990, no período entre 2008 e 2012.

O gás natural é cada vez mais visado no mercado energético brasileiro e mundial, não só pelo seu poder energético como também pelo foco ambiental do momento. Atualmente, o gás natural é a terceira maior fonte energética primária no mundo, perdendo apenas para o óleo e o carvão, além de ser a alternativa energética mais limpa dentre os combustíveis fósseis utilizados e proporcionar maior durabilidade aos equipamentos dos processos que o utilizam, reduzindo assim os custos e os impactos ambientais, pois ele emite baixíssima quantidade de óxidos de enxofre (SO_x) e de fuligem (CARVALHO, 2005; AMARAL, 2009; PETROBRAS, 2011).

O aumento do consumo de gás natural (GN) nas últimas décadas até hoje, faz com que esta fonte de energia torne-se uma das principais *commodities* da matriz energética mundial. Dentro deste contexto, as indústrias estão voltando sua atenção para o desenvolvimento de novas tecnologias, formas de aproveitamento e armazenamento do gás natural, que representam hoje um grande desafio para o crescimento do setor e globalização do sistema (BP, 2009).

O GN é uma mistura de hidrocarbonetos que permanece em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros. É composto basicamente de metano, etano e propano em menores proporções, além de gases inorgânicos (ácido sulfídrico, dióxido de carbono, nitrogênio, etc...). O GN é incolor e inodoro, quando queimado apresenta uma chama quase imperceptível, razão pela qual é obrigatória a adição de um odorante, que não altera suas condições de uso, pois permite perceber com maior facilidade algum eventual vazamento (PETROBRAS, 2010).

2.2. PRODUÇÃO DO GÁS NATURAL

A fase de produção se inicia quando o concessionário declara uma descoberta como comercial e inclui também as atividades de desenvolvimento. Estas atividades se destinam a instalar equipamentos e sistemas que tornam possível a produção de um campo de petróleo ou gás natural. A data da declaração de comercialidade de uma descoberta marca o início do prazo para que o concessionário entregue o Plano de Desenvolvimento (PD), documento que descreve, entre outras coisas, o modelo geológico da área do campo e as bases de projeto das instalações a serem implantadas, prevê a curva de produção de fluidos, fixa diretrizes de segurança e meio ambiente para a implantação, a operação e a desativação do sistema de

produção e escoamento e apresenta também os aspectos econômicos do projeto. A Agência pode solicitar modificações do Plano de Desenvolvimento antes de aprová-lo e, tendo-o aprovado, ele passará a ser de cumprimento obrigatório pelo Concessionário (ANP, 2013).

O Processamento de Gás Natural é realizado através de uma instalação industrial denominada Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), cujo objetivo é separar as frações pesadas ou ricas (propano e mais pesados) existentes no gás natural úmido, gerando o chamado gás natural seco ou pobre (metano e etano) e uma corrente de Líquido de Gás Natural (LGN). O LGN é composto pelas frações mais pesadas que o propano: o gás liquefeito de petróleo (GLP), popularmente conhecido como gás de cozinha, e a gasolina natural. Eventualmente, pode-se produzir uma corrente de LGN composta de frações mais pesadas que o etano, de onde será possível separar frações líquidas de etano, de GLP e de gasolina natural. Nesse caso, recupera-se, também, uma fração de gás natural pobre predominante em metano. Essa UPGN recebe o nome de Unidade de Recuperação de Líquidos (URL), (ANP, 2010).

Os principais tipos de processos aplicáveis a uma UPGN são os seguintes:

- Refrigeração simples
- Absorção refrigerada
- Expansão Joule-Thompson
- Turboexpansão

De maneira simplificada, pode-se dizer que estes processos realizam as separações mencionadas em etapas que podem incluir tratamento (para eliminação de teores remanescentes de umidade), compressão, absorção e resfriamento, dependendo do tipo a ser empregado. Os hidrocarbonetos recuperados podem ser estabilizados e separados por fracionamento, para obtenção dos produtos desejados, na própria UPGN ou em outras unidades específicas, tais como as Unidades de Fracionamento de Líquidos (UFL) e de Processamento de Condensado de Gás Natural (UPCGN), (ANP, 2010).

A remoção da acidez (basicamente CO_2 e H_2S) a partir de correntes de gás ácido é uma operação-chave no processamento de gás natural. Os processos à base de alcanolaminas (monoetanolamina - MEA, dietanolamina - DEA, di-isopropanolamina - DIPA e n-metildietanolamina - MDEA) são os mais importantes no contexto industrial. Enquanto MEA e DEA são amplamente utilizados hoje para retirar o CO_2 do gás ácido total e remoção de H_2S de correntes de gás natural e de gás industrial azedo, MDEA aquosa é usado muitas vezes para a remoção seletiva de H_2S de correntes gasosas contendo CO_2 e H_2S . Ao longo das últimas duas décadas, a tecnologia que usa amina aquosa como solvente tem evoluído a partir

de processos de remoção total de gás ácido. (MANDAL, 2005; HUTTENHUIS, 2007).

Horikawa *et al.* (2004) apresentou um estudo sobre a purificação de um biogás através da remoção de seu conteúdo de H_2S . Foi removido por meio de absorção química de uma solução quelante de ferro catalisada pelo Fe/EDTA, que converte o H_2S em enxofre elementar (S). As vantagens apontadas pelos autores são a possibilidade de recuperação de enxofre elementar e a regeneração da solução de sal de ferro tamponada, promovida pela simples aeração do sistema. Na mesma categoria de processos de quelação - oxidativa, Wang (2003) estudou a reação química com o fosfomolibdato de sódio, que envolve a oxidação de íons sulfureto a enxofre elementar e a redução de íons de molibdênio.

2.3. ABSORÇÃO

Segundo Seader & Henley (2006), a absorção em processos de tratamento de gases envolve a transferência de uma substância do estado gasoso para a fase líquida através da fronteira de fases. O material absorvido pode dissolver fisicamente no líquido ou reagir quimicamente com o solvente. Dessorção ou *stripping* representa um caso especial da mesma operação em que a substância se move da fase líquida para a fase gasosa.

A absorção de gases ácidos baseia-se em uma operação padrão, cujos equipamentos utilizados são variações de algum tipo de torre, coluna ou vaso de mistura – como colunas de recheio, de *spray*, de borbulhamento ou contadores centrífugos –, nos quais a corrente gasosa, normalmente em contracorrente, é posta em contato com a solução absorvedora (SOUZA, 2007).

Segundo Kohl e Nielsen (1997), absorção, tal como aplicado a processos de purificação de gás, pode ser dividida nas seguintes classificações gerais, com base na natureza da interação entre absorvente e absorvedor:

1. Solução Física. Neste tipo de processo, o componente a ser absorvido é mais solúvel no líquido absorvente do que outros componentes da corrente de gás, mas não reage quimicamente com o absorvente. A concentração de equilíbrio do absorvato na fase líquida é fortemente dependente da pressão parcial na fase gasosa. Um exemplo é a absorção de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono em dimetil éter ou polietileno glicol.

2. Reação reversível (interação quasi-química ou específica). Este tipo de absorção envolve uma reação química entre o componente gasoso a ser absorvido e o componente da fase líquida para formar um produto da reação através de uma ligação fraca. Um exemplo é a absorção de dióxido de carbono na solução de monoetanolamina. A análise deste tipo de sistema é complicada pela forma não linear da curva de equilíbrio e o efeito da velocidade de

reação sobre o coeficiente de absorção.

3. Reação irreversível. Neste tipo de absorção o componente a ser absorvido reage com o componente da fase líquida para formar produtos de reação que não podem ser facilmente decompostos para liberar o soluto. Um exemplo é a absorção de sulfeto de hidrogênio em solução de quelato de ferro para formar uma suspensão de partículas de enxofre elementar.

A Absorção reativa é um processo de separação no qual a absorção de espécies gasosas e uma reação química ocorrem em simultâneo na coluna de absorção. Na absorção reativa de CO₂ utilizando aminas, as reações químicas ocorrem na fase líquida e resultam numa capacidade de absorção melhorada. Portanto, em comparação com a absorção física, a absorção reativa não requer a utilização de uma pressão elevada ou uma alta solubilidade dos componentes absorvidos (KENIG e GORAK, 2005).

Segundo Kohl e Nielsen (1997), as principais impurezas da fase gasosa que devem ser removidas por processos de purificação de gás estão listadas a seguir:

- Sulfeto de Hidrogênio
- Dióxido de Carbono
- Vapor de água
- Dióxido de Enxofre
- Óxido de Nitrogênio
- Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs)
- Compostos Clorados Voláteis (HCl, Cl₂)
- Compostos Fluorados Voláteis (HF, SiF₄)
- Compostos básicos de Nitrogênio
- Monóxido de Carbono
- Sulfeto de Carbonila
- Dissulfeto de Carbono
- Compostos Orgânicos de Enxofre
- Cianeto de Hidrogênio

Os mesmos autores relatam ainda que selecionar o processo ótimo para a remoção de qualquer uma ou a combinação das impurezas enumeradas não é fácil. Em muitos casos, a purificação de gás desejada pode ser realizada por vários processos diferentes. Determinar o que é melhor para um dado conjunto de condições, em última análise requer uma avaliação de custo e desempenho detalhado. No entanto, um exame preliminar pode ser feito para as impurezas mais comumente encontradas usando algumas diretrizes gerais.

Processos de remoção do sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono podem ser agrupados em sete tipos, como mostrado na Tabela 1, o que sugere também as áreas preferidas de aplicação para cada tipo de processo. A absorção em solução alcalina (por exemplo, dietanolamina aquosa) e a absorção física num solvente (por exemplo, polietileno glicoldimetil éter) são técnicas apropriadas para o processo de tratamento de correntes de gás de alto-volume contendo sulfeto de hidrogênio e/ou dióxido de carbono. No entanto, os processos de absorção física não são economicamente competitivos quando a pressão do gás de ácido parcial é baixa, porque a capacidade de solventes físicos é uma forte função da pressão parcial.

De acordo com Christensen e Stupin (1978), a absorção física é geralmente favorecida a pressões parciais do gás ácido acima de 200 psia, enquanto que a absorção em uma solução alcalina é favorecida ainda que sob pressões parciais baixas. Tennyson e Schaaf (1977) colocam a linha de fronteira entre solventes físicos e químicos, a uma pressão parcial um pouco mais baixa (60 - 100 psia), acima da qual os solventes físicos são favorecidos. Eles também proporcionam orientações mais pormenorizadas no que se refere ao tipo preferido de uma solução alcalina e o efeito de diferentes condições de remoção de gás ácido. (KOHL e NIELSEN, 1997).

Tabela 1 - Diretrizes para seleção dos processos de remoção de H₂S e CO₂

Tipos de Processos	Gases Ácidos		Tamanho da Planta	Pressão Parcial	Capacidade Sulfúrica
	H ₂ S	CO ₂			
Absorção em Solução Alcalina	A	A	H	L	H
Absorção Física	A	A	H	H	H
Absorção/Oxidação	A	-	H	L	L
Adsorção seca/reação	A	-	L	L	L
Membrana Permeável	A	A	L	H	L
Adsorção	A	A	L	L	L
Metanação	-	A	L	L	-

Notas: A - Aplicabilidade, H – Alto, L – Baixo; linha divisória entre alta e baixa é de aproximadamente 20 MMscfd para o tamanho da planta, 100 psia para a pressão parcial, e 10 ton/dia de capacidade sulfúrica.

Fonte: GAS PURIFICATION, 1977.

Nota: MMscfd significa milhões de pés cúbicos padrões por dia.

O processo de remoção da acidez do gás natural por absorção com reação química,

pelo método da lavagem alcalina, foi o motivador deste trabalho de cunho teórico-computacional, que visa à modelagem matemática do mesmo.

2.4. DESSULFURIZAÇÃO POR ABSORÇÃO REATIVA COM BASE FORTE

O processo de dessulfurização do gás natural por lavagem alcalina consiste no tratamento de uma corrente do gás com uma solução de uma base (tal como hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio, etc.). A solução pode ser colocada em contato com a corrente de gás de diversas formas, destacando-se (SIEBERT & CAREY, 2004):

- Borbulhamento do gás ácido na solução alcalina – o equipamento onde esta operação é realizada recebe o nome de coluna de borbulhamento (“*bubble column*”). O contato gás-líquido é mais efetivo quando as bolhas são finas;
- Atomização da solução em meio à corrente de gás – é o caso típico dos lavadores tipo venturi, nos quais a corrente líquida é dispersa no gás numa zona de alta turbulência, ocasionando o contato íntimo das fases;
- Absorção em torre de recheio – operação unitária na qual o líquido absorvedor escoar em fluxo descendente molhando as peças de recheio, em contracorrente com o gás. Na interface gás-líquido, sobre as peças de recheio, ocorre a reação química responsável pela absorção;
- Absorção em colunas de pratos – operação semelhante à anteriormente descrita, exceto quanto ao fato do contato gás-líquido ocorrer durante o borbulhamento nas bandejas.

No trabalho desenvolvido por Lima Sobrinho (2008), um equipamento do tipo “coluna de borbulhamento” foi idealizado e montado com a finalidade principal de estudar a remoção de gás sulfídrico do gás natural in natura, oriundo de poços isolados, cuja localização inviabiliza o transporte do gás para uma unidade de dessulfurização via gasoduto. O Sistema de dessulfurização do gás natural foi projetado para operar em regime de semi-batelada. Dessa forma, a coluna era alimentada previamente com a solução absorvedora, recebendo em seguida o gás natural que era borbulhado na base da coluna através de um difusor de vidro sinterizado.

A Figura 1 mostra detalhadamente o protótipo da coluna de absorção com a descrição de todos seus componentes, utilizada por Lima Sobrinho (2008) e que será também considerada no presente estudo.

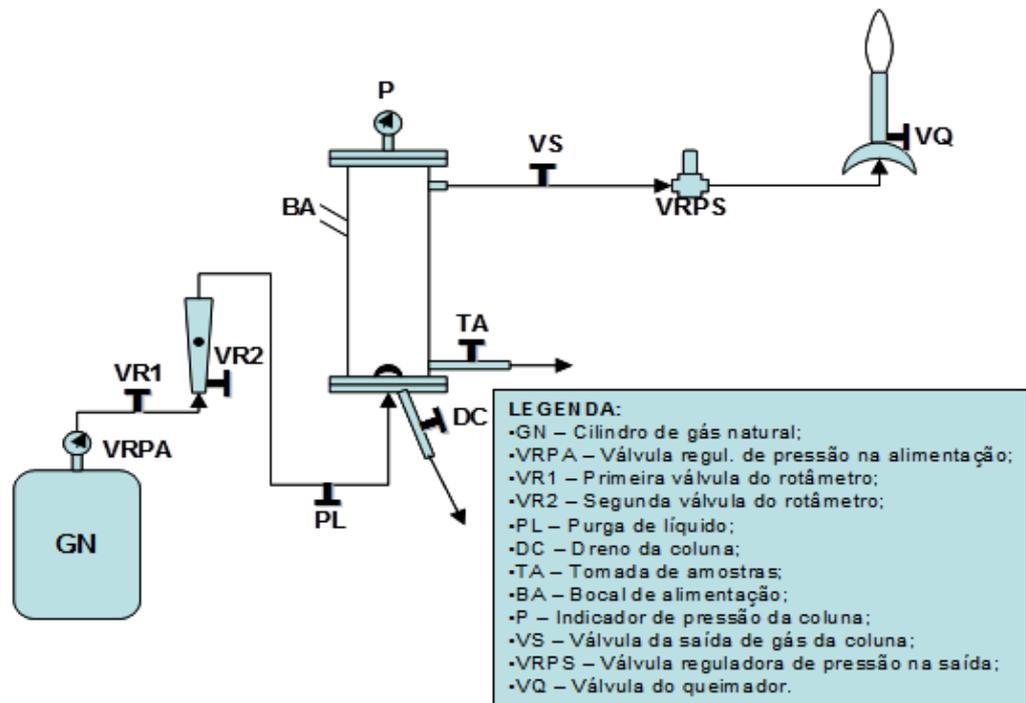


Figura 1 - Esquema da aparelhagem experimental

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008

As características principais do sistema estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características do sistema

ITEM	CARACTERÍSTICAS
Corpo da coluna	Construído em PVC rígido; Diâmetro = 3 ½ in; Altura = 100 cm; Conexões do topo e do fundo rosqueadas; Difusor de vidro sinterizado na base ($\phi = 45\mu\text{m}$).
Manômetro	Tipo Bourbon; Faixa de pressões: 0 a 5 kgf/cm ² ; Construído em latão e aço inox.
Cilindro de gás	Especificação: Reservatório de aço carbono para GNV
Rotâmetro	Marca White Martins, flutuador tipo esfera, corpo em policarbonato, capacidade: até 14 L/min
Válvulas de controle	Tipos: agulha e esfera; Materiais: latão/aço inox
Queimador	Tipo: bico de Bunsen
Dutos	Zona à jusante da coluna: mangueira comum de polietileno; Zona à jusante da coluna: mangueira de polietileno trançada.

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

Um volume pré-determinado da solução líquida absorvente era adicionado previamente à coluna (Figura 2). Em seguida, fazia-se passar o gás natural (de composição conhecida) de forma ascendente. A operação em relação ao gás (fase dispersa) era contínua e, em relação ao meio líquido, (fase contínua), o processo ocorria em batelada. As frações ácidas (basicamente CO_2 e H_2S) eram absorvidas no líquido, onde ocorriam reações químicas do tipo ácido-base.



Figura 2 – Reator de dessulfurização
Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

O acompanhamento do processo de dessulfurização do gás natural exigiu a análise de alguns parâmetros, a saber: concentração de sulfeto na solução absorvedora, pH da solução absorvedora e concentração de sulfeto de hidrogênio no gás que saía da coluna.

A concentração de sulfeto, S^{2-} , foi medida em alíquotas da solução absorvedora retiradas da coluna em intervalos regulares de tempo, segundo o método 4500 S^{2-}F (CLESCERI *et al.*, 1998). O pH da solução absorvedora também foi medido em alíquotas da solução retiradas da coluna em intervalos regulares de tempo, segundo o método 4500 H^+ (CLESCERI *et al.*, 1998). Já a concentração de sulfeto de hidrogênio no gás efluente da coluna foi medida utilizando-se o medidor *Gas Alert Micro (GAMIC 3H)* da *BW Technologies* (Figura 3).



Figura 3 – Esquema de Unidade de dessulfurização (a); Unidade de dessulfurização (b)

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

Lima Sobrinho (2008) realizou testes de absorção utilizando gás natural real, contemplando concentrações de H_2S aproximadamente na faixa de 860 a 1500 ppmv, concentrações de CO_2 da ordem de 16 % (em volume) e vazões na faixa de 2 a 6 L/min. Além disso, a pressão foi mantida em 1 bar (manométrica) e o volume da solução absorvedora foi fixado em 2 L, correspondentes a uma profundidade de 33,2 cm como pode ser visto no planejamento da Tabela 3.

Tabela 3- Absorção de CO₂ e H₂S em solução de NaOH

TESTE	Q (L/min)	P (kgf/cm ²)	V _{sol} (L)	C _{NaOH} (mol/L)	C _{H₂Sin} (ppmv)	PARÂMETROS MEDIDOS
1	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1120,0	Concentração de sulfeto na solução em função do tempo
2	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1120,0	Concentração de sulfeto na solução em função do tempo
3	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1120,0	Concentração de sulfeto na solução em função do tempo
4	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	855,7	Concentração de H ₂ S no gás efluente em função do tempo
5	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	855,7	pH da solução absorvedora em função do tempo
6	3,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	855,7	pH da solução absorvedora em função do tempo
7	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1491,0	pH da solução absorvedora em função do tempo; Concentração de H ₂ S no gás efluente em função do tempo
8	4,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1491,0	pH da solução absorvedora em função do tempo; Concentração de H ₂ S no gás efluente em função do tempo
9	2,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1491,0	Concentração de H ₂ S no gás efluente em função da profundidade do líquido
10	4,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1491,0	Concentração de H ₂ S no gás efluente em função da profundidade do líquido
11	6,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1491,0	Concentração de H ₂ S no gás efluente em função da profundidade do líquido
12	3,0	1,0 ± 0,1	2,0	1,0	1491,0	pH da solução absorvedora em função do tempo; Concentração de H ₂ S no gás efluente em função do tempo

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

Os resultados obtidos foram representados em função da saturação da solução absorvedora, utilizando como único parâmetro de controle a variação de pH do sistema, como se pode observar nos gráficos abaixo:

Os experimentos 7 e 8, representados nas Figuras 4 a 7 monitoraram simultaneamente o pH da solução absorvedora e a concentração de H₂S no gás efluente da coluna.

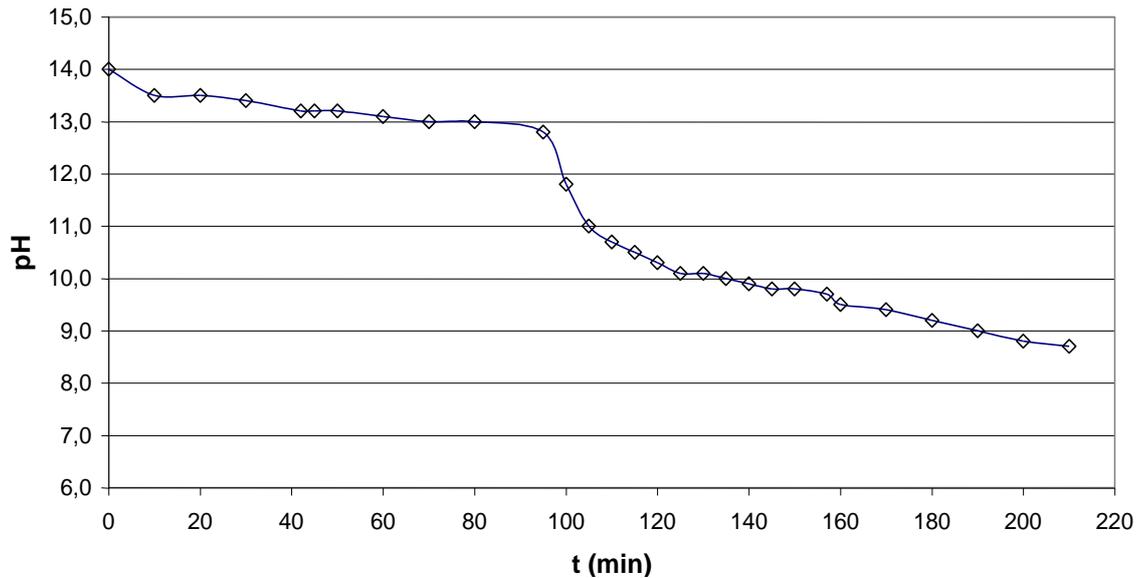


Figura 4 - Absorção de CO₂ e H₂S em solução de NaOH– Teste 7

Dados: $Q_{ar} = 2 \text{ L / min}$; $V = 2 \text{ L}$; $x_{CO_2} = 15,82 \text{ mol\%}$; $X_{H_2S} = 1491 \text{ ppmv}$; $C_{NaOH} = 1 \text{ mol / L}$

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

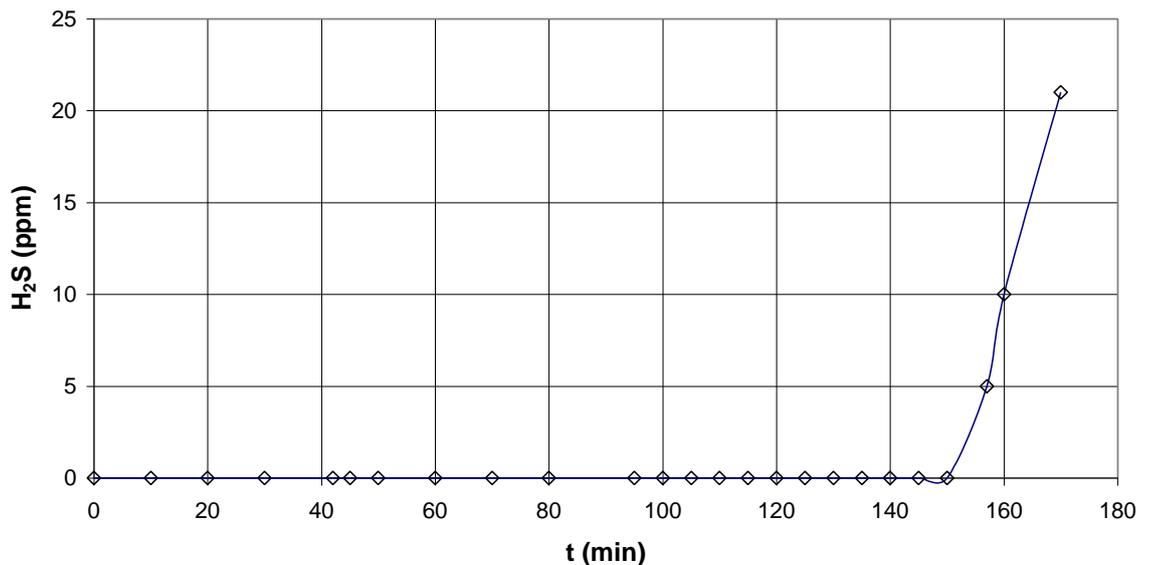


Figura 5 – Concentração de H₂S no gás efluente – Teste 7

Dados: $Q_{ar} = 2 \text{ L / min}$; $V = 2 \text{ L}$; $x_{CO_2} = 15,82 \text{ mol\%}$; $X_{H_2S} = 1491 \text{ ppmv}$; $C_{NaOH} = 1 \text{ mol / L}$

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

Foi verificado com muita propriedade que somente após 150 minutos de operação foi detectada a presença de H_2S no gás efluente da coluna, ou seja, até 150 minutos de operação, a eficiência de absorção do H_2S foi de aproximadamente 100%, resguardando-se o limite de detecção do instrumento que é de 1 ppm. Comparando-se as Figuras 4 com 5, observou-se que a exaustão da solução absorvedora com relação ao H_2S ocorreu quando o pH atingiu 9,8. A partir deste limiar a concentração do contaminante no gás sobe abruptamente, demonstrando que é inviável operar o sistema além deste limite.

As Figuras 6 e 7 mostram as curvas do experimento 8, o qual foi realizado com vazão de gás igual ao dobro do experimento 7.

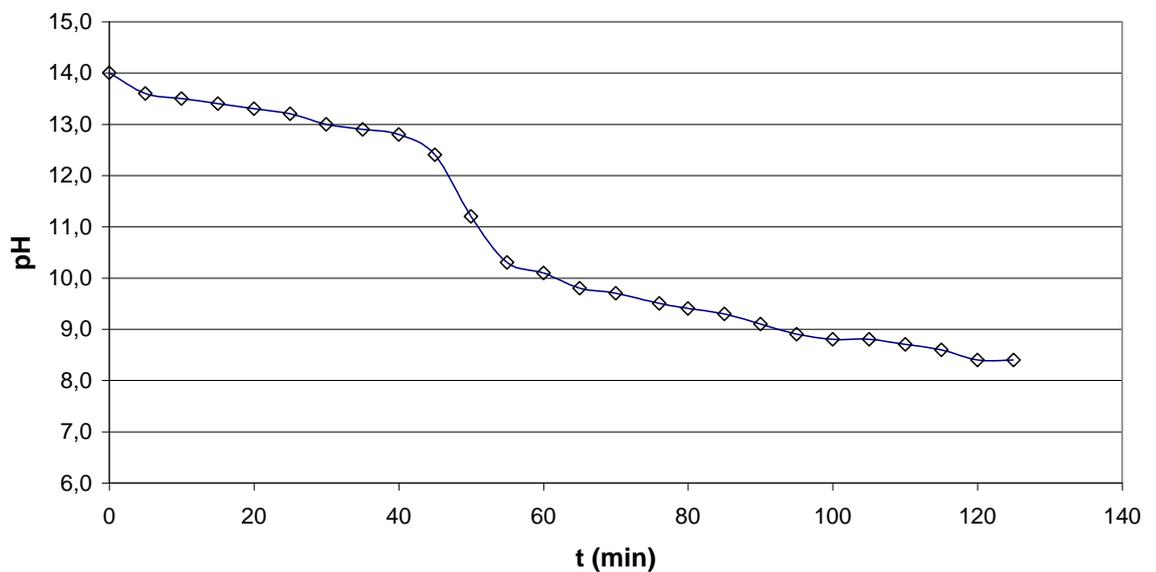


Figura 6 - Concentração de H_2S no gás efluente – Teste 8

Dados: $Q_{\text{ar}} = 4 \text{ L / min}$; $V = 2 \text{ L}$; $x_{\text{CO}_2} = 15,82 \text{ mol\%}$; $X_{\text{H}_2\text{S}} = 1491 \text{ ppmv}$; $C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mol / L}$

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

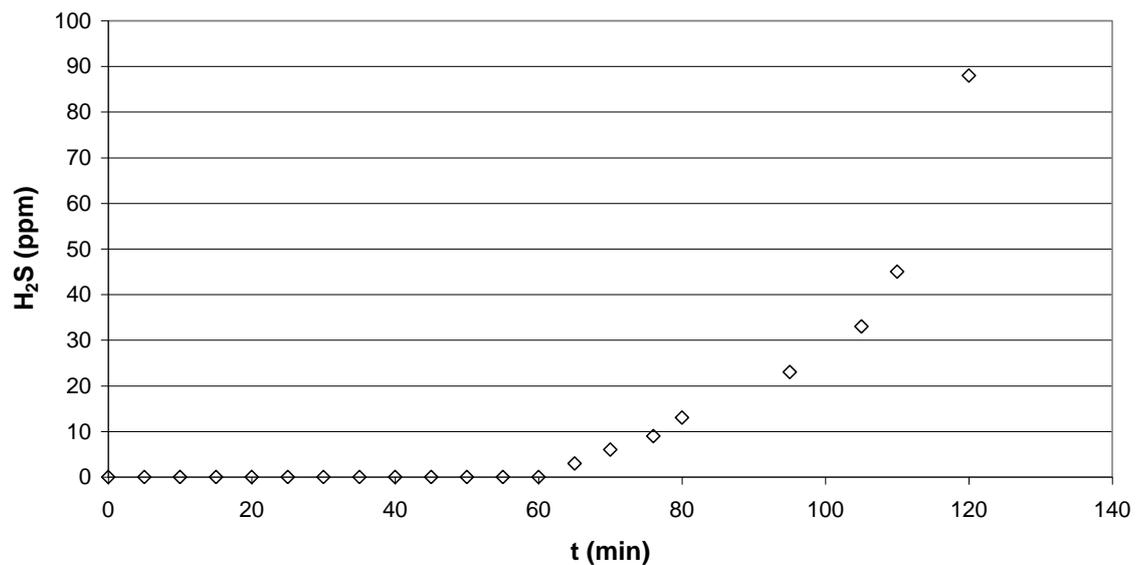


Figura 7 - Concentração de H₂S no gás efluente – Teste 8

Dados: $Q_{ar} = 4 \text{ L / min}$; $V = 2 \text{ L}$; $x_{CO_2} = 15,82 \text{ mol\%}$; $X_{H_2S} = 1491 \text{ ppmv}$; $C_{NaOH} = 1 \text{ mol / L}$

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

Segundo Lima Sobrinho (2008) destaca-se a possibilidade de se utilizar apenas o pH como parâmetro de controle do processo, com o qual foi constatado que, quando o pH torna-se inferior a 10,0, a capacidade absorvedora da solução dá sinais de exaustão. Com esse pH o meio ainda está significativamente alcalino, porém, devido à proximidade do equilíbrio químico, a força motriz da reação de absorção torna-se insuficiente para garantir uma eficiência próxima dos 100%.

A medição do teor de H₂S do gás efluente da coluna também se demonstrou viável para se monitorar a saturação da solução absorvedora. Quando a concentração do contaminante no gás atinge valores iguais ou superiores a 1 ppm, o instrumento era capaz de detectá-lo.

Como era esperado, a reação de absorção é bastante rápida. Um tempo de contato gás-líquido da ordem de 5 segundos já é suficiente para a reação se completar e garantir eficiências próximas a 100%.

2.4.1. Principais Reações Químicas Envolvidas

Kohl e Nielsen (1997) afirmam que quando o sulfeto de hidrogênio é absorvido numa solução alcalina, que pode reagir diretamente com os íons hidroxila por uma reação de transferência de prótons:



esta reação é extremamente rápida e pode ser considerada instantânea em comparação com os fenômenos de difusão (SAVAGE *et al.*, 1980).

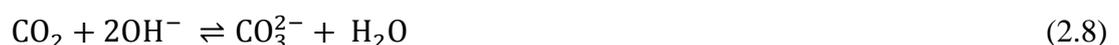
Uma vez que o sulfeto de hidrogênio é absorvido mais rapidamente do que o dióxido de carbono por soluções alcalinas aquosas, a seletividade parcial pode ser atingida quando os dois gases estão presentes. Os dados de Gamer *et al.* (1958) indicam que a seletividade é favorecida por tempos de contato gás-líquido curtos e baixas temperaturas. As aplicações comerciais da absorção seletiva baseadas em contato de curto tempo de residência são descritas por Hohlfield (1979) e Kent e Abid (1985).

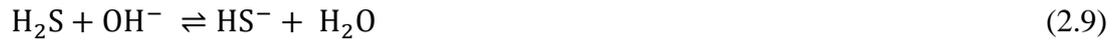
Segundo Astarita (1965), quando o CO₂ e o H₂S são absorvidos numa solução de hidróxido, as seguintes reações devem ser consideradas (25°C):



Tal autor ainda considera que as reações (2.5) e (2.7) podem ser desprezadas, pois, no equilíbrio, são deslocadas para a esquerda e, à medida que o processo evolui, as reações (2.3), (2.4), (2.5), e (2.6) podem ser consideradas, independentemente das concentrações dos reagentes, como instantâneas, quando comparadas com as velocidades do processo de difusão. A Reação (2.2) é rápida, mas pode ser considerada instantânea só se a concentração de OH⁻ for maior que 10 mol/L. Em um tal nível de concentração de OH⁻, o equilíbrio da reação (2.4) está bastante deslocado para a direita, de modo que a reação (2.2) é imediatamente seguida pela reação (2.4). Em baixas concentrações de OH⁻, tais como podem ser encontrados quando os íons HCO₃⁻ e CO₃²⁻ coexistem, a taxa de reação (2.2) é tão baixa que pode ser desprezada.

Em termos gerais, pode-se concluir que o processo de absorção simultânea de H₂S e CO₂ em solução de hidróxido é acompanhada por uma ou mais das seguintes reações instantâneas e irreversíveis:





Portanto, nenhum dos pares de reagentes envolvidos nas reações acima podem coexistir em concentrações apreciáveis em qualquer ponto do líquido.

2.4.2. Transferência de Massa em Sistemas Gás-Líquido - Modelo de Dois Filmes

De acordo com Missen *et al.* (1999), o modelo cinético da reação, bem como a transferência de massa gás-líquido é representado pela estequiometria da Equação 2.12.



sendo que A representa o componente gasoso e B, o líquido absorvente puro ou em solução.

Missen *et al.* (1999) afirmam ainda que o transporte da espécie gasosa A em grandes quantidades de um volume de líquido, em que ele tem uma solubilidade mensurável é devido a uma diferença de potencial químico de uma das duas fases (mais elevados na fase gasosa). A diferença pode manifestar-se por uma diferença na concentração de A nas duas fases. Em qualquer ponto do sistema no qual as fases gás e líquido estão em contato, existe uma interface entre as fases. O modelo de dois filmes (Whitman, 1923; Lewis e Whitman, 1924) postula a existência de uma película de gás estagnado em um lado da interface e uma película de líquido estagnado, por outro, tal como ilustrado na Figura 8. A concentração de A na fase de gás é representada pela pressão parcial, p_A , e na fase líquida, por c_A . O índice i indica a condição na interface e δ_g e δ_l , são as espessuras dos filmes de gás e líquido, respectivamente. A interface é real, mas os dois filmes são imaginários, e estão representados pelas linhas tracejadas na Figura 8, portanto, δ_g e δ_l , são desconhecidas.

No modelo de dois filmes, as seguintes suposições são feitas:

1. É um modelo de estado estacionário;
2. O transporte de um gás através da película estagnada ocorre por difusão molecular e é caracterizado pela difusividade molecular, D_{Ag} .

$$N_A = D_{Ag}(p_A - p_{Ai})/RT\delta_g \quad (2.13)$$

ou

$$N_A = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) \quad (2.14)$$

onde N_A é o fluxo molar de A, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, e k_{Ag} é o coeficiente de transferência de massa no filme de gás definido pela equação,

$$k_{Ag} = \frac{D_{Ag}}{RT\delta_g} \quad (2.15)$$

3. Do mesmo modo, o transporte de um líquido através da película é por difusão molecular, caracterizado por D_{Al} , e o fluxo é

$$N_A = \frac{D_{Al}(c_{Ai} - c_A)}{\delta_l} \quad (2.16)$$

ou

$$N_A = k_{Al}(c_{Ai} - c_A) \quad (2.17)$$

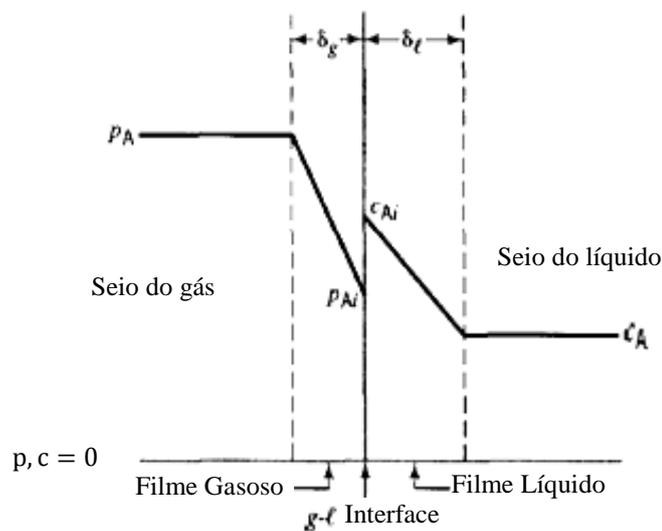


Figura 8 - Modelo de dois filmes para transferência de massa de A da fase gás para a fase líquida (sem reação).

Fonte: Adaptado de MISSEN *et al.*, 1999.

sendo o coeficiente de transferência de massa no filme líquido definido por:

$$k_{Al} = \frac{D_{Al}}{\delta_l} \quad (2.18)$$

4. Há equilíbrio na interface, que é outra maneira de supor que não há resistência à transferência de massa na interface. A relação de equilíbrio pode ser expressa por meio da lei de Henry:

$$p_{Ai} = H_A c_{Ai} \quad (2.19)$$

onde H_A é constante da lei de Henry para a espécie A.

A taxa de transferência de massa de A pode também ser caracterizada em termos de coeficientes de transferência de massa global K_{Ag} e K_{Al} , conforme segue:

$$N_A = K_{Ag}(p_A - p_A^*) \quad (2.20)$$

ou

$$N_A = K_{Al}(c_A^* - c_A) \quad (2.21)$$

em que p_A^* é a pressão parcial de A (fictícia) em equilíbrio com a fase líquida de concentração c_A :

$$p_A^* = H_A c_A \quad (2.22)$$

e c_A^* é a concentração de A na fase líquida, em equilíbrio com a fase gasosa, e de pressão parcial p_A , expressa por:

$$p_A = H_A c_A^* \quad (2.23)$$

K_{Ag} e K_{Al} podem estar relacionadas com k_{Ag} e k_{Al} , segundo as Eqs. 2.24 e 2.25.

$$\frac{1}{K_{Ag}} = \frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}} \quad (2.24)$$

e

$$\frac{1}{K_{Al}} = \frac{1}{H_A k_{Ag}} + \frac{1}{k_{Al}} \quad (2.25)$$

2.4.3. Regime Cinético para o Modelo de Dois Filmes

Com base nas Equações do modelo, Missen *et al.* (1999) afirmam que as expressões da taxa desenvolvidas para sistemas gás-líquido, representada pela reação (2.12), são todas baseadas no modelo de dois filmes. Uma vez que em fase líquida o reagente B é considerado não-volátil, para que ocorra a reação, a fase gasosa reagente A deve entrar na fase líquida por transferência de massa (ver Figura 8). A reação entre A e B, em seguida, ocorre em algum "local" no interior da fase líquida. Em um dado ponto, tal como representado na Figura 8, existem duas localizações possíveis: a película de líquido e o seio líquido. Se a taxa de transferência de massa de A é relativamente rápida, em comparação com a taxa de reação, então A alcança o seio líquido antes de reagir com B. Por outro lado, para uma velocidade de reação relativamente rápida ("instantânea" no extremo), A reage com B na película líquida antes de atingir o seio líquido. Uma vez que a situação intermediária também é possível, pode-se inicialmente classificar a cinética em três regimes:

- (1) Reação apenas no seio da fase líquida ("bulk") líquido;
- (2) Reação apenas no filme líquido;
- (3) Reação em ambos (filme líquido e seio líquido).

O trabalho em questão admite que a reação é instantânea e ocorre apenas no filme líquido, então, segundo o autor, se a velocidade de reação entre A e B é tão alta, de modo a resultar em reação instantânea, então A e B não podem coexistir em qualquer lugar na fase líquida. A reação ocorre em algum ponto do filme líquido, cuja localização é determinada pelas concentrações relativas e as difusividades de A e B. Isto é mostrado como um "plano" de reação na Figura 9. Neste ponto, c_A e c_B tornam-se zero. Todo o processo é controlado pela transferência de massa, com A difundindo para o plano de reação a partir da fase gás, primeiro através da película de gás e, em seguida, através da porção da película de líquido de espessura δ , e B difundindo a partir da fase líquida através da porção remanescente da película de líquido de espessura $\delta_1 - \delta$.

Os três passos de difusão podem ser tratados como processos em série, com os fluxos ou taxas dados respectivamente por:

$$N_A = k_{Ag}(p_A - p_{Ai}) \quad (2.26)$$

$$N_A = \frac{D_{Al}}{\delta}(c_{Ai} - 0) = \frac{\delta_1}{\delta} k_{Al} c_{Ai} \quad (2.27)$$

$$N_B = \frac{D_{Bl}}{\delta_l - \delta} (c_B - 0) = \frac{\delta_l}{\delta_l - \delta} k_{Bl} c_B \quad (2.28)$$

As taxas de N_A e N_B são relacionadas através da estequiometria segundo a Eq. 2.29.

$$N_B = bN_A \quad (2.29)$$

e as concentrações de p_{Ai} e c_{Ai} estão relacionadas pela lei de Henry:

$$p_{Ai} = H_A c_{Ai} \quad (2.30)$$

Por fim, as difusividades na fase líquida e os coeficientes de transferência de massa estão assim relacionados:

$$\frac{k_{Al}}{k_{Bl}} = \frac{D_{Al}}{D_{Bl}} \quad (2.31)$$

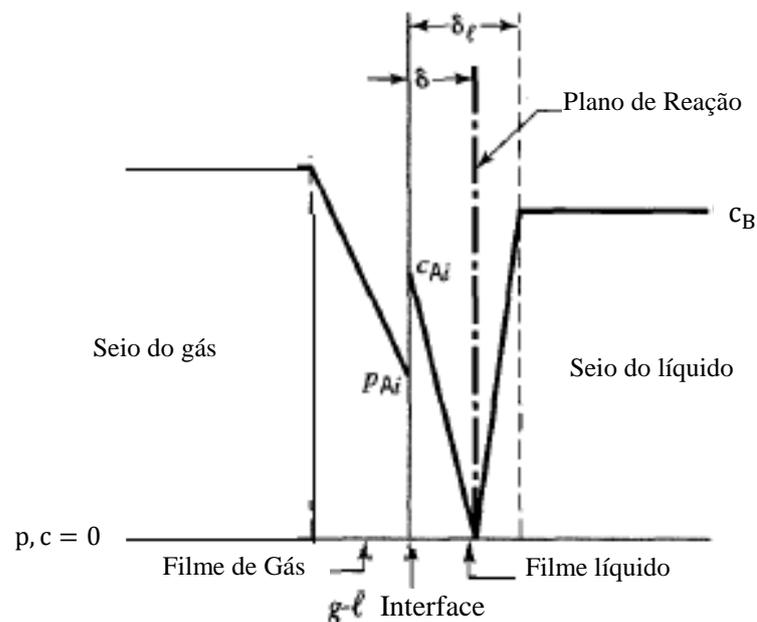


Figura 9 - Modelo de dois filmes para reação instantânea $A_{(g)} + bB_{(l)} \rightarrow \text{produtos}$ (B não volátil)
Fonte: Adaptado de MISSEN *et al.*, 1999.

Resolvendo-se as Equações acima para N_A , para resultar na taxa de velocidade, em termos de $(-r_A) \equiv N_A$, obtém-se (MISSEN *et al.*, 1999):

$$N_A = (-r_A) = \frac{p_A + \frac{D_{Bl} H_A}{D_{Al} b} c_B}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}}} \quad (2.32)$$

que pode ser escrita também nas formas abaixo:

$$(-r_A) = K_{Ag} \left(p_A + \frac{D_{Bl}H_A}{D_{Al}b} c_B \right) \quad (2.33)$$

$$(-r_A) = K_{Al} \left(\frac{p_A}{H_A} + \frac{D_{Bl}}{D_{Al}b} c_B \right) \quad (2.34)$$

Para reações ocorrendo apenas no filme de líquido, quer instantânea ou rapidamente, a taxa de velocidade pode ser colocada de forma alternativa, por meio de um fator que mede a melhoria do índice em relação à taxa de absorção física de A no líquido, sem reação. Desse modo, esse tipo de reação caracterizado por $c_A \rightarrow 0$ em algum lugar no filme de líquido, o fator de enriquecimento E é definido por:

$$E = \frac{\text{taxa de reação ou fluxo de A}}{\text{máxima taxa de transferência de massa de A através do filme líquido}}$$

$$E = \frac{(-r_A)}{k_{Al}(c_{Ai} - c_A)} = \frac{(-r_A)}{k_{Al}c_{Al}} \quad (2.35)$$

desde $c_A = 0$ para a taxa máxima de transferência de massa. Assim, em termos de E, a taxa de velocidade é,

$$(-r_A) = k_{Al}Ec_{Ai} \quad (2.36)$$

Combinando-se a Equação 2.30 com a Equação 2.26 e substituindo na Equação 2.36, chega-se a:

$$(-r_A) = \frac{p_A}{\frac{1}{k_{Ag}} + \frac{H_A}{k_{Al}E}} \quad (2.37)$$

Para uma reação instantânea, a equação acima é uma alternativa à equação (2.32).

Para a reação instantânea de segunda ordem no filme líquido, na qual

$$(-r_A)_{int} = k_A c_A c_B \quad (2.38)$$

não existe uma solução analítica exata da equação da continuidade para A e B. Uma solução aproximada foi desenvolvida por Van Krevelen e Hoftijzer (1948), em termos de E. O resultado de uma solução numérica poderia ser montado, aproximadamente, pela relação implícita:

$$E = \frac{\psi}{\tanh \psi} \quad (2.39)$$

onde:

$$\psi = \text{Ha} \left(\frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

E_i é o fator de enriquecimento para uma reação instantânea e Ha é o número de Hatta:

$$E_i = 1 + \frac{D_{B1}c_B}{D_{A1}b_{CAi}} \quad (2.41)$$

e, para uma reação de segunda ordem,

$$\text{Ha} = \frac{(k_A D_{A1} c_B)^{1/2}}{k_{A1}} \quad (n = 2) \quad (2.42)$$

O número de Hatta Ha, como um grupo adimensional, é uma medida da taxa máxima de reação na película de líquido para a taxa máxima de transporte de A através da película de líquido, e, como tal, é análoga ao módulo de Thiele em reações catalíticas.

$$\text{Ha}^2 = \frac{\text{taxa ou fluxo máximo de reação no filme líquido}}{\text{taxa máxima de transporte através do filme líquido}} \quad (2.43)$$

Segundo Levenspiel (1999), todas as formas especiais da equação de velocidade resultam da dependência dos valores relativos das constantes da taxa de k , k_g , e k_l , da razão de concentração dos reagentes p_A/c_B e da constante da lei de Henry, H_A . Oito casos são considerados, que vão do extremo de taxa de reação infinitamente rápida (controle de transferência de massa) para o outro extremo da velocidade de reação muito lenta (a resistência à transferência de massa não é considerada), e são representados na Figura 10.

Caso A: Reação instantânea com baixo c_B ;

Caso B: Reação instantânea com alto c_B ;

Caso C: Reação rápida no filme líquido, com baixo c_B ;

Caso D: Reação rápida no filme líquido, com alto c_B ;

Casos E e F: Taxa intermediária com a reação no filme e no seio do líquido;

Caso G: Reação lenta no seio, mas com resistência no filme;

Caso H: Reação lenta, sem resistência de transferência de massa.

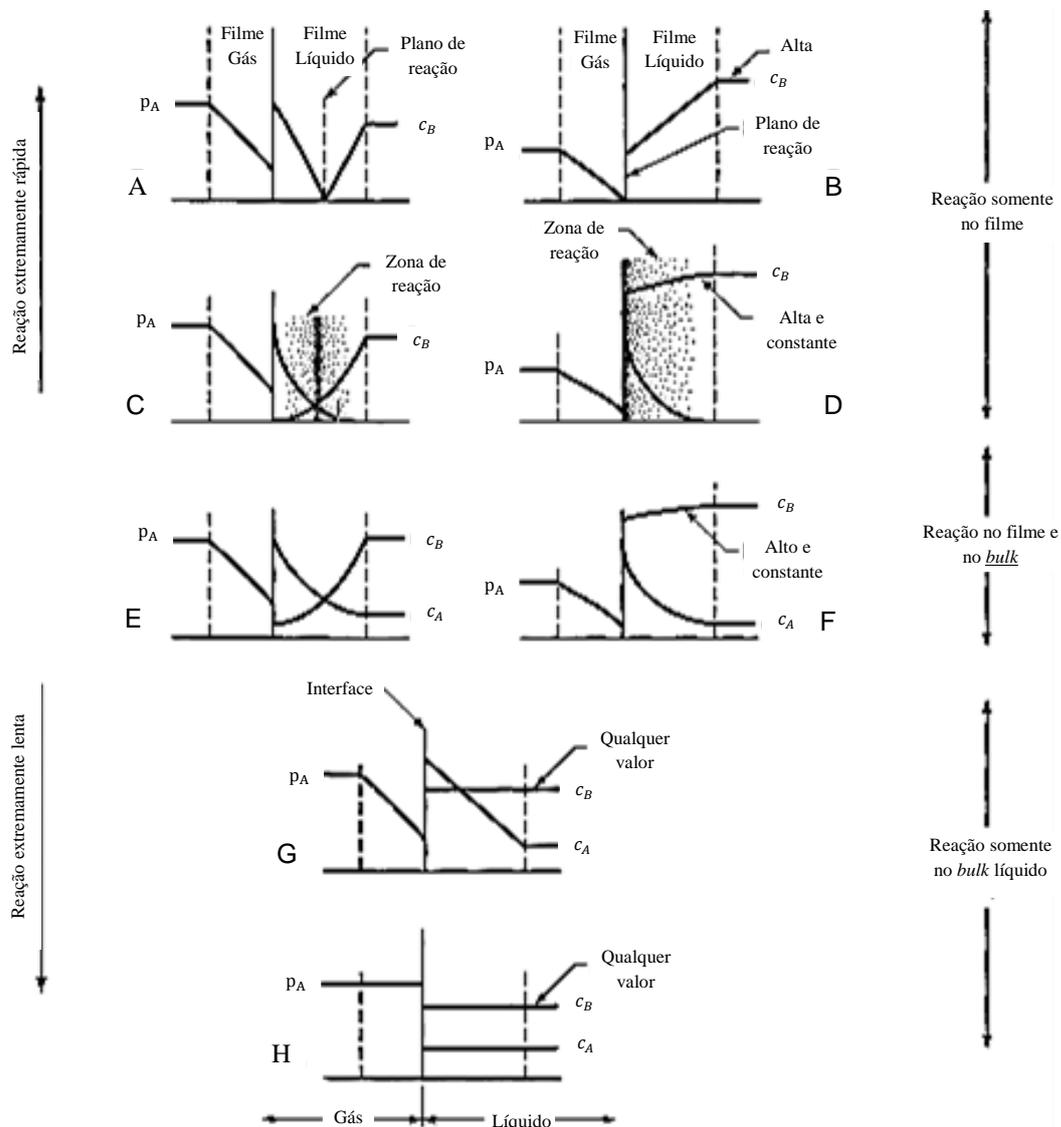


Figura 10 - Comportamento da interface para a reação de fase líquida $A_{(g)} + bB_{(l)} \rightarrow$ produtos (B não volátil)

Fonte: Adaptado de LEVENSPIEL *et al.*, 1999.

Desse modo, ainda segundo Levenspiel (1999), a equação geral da taxa é definida por:

$$-r_A^{\text{ccc}} = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}aE} + \frac{H_A}{kc_Bf_l}} p_A \quad (2.44)$$

resistência do filme gasoso
resistência do filme líquido
resistência do seio líquido

Missen *et al.* (1999) representa em forma de gráfico de ramificação, Figura 11, que a aplicação do modelo de dois filmes a um tipo específico de reação de gás-líquido, representada pela equação 2.12, resulta na proliferação de expressões de taxa para os diferentes casos possíveis para o qual as soluções de análise das equações de continuidade são obtidas.

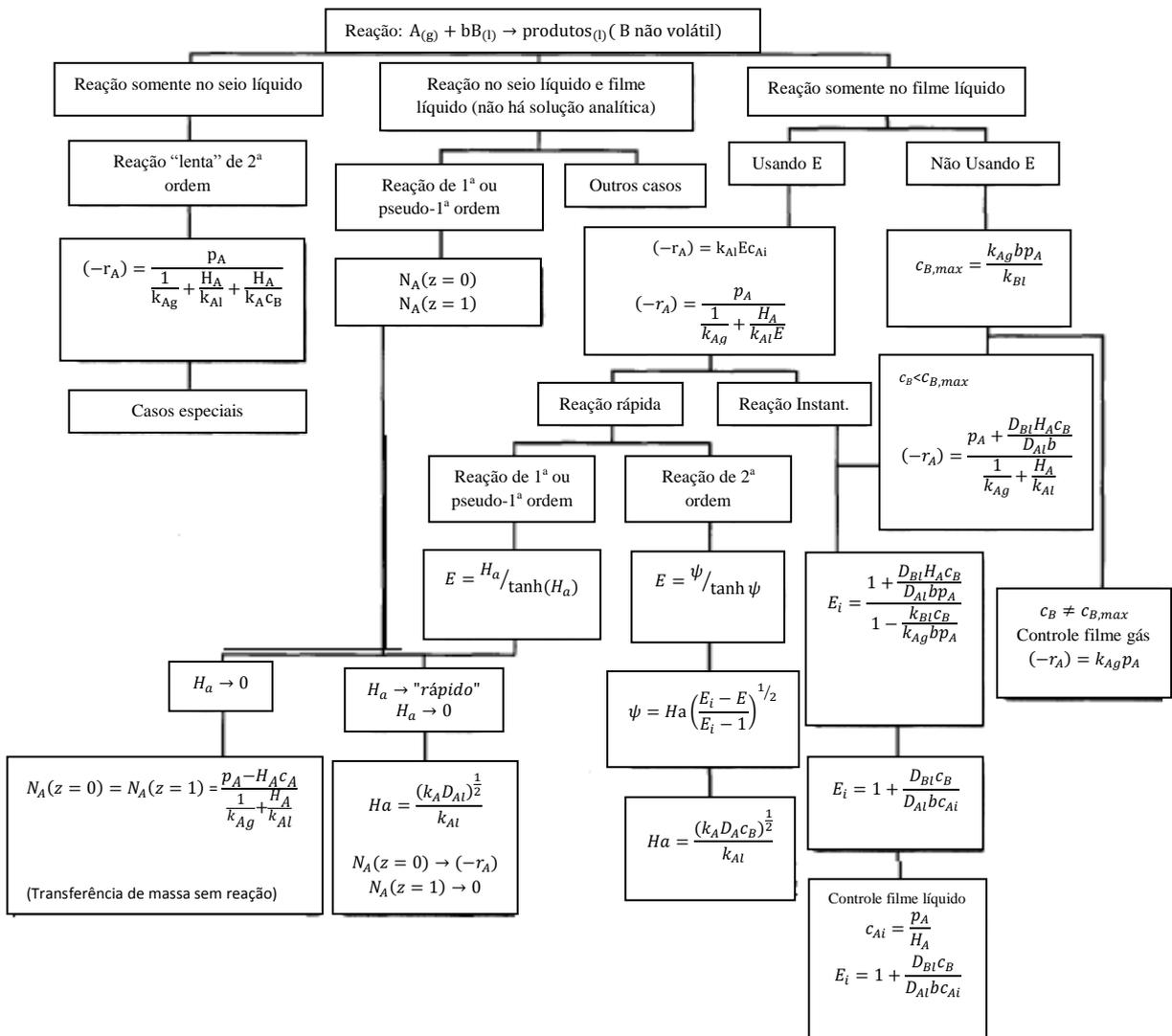


Figura 11- Resumo das expressões de taxa ou fluxo para reações gás-líquido (modelo de dois filmes)
 Fonte: Adaptado de MISSSEN *et al.*, 1999.

2.5. ESTADO DA ARTE

Há poucos trabalhos na literatura com ênfase na modelagem e simulação do processo de dessulfurização por lavagem alcalina, o que pode ser relacionado à complexidade do sistema químico envolvido e à utilização de outros processos químicos no tratamento do gás. Além disso, os trabalhos disponíveis na literatura se limitam à proposição de um modelo matemático e à comparação com dados reais, sem apresentarem um estudo sistemático dos efeitos isolados e combinados das variáveis operacionais determinantes do desempenho do reator.

Ghaemi e Shahhosseini (2013) propuseram a modelagem matemática de desequilíbrio desenvolvida com base no modelo de filme dinâmico para o processo de absorção reativa de sulfeto de hidrogênio em solução de diglicolamina, considerando as transferências simultâneas de calor e massa e as taxas de reação. As equações do modelo, incluindo equações diferenciais parciais e ordinárias foram resolvidas numericamente usando o método das linhas. Os resultados das simulações mostraram que tal método foi adequado à solução numérica do modelo apresentado. O modelo foi validado por comparação com dados experimentais, que foram obtidos empregando uma coluna de absorção industrial. Os resultados mostraram que, com o aumento da pressão na coluna, a temperatura da fase líquida e a concentração de amina, bem como da taxa de fluxo de líquido podem aumentar a capacidade de absorção do processo.

O modelo desenvolvido por Bontozoglou e Karabelas (1991) estuda numericamente a absorção simultânea de H_2S e CO_2 em soluções aquosas de hidróxido, considerando os efeitos de reversibilidade de todas as reações envolvidas. Um modelo utilizando o método de diferenças com base na teoria de dois filmes foi desenvolvido, apresentando excelentes características de convergência. Foram investigados os efeitos da velocidade da reação de CO_2 , o papel da segunda dissociação de CO_2 no aumento da seletividade para a cinética de absorção de H_2S e o efeito da temperatura sobre a seletividade do sistema. Os resultados sugerem que a seletividade a temperaturas de cerca de 200 °C pode ser significativamente maior do que a atingida à temperatura ambiente.

Olutoye e Mohammed (2006) propuseram um modelo matemático e simulação usando um software escrito em *Q-Basic* para obter a taxa de absorção e a quantidade de dióxido de carbono (CO_2) absorvido por hidróxido de sódio diluído (NaOH) numa coluna de recheio para absorção do gás. A concentração total de carbonato e, por conseguinte, a quantidade de dióxido de carbono absorvido foram determinadas utilizando métodos

gravimétricos. A comparação entre os resultados experimentais e simulados obtidos mostraram que o modelo formulado representou bem o sistema.

O estudo desenvolvido por Silva Filho (2013) considera a modelagem da transferência de massa e a cinética da remoção do sulfeto de hidrogênio (H_2S) por diferentes soluções de absorção (água, hidróxido de sódio, permanganato de potássio, sulfato de cobre, cloreto férrico, cloreto de zinco, cromato de potássio, sulfato de manganês) a baixas concentrações, com intuito de avaliar a interferência entre parâmetros físicos e químicos da absorção. Os dados e equações do modelo foram resolvidos pelo método de mínimos quadrados modificado de Levenberg-Marquardt. Os resultados mostraram que a cinética de remoção de H_2S é preponderante para o NaOH em relação aos demais reagentes.

Chinmay *et al.* (2013) apresentaram um modelo baseado em taxas, considerando a transferência de massa multicomponente, reações químicas no filme e no *bulk* do líquido, comportamento não-ideal, fluidodinâmica e transferência de calor. O modelo foi validado utilizando os resultados experimentais publicados em escala piloto da absorção de CO_2 por solução aquosa de monoetanolamina (MEA), onde dois tipos diferentes de recheios estruturados (Sulzer BX e Sulzer MellapakTM 250 Y) foram empregados. A análise de sensibilidade foi útil para compreender a influência de parâmetros de entrada sobre o desempenho da coluna de absorção e para a otimização da absorção reativa de CO_2 utilizando aminas. Os resultados mostraram que a taxa de fluxo de entrada das correntes de gás e líquido, as composições de CO_2 e MEA no solvente pobre, o coeficiente de distribuição, o *holdup* do líquido e a área interfacial efetiva foram os parâmetros mais sensíveis que afetaram a absorção global de CO_2 .

Yusuff Adeyinka *et al.* (2014) desenvolveram a modelagem matemática em estado estacionário para um sistema de absorção reativa de CO_2 com base nos princípios da transferência de massa e da reação química. Foi considerado um modelo cinético de pseudo-primeira ordem e a reversibilidade da reação química foi negligenciada. As simulações foram realizadas para investigar o efeito das variáveis do processo, como o número de pratos, velocidade de fluxo de gás e composição de alimentação de CO_2 na fase gasosa. Os resultados mostraram que a concentração de CO_2 na corrente de gás de saída foi constante usando diferentes números de placas; isso devido a altos valores de taxas de fluxo de gás e de líquido, que resultaram em baixas concentrações de CO_2 na fase líquida. Além disso, o grau de absorção diminui à medida que aumenta a taxa de fluxo de gás.

Mohammad Hossein *et al.* (2014) desenvolveram um modelo matemático global para a simulação da absorção química simultânea de CO_2 e H_2S por meio de mono-etanolamina

(MEA). O modelo considerou as transferências de momento, energia e de massa. Técnicas da Fluidodinâmica Computacional (CFD) foram aplicadas para resolver as equações que governam, e as previsões do modelo foram validadas contra dados experimentais relatados na literatura, com excelente concordância. Os efeitos de vários parâmetros, tais como a fração de gás e velocidades de entrada de líquido, temperatura de entrada do solvente, as concentrações de MEA, CO₂ e H₂S foram cuidadosamente estudadas. Verificou-se que, para grandes valores de velocidade de gás ou pequenos valores de velocidade do líquido, a equação de energia térmica pode desempenhar um papel importante nas previsões do modelo.

Stanisław Drobnik *et al.* (2013) abordaram a modelagem numérica da absorção reativa de CO₂ dos gases de combustão por aminas. Um sistema de fluxo de duas fases em contracorrente, reação química e transferência de calor foi considerado. Para abordar a hidrodinâmica do processo foi aplicado um modelo euleriano com base no fluido. Uma série de simulações paramétricas mostraram que a eficiência de captura do dióxido de carbono é principalmente influenciada pela relação de fluxos de massa de líquido (solução aquosa de amina) e do gás (gases de combustão). Os resultados numéricos apresentaram boa consistência com dados experimentais obtidos em uma instalação de captura de CO₂, comprovando a confiabilidade do modelo.

Negar Sadegh (2013) apresentou a modelagem e estudo experimental da remoção de gases ácidos do gás natural utilizando alcanolaminas, com modelos termodinâmicos desenvolvidos para CO₂-MDEA-H₂O, CO₂-MEA-H₂O, CO₂-MDEA-MEA-H₂O, H₂S-MDEA-H₂O, sistemas de H₂S-CH₄-MDEA-H₂O, e os subsistemas binários constitutivos das misturas mencionadas. O modelo UNIQUAC foi utilizado para validar os pontos de dados medidos. O efeito da pressão total sobre a solubilidade do gás ácido também foi investigado quantitativamente através das abordagens experimentais e de modelagem. Os dados experimentais obtidos neste estudo foram utilizados para validar os modelos termodinâmicos otimizados e os resultados da previsão provaram que os modelos preveem satisfatoriamente os dados de solubilidade medidos.

O modelo matemático desenvolvido por Fatemeh Bashipour *et al.* (2014) foi baseado na taxa para a absorção reativa de H₂S em NaOH, hipoclorito de sódio ou H₂O₂ como soluções químicas oxidantes contidas em uma coluna de recheio. Estudaram-se os efeitos das diferentes variáveis operacionais, incluindo a concentração de entrada de H₂S, o fluxo mássico de entrada de gás, concentração inicial de NaOH, as concentrações dos oxidantes das soluções de lavagem e a razão líquido-gás sobre a eficiência de remoção de H₂S. Um algoritmo genético foi utilizado para otimizar as variáveis de operação, a fim de obter a

máxima eficiência de remoção de H_2S . Os resultados do modelo apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

2.6. MODELAGEM MATEMÁTICA

No presente trabalho, o objetivo principal é avaliar a absorção reativa do sulfeto de hidrogênio (H_2S) presente numa corrente de gás natural por uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH).

Luyben (1996) afirma que reatores químicos, por vezes, têm limitações de transferência de massa, bem como as limitações de taxa de reação química. A transferência de massa pode se tornar limitante quando os componentes devem ser movidos de uma fase para outra, antes ou depois da reação. No caso específico de um reator de bolhas gás-líquido, um reagente A é introduzido como um gás através de um distribuidor no fundo do reator cheio de líquido B. A reação química ocorre entre A e B na fase líquida para formar um produto líquido C. O reagente A deve dissolver-se no líquido antes que possa reagir.

Se essa taxa de transferência de massa do gás A para o líquido é baixa, a concentração de A no líquido será baixa, uma vez que é utilizado pela reação tão rápido quanto chega. Desse modo, o reator é limitado pela transferência de massa. Se a taxa de transferência de massa do gás para o líquido é alta, a concentração de reagente A irá crescer até certo valor, como ditado pelas condições de reação e do equilíbrio de solubilidade de A no líquido. O reator é considerado limitado pela reação química.

Na região limitada pela transferência de massa, aumentar ou reduzir a concentração de reagente B fará pouca diferença na taxa de reação (ou a produtividade do reator), porque a concentração de A no líquido é muito baixa. Do mesmo modo, o aumento da temperatura no reator não dará um aumento exponencial na taxa de reação. A velocidade da reação pode realmente diminuir com o aumento da temperatura por causa de um decréscimo no equilíbrio de solubilidade de A na interface gás-líquido.

Pra descrever alguns destes fenômenos quantitativamente, por simplicidade, supõe-se o sistema isotérmico, *holdup* constante, pressão constante, densidades constantes e uma fase líquida perfeitamente misturada. As bolhas de gás da alimentação são consideradas como componente A puro, o que dá uma constante de equilíbrio de concentração de A na interface gás-líquido de C_A^* (que mudaria se a pressão e a temperatura não fossem constantes).

A transferência de massa é geralmente limitada por difusão através da película de líquido estagnado por causa das baixas difusividades em líquidos. Assume-se que a dinâmica da fase gasosa é muito rápida e que qualquer gás não reagido é expelido para fora da parte

superior do reator.

2.6.1. Transferência de Massa e Cinética de Reação

Maat *et al.* (2004) realizaram experiências para caracterizar um reator tipo coluna de bolhas usando a absorção de H₂S numa solução aquosa de NaOH. Este sistema foi escolhido porque a reação é quase instantânea em relação à transferência de massa e a absorção de H₂S é, portanto, controlada pela transferência de massa da fase gasosa, se a concentração de NaOH for suficientemente elevada. Foi observado que, a um pH maior do que 11, a conversão de H₂S foi mais ou menos independente do pH e da concentração inicial de H₂S no gás. Quando o pH caiu abaixo de 9,5, a eficiência de remoção diminuiu significativamente. O coeficiente de transferência de massa da fase gasosa pôde ser determinado a valores elevados de pH.

O valor de $K_G a$ não pôde ser determinado com boa precisão devido à concentração de H₂S no gás que deixa o reator ser muito baixa ($C_{H_2S}^0$ de 1,0 vol.% e $C_{H_2S}^{saída}$ foi de aproximadamente 20-80 ppmv). Por conseguinte, um pequeno desvio de valor da concentração medida de H₂S no gás que deixa o reator provoca um grande desvio do valor determinado para $K_G a$.

Muitos processos industriais que envolvem absorção ocorrem também com reações químicas, principalmente na fase líquida entre o solvente e o soluto. A reação do soluto absorvido com um reagente na fase líquida tem como principais consequências (Treybal, 1980):

- formação de uma nova substância que reduz a pressão parcial do soluto, tendo como consequência o aumento da força motriz entre as fases e o aumento da taxa de absorção;
- aumento dos coeficientes de transferência de massa da fase líquida, que contribui para o aumento das taxas de absorção.

Segundo Silva Filho (2013), para o caso de remoção de H₂S a partir de um fluxo de gás, a solução absorvente deve conter reagente(s) dissolvido(s), com o(s) qual(is) o componente (H₂S) reage, possibilitando desse modo, que a taxa de absorção do componente seja enriquecida pela reação química. Nesse caso, a equação global de taxa deve levar em conta as taxas de transferência de massa e reação química. Para avaliar o fluxo mássico como uma função da concentração do H₂S no equipamento (coluna de borbulhamento) utiliza-se a Equação a seguir:

$$N_{\text{H}_2\text{S}} - R_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} \quad (2.45)$$

sendo $N_{\text{H}_2\text{S}}$ o fluxo molar de H_2S e $R_{\text{H}_2\text{S}}$ a taxa molar de reação do H_2S no sistema.

Ainda segundo Silva Filho (2013) a reação química pode ser reversível, irreversível ou em cadeia, podendo ter início no filme ou no seio do líquido, o que depende da disponibilidade de absorvente para reagir com o componente desejado. A elevada afinidade química entre as espécies aumenta a transferência de massa interfacial. Durante o processo de absorção, havendo ou não reação química, a transferência de massa da fase gasosa para a interface deve ser igual à transferência da interface para a fase líquida.

2.6.2. Aspectos Termodinâmicos

Segundo Taylor *et al.* (2003) a modelagem de colunas de separação pode ser feita com base em modelos de equilíbrio ou de desequilíbrio. A utilização de modelos de equilíbrio na resolução de problemas de separação vem sendo adotada desde que Sorel utilizou pela primeira vez o conceito na destilação do álcool, porém cabe salientar que processos de separação e absorção normalmente operam fora das condições de equilíbrio.

A principal diferença entre as duas abordagens é que o modelo de desequilíbrio admite que somente a interface entre as duas fases está em equilíbrio e que o processo que governa o sistema é a transferência de massa (Taylor *et al.*, 1994).

Os modelos baseados em equilíbrio são conceitualmente simples, matematicamente elegantes e são usados com mais frequência para sistemas não reativos. Em sistemas que envolvem reações, como é o caso com NaOH, utilizam-se também a abordagem de desequilíbrio via taxa de reação e de transporte (“*rate-based models*”). As equações que modelam cada abordagem são mostradas na Figura 12.



Figura 12 - Comparativo entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio
 Fonte: Adaptado de TAYLOR *et al.*, 2003.

Barbosa (2004) mostrou que essa abordagem se baseia na descrição das transferências de massa interfacial multicomponente e de calor, via balanços de massa e energia, para cada fase. Os balanços são inter-relacionados por equações de equilíbrio na interface líquido-gás (teoria de dois filmes). As taxas de reação influenciam os balanços em fase líquida. Para tanto, é necessário conhecer os diversos parâmetros e propriedades como difusividades, solubilidades e, principalmente, as cinéticas das reações envolvidas na absorção, além de fatores hidrodinâmicos específicos do equipamento, como coeficientes de transferência de massa, área interfacial e *holdups* das fases.

Há pouca disponibilidade de dados de equilíbrio na literatura para sistemas envolvendo H₂S e NaOH, destacando-se os de Huttenhuis *et al.* (2007), Bontozoglou (1991), Astarita (1965) e Silva Filho (2013), por exemplo.

Segundo Smith *et al.* (2007) o critério básico para que haja o equilíbrio químico em reações químicas é o seguinte:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (2.46)$$

A definição de fugacidade de uma espécie em solução é dada por:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.47)$$

onde v_i são os coeficientes estequiométricos das espécies envolvidas na reação química, $\Gamma_i(T)$ é uma constante que depende da temperatura, μ_i são os potenciais químicos e \hat{f}_i a fugacidade do i -ésimo componente na mistura.

A Equação 2.47 pode ser escrita para a espécie pura i no seu estado padrão na mesma temperatura:

$$G_i^o = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^o \quad (2.48)$$

Subtraindo as Equações 2.47 e 2.48 obtém-se,

$$\mu_i - G_i^o = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (2.49)$$

A combinação das Equações 2.46 com 2.49 fornece para o estado de equilíbrio de uma reação química:

$$\ln \prod_i (\hat{f}_i / f_i^o)^{v_i} = \frac{-\sum_i v_i G_i^o}{RT} \quad (2.50)$$

onde,

$$\prod_i (\hat{f}_i / f_i^o)^{v_i} = K \quad (2.51)$$

sendo que K pode ser calculado em termos das energias livres das espécies, segundo a Equação 2.52.

$$K \cong \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) \quad (2.52)$$

Smith *et al.* (2007) relacionam as constantes de equilíbrio com as fugacidades das espécies que participam da reação como elas existem na mistura real em equilíbrio. Para reações em fase gasosa essas fugacidades refletem as não-idealidades da mistura em equilíbrio e são função da temperatura, da pressão e da composição, segundo a Equação a seguir:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (2.53)$$

Já para reações ocorrendo na fase líquida, o coeficiente de atividade é definido de acordo com a Equação 2.54.

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i \quad (2.54)$$

sendo f_i a constante de fugacidade do líquido puro i na temperatura e pressão da mistura em equilíbrio.

2.7. COLUNA DE BORBULHAMENTO

Colunas de bolhas são basicamente vasos cilíndricos dotados de um distribuidor de gás em sua base onde o gás é alimentado em forma de bolhas, podendo ser adicionado juntamente com uma segunda fase, sendo ela líquida ou líquida com sólidos em suspensão (KANTARCI *et al.*, 2005). O distribuidor de gás nestes casos possui uma grande influência nos parâmetros de operação da coluna, e podem se apresentar em várias configurações, como pratos sinterizados, meios porosos, tubos simples, tubos de jatos, etc. (DECKWER, 1985).

Colunas de bolhas operam em vários regimes de escoamento multifásico, onde cada qual afeta significativamente a performance desses equipamentos. Há três regimes básicos de escoamento, o homogêneo (*"bubbly flow"*), heterogêneo (*"churn-turbulent"*) e heterogêneo (*"slug flow"*). A Figura 13 apresenta um desenho esquemático dos regimes de operação das colunas mais comumente encontrados na prática (SOCCOL, 2011).

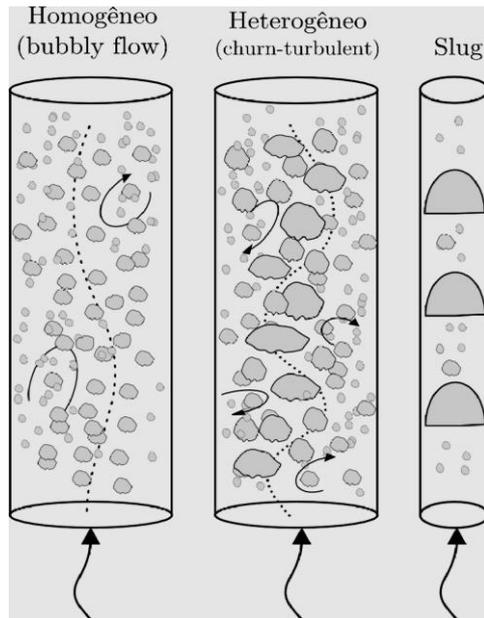


Figura 13 - Regimes comuns de escoamento em colunas de bolhas
 Fonte: Adaptado de SOCCOL, 2011.

O regime homogêneo (“*bubbly flow*”) é caracterizado pela existência de bolhas pequenas e uniformes no interior da coluna (Darmana *et al.*, 2009) com valores de diâmetro entre 1 e 7 mm (Krishna e Van Baten, 2001), tendo assim uma menor velocidade de ascensão (Kantarci *et al.*, 2005). Neste regime, a velocidade superficial da fase gasosa é, geralmente, menor do que 5 cm.s^{-1} . As bolhas possuem comportamento mais uniforme, movendo-se verticalmente, e os efeitos de quebra e coalescência podem ser negligenciados. Também o perfil de fração volumétrica na coluna aumenta em razão linear ao aumento da velocidade da fase gasosa e permanece constante em relação a sua posição radial, dependendo do distribuidor usado (KANTARCI *et al.*, 2005).

Com o aumento da velocidade superficial da fase gasosa, para valores acima de 5 cm.s^{-1} , observa-se a formação de bolhas cada vez maiores na coluna, atingindo-se o regime heterogêneo, no qual as bolhas possuem velocidades de ascensão maiores do que aquelas encontradas no regime homogêneo, de $1 \text{ a } 2 \text{ m.s}^{-1}$ (Krishna e Van Baten, 2001). Têm-se assim um menor tempo de residência, sendo que o resultado destes fatores aumenta a turbulência e a taxa de recirculação da fase líquida na coluna (Kantarci *et al.*, 2005), propiciando a ocorrência de fenômenos de quebra e coalescência.

No regime heterogêneo, os fenômenos de transferência apresentam menores taxas do que aquelas encontradas em regime homogêneo e, devido a isso, os equipamentos industriais são operados preferencialmente em regime homogêneo (Kantarci *et al.*, 2005), ou na zona de

transição entre os regimes, fazendo com que o estudo da velocidade de transição seja importante.

Kantarci *et al.* (2005) apresentam uma relação dos regimes de escoamento com o diâmetro de uma coluna de bolhas e com a velocidade da fase gasosa, conforme apresentado na Figura 14.

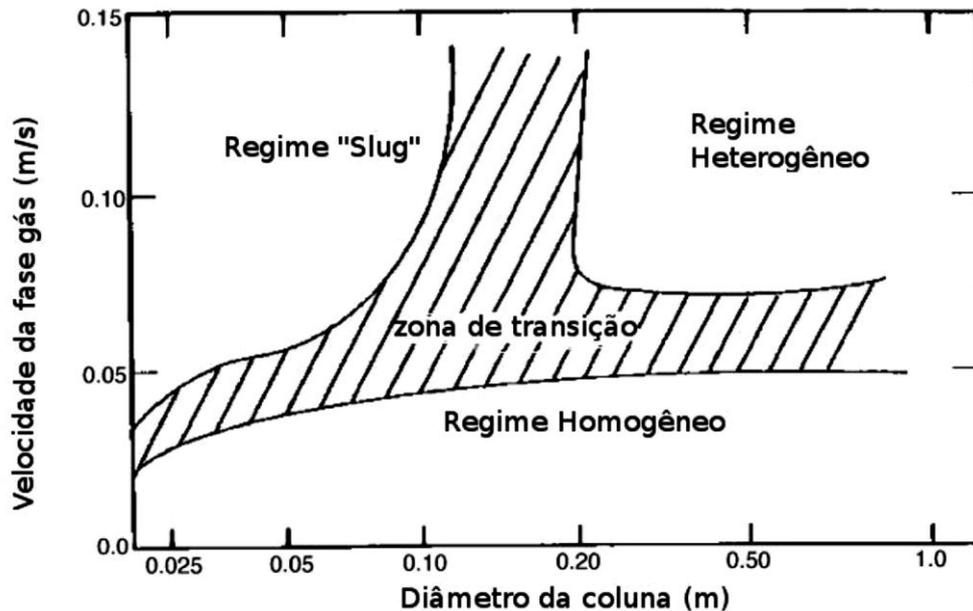


Figura 14 - Regime de escoamento como função do diâmetro da coluna e velocidade da fase gasosa
Fonte: Adaptado de KANTARCI *et al.*, 2005.

O regime “slug” é observado em colunas de menores diâmetros, geralmente utilizadas em laboratórios, com altas vazões de gás; este é caracterizado pela existência de bolhas com formato de “torpedo”, que podem ocupar totalmente o diâmetro da coluna (SOCCOL, 2011).

Outra característica encontrada nas colunas de bolhas, e que tem efeito direto na fluidodinâmica local, é o formato das bolhas, já que afeta a área de contato entre fases, sendo fundamental para os fenômenos de transferência e para a modelagem das forças interfaciais. Clift *et al.* (1978) apresentam três categorias principais de formatos de bolhas que dependem do regime de escoamento da coluna: esféricas, elipsóides e “cap”. A Figura 15 ilustra os tipos de formato das bolhas.

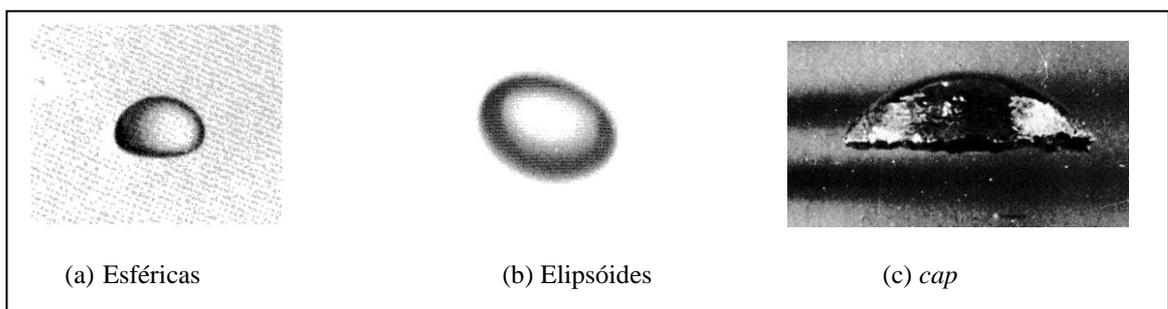


Figura 15 - Formato básico de bolhas

Fonte: Adaptado de CLIFT *et al.*, 1978.

Outro parâmetro importante é a fração volumétrica da fase gasosa ou ”*gas-holdup*”, pois afeta diretamente a área de contato entre as fases, consequência da sua dependência do tipo das bolhas e do número destas encontradas na coluna. A fração volumétrica global é definida como o volume que uma determinada fase ocupa em um determinado sistema, dividido pelo volume total do sistema, e vem sendo objeto de estudo por diversos autores devido a sua importância na performance das colunas de bolhas.

Segundo Kantarci *et al.* (2005) e Chakraborty *et al.* (2009) diversos fatores afetam diretamente essa variável, dentre eles, a velocidade superficial da fase gasosa, as propriedades físicas da fase líquida, dimensão da coluna, condições operacionais, tais como pressão e temperatura e as características físicas do distribuidor de gás localizado no fundo da coluna, o qual segundo estes autores, é o fator que tem maior efeito nessa variável.

3. METODOLOGIA

A formulação do modelo matemático proposto de um reator para tratamento de gás natural foi baseada em um reator tipo coluna de borbulhamento unidirecional e heterogêneo, operado em regime transiente, com base no trabalho de Lima Sobrinho (2008). A metodologia foi desenvolvida obedecendo a um planejamento (Figura 16), sendo a primeira etapa pseudo-experimental disponível em Lima Sobrinho (2008), dividida em duas etapas, montagem do sistema de absorção e obtenção das curvas de absorção, com intuito de simular o processo e verificar a influência das variáveis estudadas no sistema proposto, tais como concentração de álcali, pressão e pH e também um planejamento de modelagem, subdividido nas etapas de seleção do modelo, desenvolvimento do modelo, estimação de parâmetros e validação do modelo.

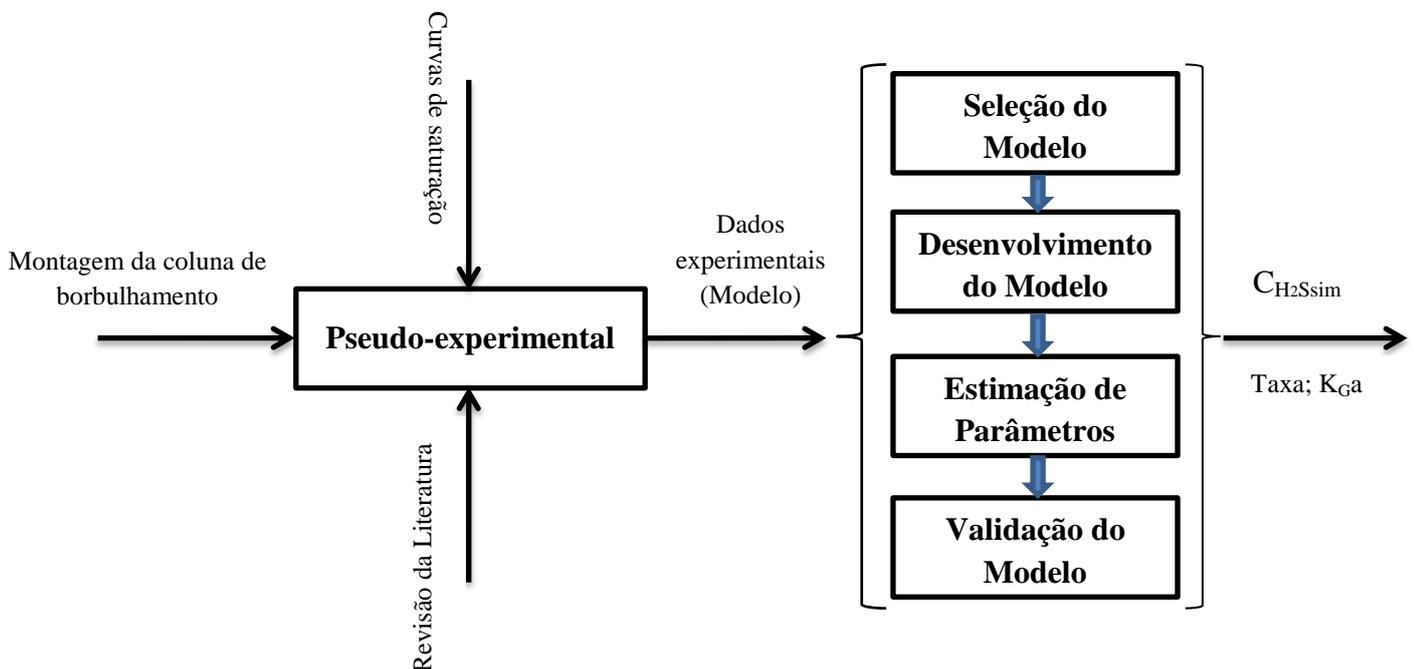


Figura 16- Fluxograma do planejamento

A modelagem do reator de lavagem alcalina foi realizada aplicando-se os princípios da conservação da massa ao sistema, juntamente com as contribuições da cinética de reatores e da Termodinâmica. O balanço de quantidade de movimento não será levado em conta, pois o efeito de gradientes de pressão, na maioria dos reatores químicos, pode ser desconsiderado frente aos efeitos mássicos e térmicos do processo.

O modelo matemático, considerando-se regime transiente, constitui-se num sistema de equações diferenciais juntamente com as relações algébricas que foram resolvidos durante o tempo de operação. Tal sistema foi resolvido usando a ferramenta computacional EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*). A modelagem e simulação desenvolvidas permitirão estudar perfis de concentração e pH. Este estudo foi realizado através de várias simulações de diferentes situações, alterando-se apenas a variável de entrada, tal como a vazão do gás e, por fim, a análise dos resultados, confrontando-os com aqueles disponíveis em Lima Sobrinho (2008).

3.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA

A formulação de um modelo matemático rigoroso é árdua devido à complexidade dos fenômenos que ocorrem num reator bifásico, operando em regime turbulento com efeitos térmicos. O desempenho de um reator depende das características do fluido, das taxas de transferência de massa, das taxas de transferência de calor, bem como do equilíbrio da reação e da cinética. Um conjunto de equações, descrevendo os fatores acima, inclui (POHORECKI, 1999):

- Equações de balanço - saldo global em massa, saldo de cada componente do balanço de energia, em alguns casos, também os saldos da população (de cristais, bolhas, gotas, células, etc);
- Equações que descrevem as taxas de transferência de massa para cada componente;
- Equações de equilíbrio para cada reação, e, no caso de sistemas polifásicos, equilíbrio de fases para cada componente;
- Equações de velocidade de reação para cada reação que ocorre no reator.

Relacionado à modelagem de colunas de absorção, duas abordagens são comumente empregadas: (i) abordagem baseada em equilíbrio e (ii) abordagem baseada em taxas.

A abordagem de equilíbrio tem sido usada mais frequentemente para modelagem de sistemas não reativos. Já para sistemas reativos, como é o caso das torres de absorção com solução alcalina, é comum a abordagem de taxas de reação, que se baseia na análise de transferência de massa e calor que ocorrem num estágio real, através de balanços de massa e energia para cada fase, aplicando-se equações de taxas de transporte através da interface líquido-gás.

O conhecimento das difusividades, solubilidades e, principalmente, o conhecimento

da cinética das reações envolvidas na absorção e de parâmetros tais como coeficientes de transferência de massa, área interfacial e fração volumétrica da fase gasosa (*hold-up*) são essenciais na abordagem baseada em taxas. Aroonwilas e Veawab (2004), por exemplo, destacam que a hidrodinâmica do sistema contribui significativamente para o desempenho da coluna, porque determina a área interfacial gás-líquido efetiva para a transferência de massa.

A determinação da área interfacial é uma tarefa importante e difícil no projeto de colunas de absorção, porque envolve experimentos e cálculos complicados. Os cálculos requerem um grande número de parâmetros fluidodinâmicos e propriedades físicas do solvente, e tornam-se ainda mais complexos no caso da absorção de gases ácidos por soluções alcalinas aquosas, onde o processo de transferência de massa envolve reações químicas exotérmicas, causando variação significativa da temperatura ao longo da coluna.

3.2. MODELO FÍSICO

O sistema estudado foi hipoteticamente composto por uma fase aquosa (água + hidróxido de sódio) e uma fase gasosa (hidrocarbonetos + CO_2 + H_2S) representada pelo gás natural, o qual foi tratado de modo semelhante a uma coluna de borbulhamento, conforme Figura 17.

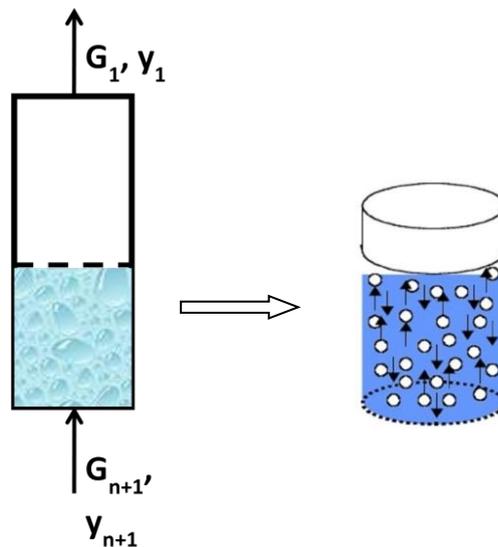
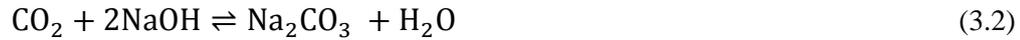


Figura 17 - Modelo físico do absorvedor
Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

As reações gerais, foco deste trabalho, foram as seguintes:



Segundo Lima Sobrinho (2008) com base em dados anteriores, o teor de CO_2 está presente numa concentração centena de vezes maior que o teor de H_2S .

A Tabela 4 mostra os componentes utilizados nas simulações. Os principais gases ácidos presentes no gás natural ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$) representaram a fase gasosa, enquanto que a solução de hidróxido de sódio representa a fase aquosa. A solução de hidróxido de sódio foi escolhida por ser uma base que possui muita afinidade reativa com os gases ácidos acima mencionados, conseguir remover o contaminante em baixas pressões, garantir remoção seletiva e proporcionar uma reação praticamente instantânea com o H_2S , além de possuir valor de mercado baixo comparado às substâncias atualmente utilizadas nos processos industriais de dessulfurização (ASTARITA *et al.*, 1983).

Tabela 4 - Componentes utilizados para representar o sistema em estudo

Fase Gasosa	
Hidrocarbonetos	CH_4 ; C_2H_6 ; C_3H_8
Sulfeto de hidrogênio	H_2S
Dióxido de carbono	CO_2
Fase Aquosa	
Água	H_2O
Hidróxido de sódio	NaOH

3.3. HIPÓTESES E DADOS USADOS NA MODELAGEM

Para aplicação da modelagem, algumas considerações foram feitas (Figura 18):

- Absorção com reação química;
- Estequiometria conhecida (múltiplas reações);

- Os efeitos térmicos não foram considerados por não se dispor de dados experimentais para a validação, porém eles foram considerados implicitamente nos valores dos parâmetros;
- Operação semi-batelada em relação à fase líquida;
- Operação contínua com relação ao gás;
- Força motriz estritamente decrescente ($\partial C/\partial t < 0$);
- Condições iniciais conhecidas;
- Especificações do gás tratado conhecida (normas da Agência Nacional do Petróleo, ANP);
- Modelagem em coordenadas cilíndricas (z, r e θ);
- Pressão constante;
- Diâmetro de bolha constante;
- Bolhas esféricas com tamanho uniforme.

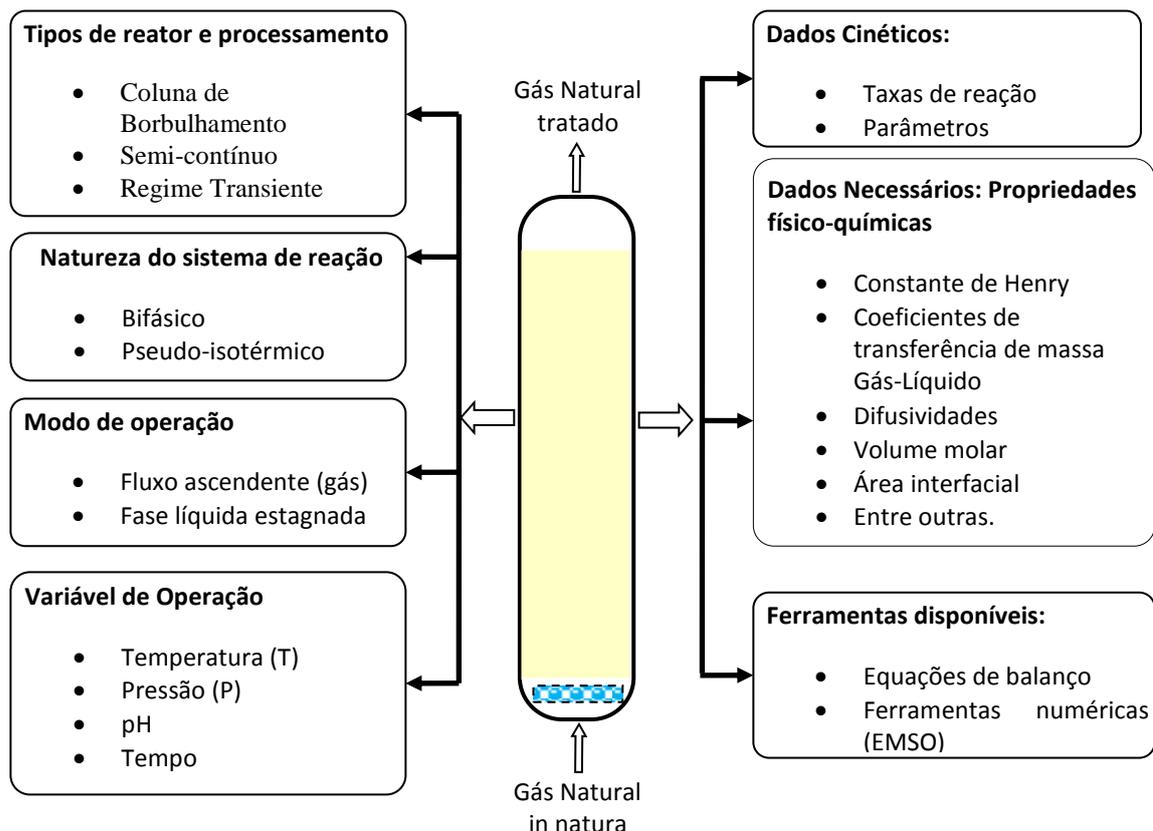


Figura 18- Considerações e condições de modelagem do reator de Coluna de Borbulhamento
 Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

A Tabela 5 apresenta as variáveis que foram incorporadas ao modelo para obtenção do estudo da absorção do sistema com reação química.

Tabela 5 – Variáveis a serem usadas nas simulações e respectivos valores

TESTE	Q (m ³ /s)x10 ⁵	V (m ³) x10 ³	C _{H₂S} (mol/m ³) x10 ²	C _{NaOH} (mol/m ³)
1	3,33	2,0	3,50	1000,0
2	3,33	2,0	6,09	1000,0
3	6,67	2,0	6,09	1000,0
4	5,00	2,0	6,09	1000,0

Fonte: LIMA SOBRINHO, 2008.

A coluna foi preenchida até 0,32 m da coluna com 2,0 L da fase líquida. A fase gasosa foi tratada como fluido disperso, e assume-se que todas as bolhas sejam esferas perfeitas de mesmo diâmetro. O diâmetro médio das bolhas não foi mensurado nos experimentos físicos, desta maneira, segundo Krishna e Van Baten (2003), uma consideração que pode ser feita é que há transferência de quantidade de movimento apenas entre a bolha de gás e o meio líquido, desconsiderando-se a transferência de momento entre as bolhas, e que um diâmetro de bolha menor que 7 mm não interfere na velocidade de subida. A alimentação da fase gasosa na coluna é feita com velocidade normal à fronteira, tendo magnitude igual à dos experimentos físicos. O difusor de gás foi modelado como sendo uma área permeável localizada no centro da coluna com dimensões de valor próximo ao do experimento físico.

3.4. EQUAÇÕES DO MODELO

Os balanços de massa do H₂S no gás e na solução absorvedora são expressos pelas Equações 3.3 e 3.4 respectivamente:

$$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = Q_{vaz} \cdot (C_{H_2S}^0 - C_{H_2S}) - taxa - r_A \quad (3.3)$$

$$\frac{dC_{sol}}{dt} = r_A + taxa \quad (3.4)$$

sendo a taxa de transferência de massa definida pela Equação (3.5).

$$taxa = K_G a \cdot (C_{H_2S} - C_{H_2S}^*) \quad (3.5)$$

sendo, C_{H₂S} é a concentração do H₂S no tempo t, C_{H₂S}^{*} é a concentração de equilíbrio de

saturação do H_2S , $C_{H_2S}^0$ é a concentração inicial de H_2S na fase gasosa, C_{sol} é a concentração de H_2S na fase líquida, $K_G a$ é o coeficiente global volumétrico de transferência de massa na fase gasosa e k é a constante da taxa de reação.

Segundo Luyben (1996) a lei de ação das massas leva em conta que a taxa de reação global (r_A) de reações elementares varia com a temperatura e com o produto das concentrações dos reagentes elevadas aos seus respectivos coeficientes estequiométricos.

$$r_A = -k \cdot C_{sol}^a \cdot C_{H_2S}^b \quad (3.6)$$

No equilíbrio, as concentrações são expressas em função da constante de Henry segundo a Eq. 3.7.

$$C_{H_2S}^* = H_A \cdot C_{sol} \quad (3.7)$$

3.5. PROGRAMAÇÃO DAS ROTINAS COMPUTACIONAIS

A simulação do modelo desenvolvido foi realizada pelo uso do ambiente computacional EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*). A linguagem usada nesse simulador é do tipo “orientada ao objeto”, que permite ao usuário desenvolver modelos complexos pela composição de modelos mais simples (PRISCILA, 2011). Uma das vantagens do EMSO é a sua característica modular em relação às equações do modelo, além de possuir uma biblioteca de modelos de código aberto e ser de uso livre para Instituições de Ensino.

A sistemática seguida para a solução do sistema de equações do modelo foi a seguinte:

- a) Busca na literatura pelas propriedades termodinâmicas dos componentes;
- b) Ajuste das propriedades pelo EMSO, para que se adequassem aos valores existentes na literatura, através dos dados experimentais;
- c) Definição do tipo de reator e das hipóteses simplificadoras;
- d) Implementação dos modelos no EMSO.

A entrada de dados no programa foi realizada conforme mostrado na Figura 19.

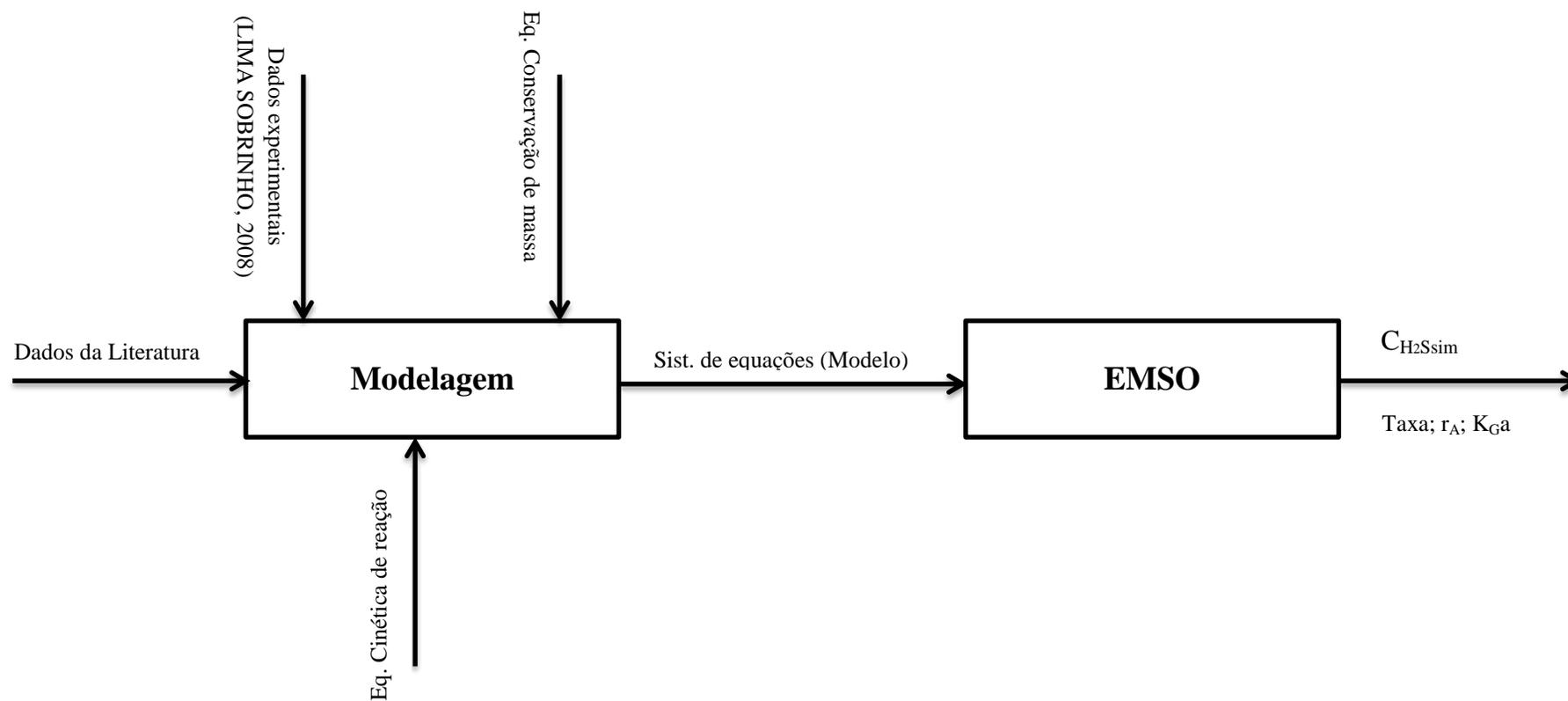


Figura 19 –Fluxograma de planejamento teórico-computacional

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas simulações da absorção reativa do sulfeto de hidrogênio do gás natural pela solução aquosa de hidróxido de sódio, comparando-os com os da literatura, destacando-se aqueles realizados no desenvolvimento do trabalho experimental que motivou o presente estudo, já mencionado ao longo deste documento.

4.1. AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO REATIVA DO H₂S POR NaOH

O modelo representado pelas Equações 3.3 a 3.7 foi previamente calibrado utilizando-se os dados experimentais de Lima Sobrinho (2008), para estimação dos parâmetros mostrados na Tabela 6 e, posteriormente, para a predição do comportamento do sistema em situações diversas estabelecidas na Metodologia.

Tabela 6 – Parâmetros estimados com seus respectivos valores

Teste	k (mol. s ⁻¹ . m ⁻³)	$K_G a$ (s ⁻¹)	R^2
1	8,59E-03	6,15E-04	0,97879
2	2,24E-04	5,12E-04	0,82507
3	7,43E-06	6,39E-04	0,99196
4	6,12E-02	8,58E-04	0,90366

As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, as curvas de saturação de H₂S na solução absorvedora (NaOH) geradas pelo modelo, para as situações experimentais correspondentes aos testes 3 e 4, confrontando-as com as curvas obtidas experimentalmente por Lima Sobrinho (2008).

Foram feitas comparações entre os resultados calculados e os resultados experimentais para a absorção reativa instantânea de H₂S em solução aquosa de NaOH, na coluna de bolhas, sob diferentes condições de funcionamento, as quais são mostrados nas Figuras 20 e 21. Pode ser observado que os resultados obtidos do modelo concordam bem com os resultados experimentais, confirmando que o modelo de transferência de massa com base no esquema proposto foi adequado.

Nesse processo, além da absorção física, ocorre a reação química entre as fases, que também interfere no fluxo de transferência de massa. Observando-se as Figuras 20 e 21, praticamente todo H₂S transferido para fase líquida reage instantaneamente com o absorvente,

até a curva descolar do eixo horizontal. Nesse instante, a taxa de transferência de massa entre as fases é máxima, concluindo-se que o fator limitante à transferência de massa é a absorção física, já que é muito lenta em comparação com a taxa de reação.

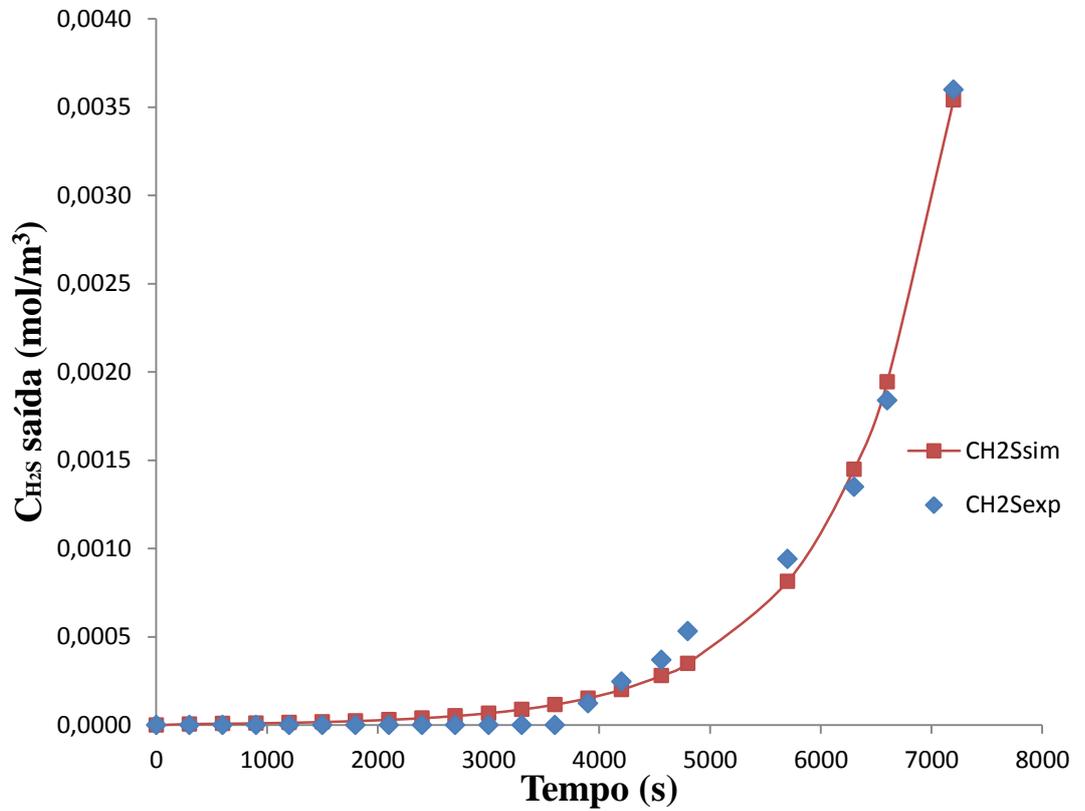


Figura 20 – Validação do modelo para absorção reativa de H_2S em $NaOH$ para dados experimentais do teste 3. $C_{H_2S} = 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$; $Q = 3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $C_{NaOH} = 1000 \text{ mol/m}^3$; $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

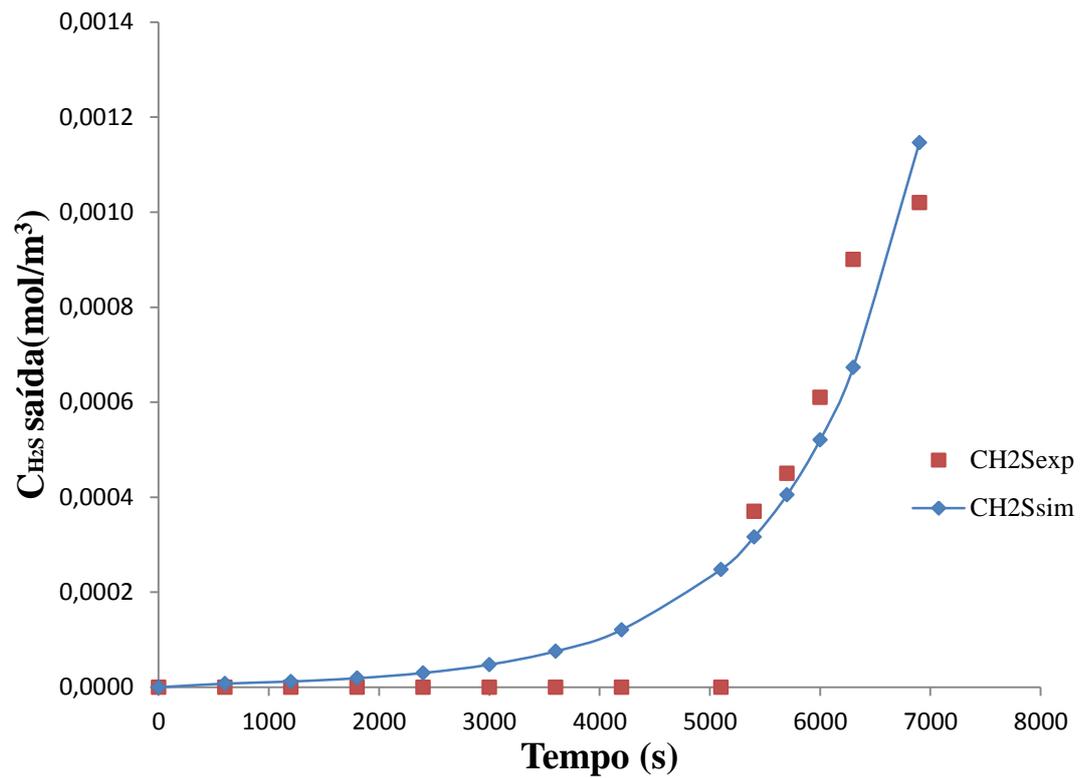


Figura 21 - Validação do modelo para absorção reativa de H_2S em NaOH para dados experimentais do teste 4. $C_{\text{H}_2\text{S}} = 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$; $Q = 5,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $C_{\text{NaOH}} = 1000 \text{ mol/m}^3$; $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

Lima Sobrinho 2008 realizou um estudo estequiométrico da absorção do H_2S na solução de hidróxido de sódio, baseado na reação:



Da Eq. (4.1), como cada mol de H_2S consome 2 mols de NaOH , estimou-se o tempo de saturação da solução absorvedora a partir de um balanço de massa. No entanto, monitorando-se o pH da solução ao longo do tempo, observou-se que o mesmo se mantinha elevado durante um tempo superior ao teoricamente estipulado. A Figura 22 exibe a curva de saturação da solução absorvedora nas condições expostas, obtida de Lima Sobrinho (2008).

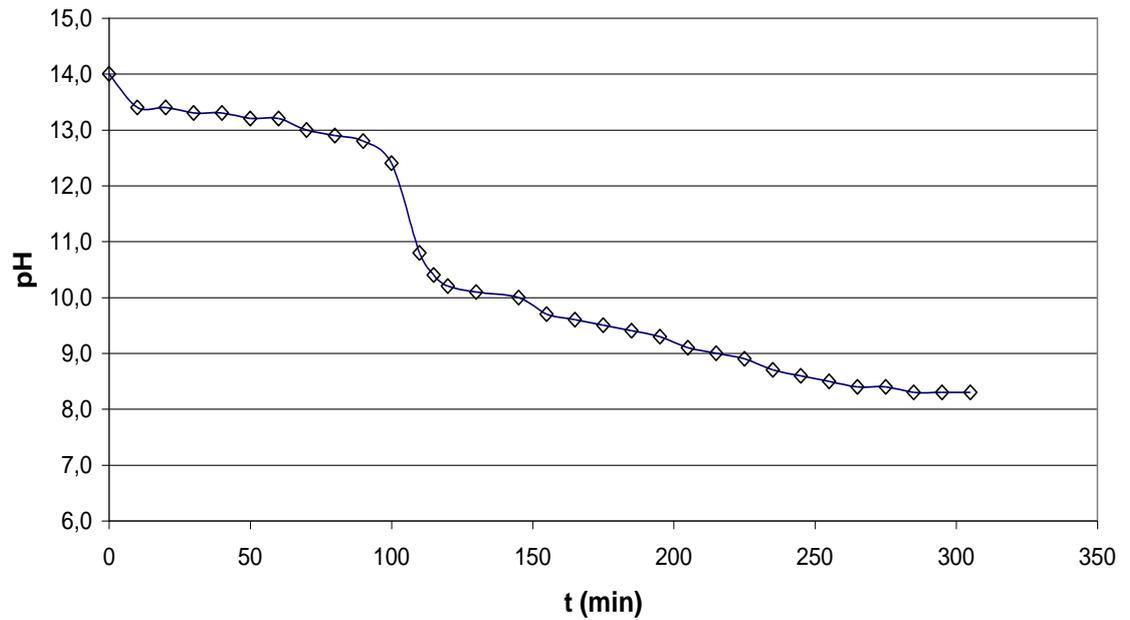


Figura 22 - Validação do modelo para absorção reativa de H_2S em NaOH para dados experimentais do teste 3. $C_{\text{H}_2\text{S}} = 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$; $Q = 3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $C_{\text{NaOH}} = 1000 \text{ mol/m}^3$; $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

O platô entre $t = 0$ e $t = 100$ min é característico da conversão de OH^- em CO_3^{2-} . O degrau em torno de $t = 100$ min é característico da conversão do CO_3^{2-} em HCO_3^- . Entre $t = 100$ min e $t = 250$ min nota-se uma leve inclinação da curva, típica de um meio tamponado.

Segundo Vogel (1981) as possíveis reações que podem ocorrer, levando-se em conta que o gás natural contém H_2S e CO_2 , são as seguintes:

i) Reação de absorção do CO_2 :



ii) Reação de absorção do H_2S :



iii) Hidrólise do CO_3^{2-} :



iv) Hidrólise do sulfeto:



v) Reação do íon CO_3^{2-} com o H_2CO_3 :



vi) Reação do íon S^{2-} com o H_2S :



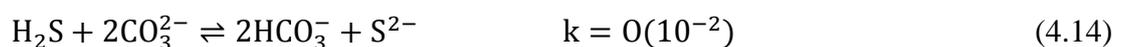
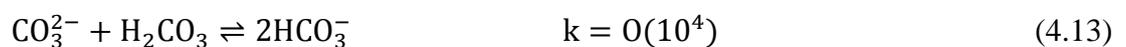
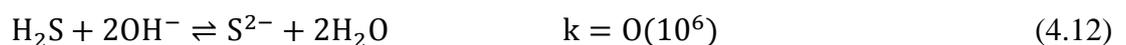
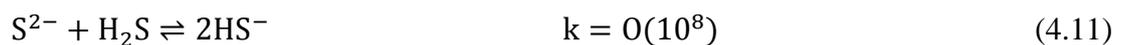
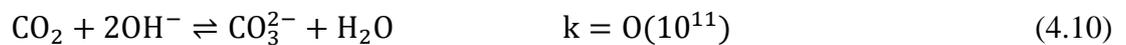
vii) Reação do H_2S com o íon CO_3^{2-} :

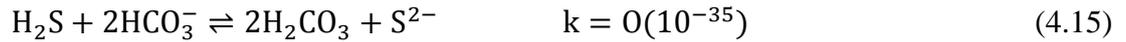


viii) Reação do H_2S com o HCO_3^- :



A análise de ordem de grandeza das constantes de equilíbrio das reações acima forneceu os seguintes resultados:





Portanto, as reações (4.10 a 4.13) devem predominar no sistema, salientando-se que a solução absorvedora exausta deve conter teoricamente bicarbonato e bissulfeto, sendo que o bicarbonato deve ser consumido quase em sua totalidade pelo H_2S , próximo à saturação do meio. As demais reações mostradas anteriormente podem ser responsáveis pela diferença nos ajustes de curva. Desse modo, embora haja presença de CO_2 na composição do gás natural, sua interferência no consumo de NaOH é atenuada, visto que a reação do OH^- com o dióxido de carbono converte a hidroxila em carbonatos e bicarbonatos, que são espécies básicas que também reagem com o H_2S , gerando como efeito global a predominância da reação entre H_2S e NaOH no sistema.

4.2. EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DO GÁS NATURAL SOBRE A EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DO H_2S

A análise da influência da vazão sobre a absorção reativa do H_2S foi realizada por meio da comparação dos experimentos 2 a 4, apresentados na Tabela 5, em que a concentração de NaOH da solução absorvedora foi mantida constante, variando-se somente as vazões de gás natural.

De acordo com os resultados das simulações apresentados na Figura 23, observa-se que o soluto (H_2S) reage quase completo e instantaneamente com a solução absorvedora, devido ao fato da grande afinidade química entre as espécies reagentes incrementar a taxa de transferência de massa do H_2S da fase gasosa para a fase líquida. Essa reação ocorre predominantemente no filme líquido, isto é, praticamente não há difusão do soluto para o seio da fase líquida. Como se pode observar no gráfico, quanto maior for a vazão de alimentação do gás, mais rápido o NaOH será consumido, diminuindo com isso o tempo de exaustão da solução absorvedora.

Xiaolei *et al.* (2012) estudaram teoricamente a absorção de SO_2 acompanhada por uma reação química irreversível instantânea em colunas de bolhas. Eles desenvolveram um modelo levando em conta os efeitos do movimento de grandes quantidades e turbulência na transferência de massa. A absorção reativa do gás a partir de misturas de gases em solução alcalina foi investigada experimentalmente num reator de coluna de bolhas para validar o modelo de transferência de massa, e os resultados calculados apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. O efeito da vazão de gás na absorção foi analisado e, como pode ser visto na Figura 23, o tempo de saturação diminuiu rapidamente com o aumento da

vazão de gás. Tal aumento provoca a elevação da velocidade das bolhas, com consequente aumento do coeficiente de transferência de massa do lado do líquido, do *holdup* do gás e da área interfacial. Assim, o NaOH é consumido mais rapidamente, o tempo de saturação torna-se mais curto e a curva da concentração de H₂S na saída torna-se mais íngreme.

Silva Filho (2013), para estudar a influência da vazão sobre a remoção do H₂S com reação química, em solução aquosa de NaOH, realizou experimentos distintos, mantendo a mesma concentração da solução absorvedora, variando somente a vazão de alimentação do gás natural. Foi observado que, quanto maior a vazão de alimentação do gás contaminado com H₂S, maior a velocidade de transferência de massa do H₂S da fase gasosa para a fase líquida e, conseqüentemente, menor o tempo de saturação da solução com H₂S. Também foi notado que, à medida que o H₂S foi absorvido da fase gasosa, uma fração deste não ficava acumulado na fase líquida, comum ao processo de absorção física, porque reage com o NaOH da solução absorvedora. Essas reações, por serem quase instantâneas, reduzem bruscamente a concentração local de H₂S, o que contribui para aumentar o gradiente de concentração do H₂S na fase líquida e conseqüente aumento da transferência de massa na interface.

As curvas da Figura 23 não representam meramente uma análise estequiométrica, visto que a vazão de gás afeta a transferência de massa, os efeitos térmicos e o tempo de contato entre as fases, porém há uma relação que pode ser correlacionada com o consumo estequiométrico. Com os dados simulados foi projetada uma linha de tendência do tipo polinomial de quinto grau, com intuito de ajustar aos dados experimentais, até o ponto de máxima saturação, representado na curva pelo ponto de ordenada 0,00609 mol/m³, que nada mais é do que a concentração inicial de H₂S no gás. A partir desse ponto, a solução apresenta-se totalmente saturada e não absorve mais o soluto, que sai pela parte superior da coluna.

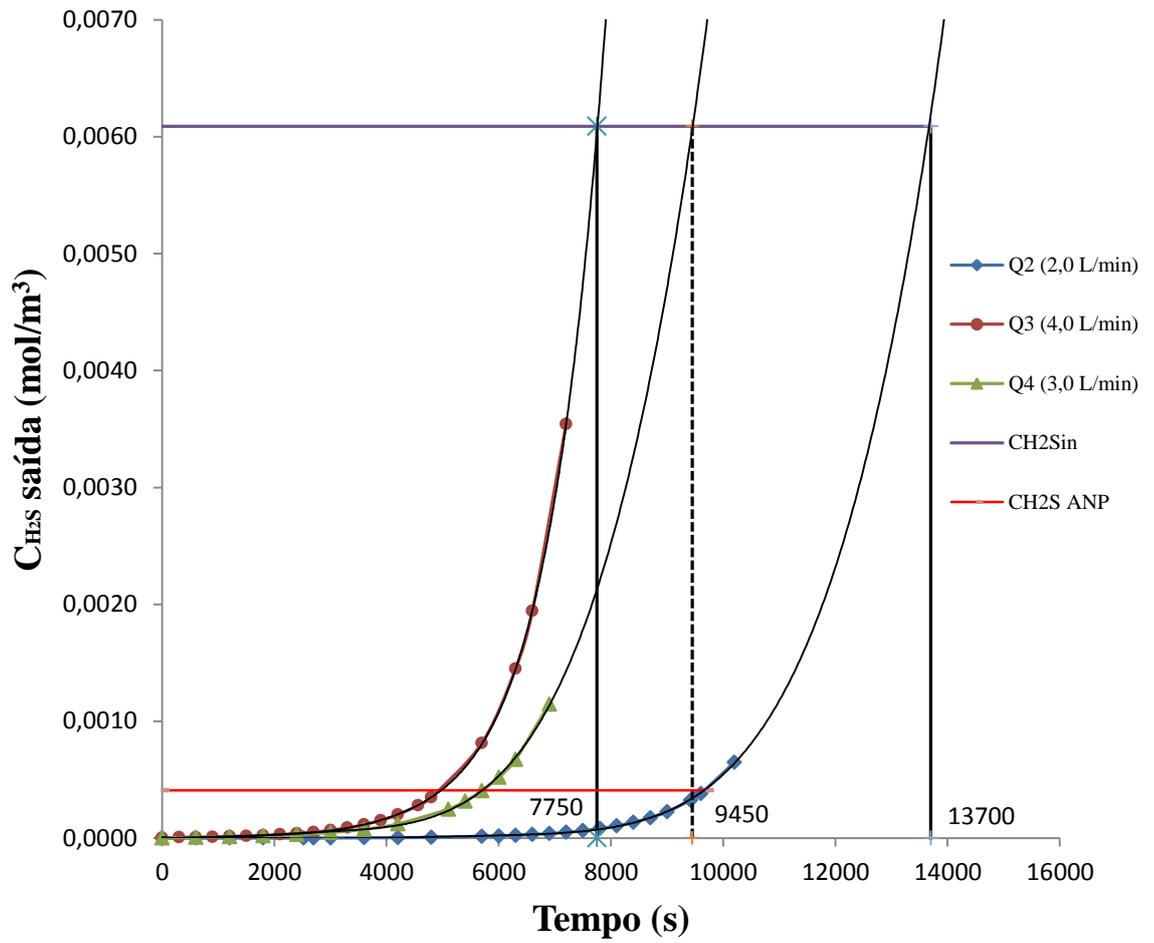


Figura 23 - Influência da vazão de alimentação de gás natural no tempo de saturação da solução absorvedora. $Q_{vaz2} = 3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $Q_{vaz3} = 6,67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $Q_{vaz4} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$

A Figura 24 representa os tempos preditos pelo modelo para a exaustão da solução absorvedora, para diferentes vazões de alimentação do gás natural.

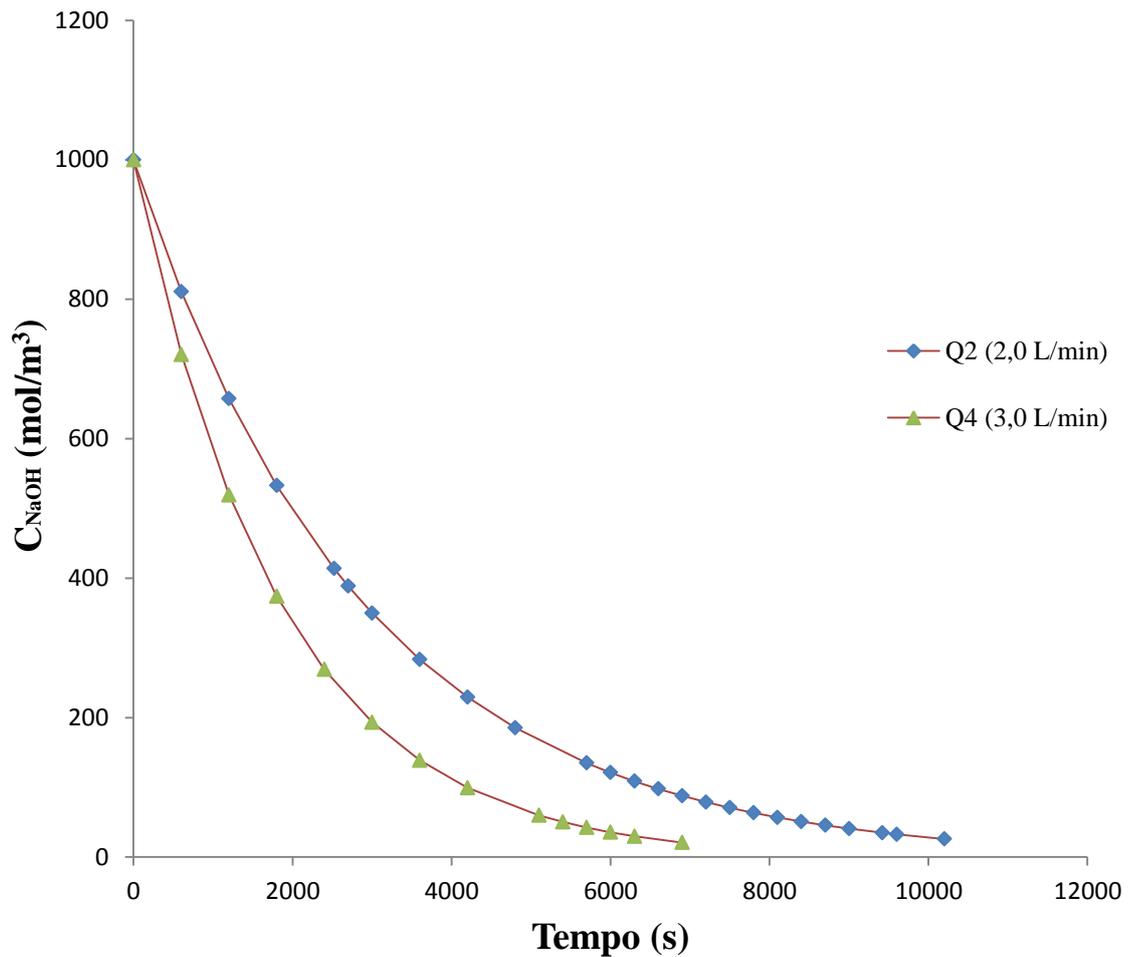


Figura 24 - Influência da vazão de alimentação de gás natural no tempo de saturação da solução absorvedora. $Q_{vaz2} = 3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $Q_{vaz3} = 6,67 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

As curvas das Figuras 23 e 24 foram extrapoladas com ajustes de funções polinomiais de ordem 5 e exponencial, respectivamente, e por comparação, observa-se que a predição para o tempo de saturação da solução absorvedora (Figura 24) aproxima-se consideravelmente do tempo predito para saída de gás pela coluna na mesma concentração inicial de alimentação (Figura 23).

A Figura 25 foi construída a partir de dados diferentes dos fornecidos pelo experimento, para verificar o comportamento das curvas para valores de vazão de alimentação do gás diferentes das que foram utilizadas no trabalho experimental prévio, confrontando-se também o tempo de cada um dos testes com os valores aceitáveis segundo às normas vigentes da ANP para tolerância ao H_2S . Foi observado que a resposta do modelo foi coerente com o que era esperado, visto que, para vazões maiores, o tempo de saturação da solução foi menor.

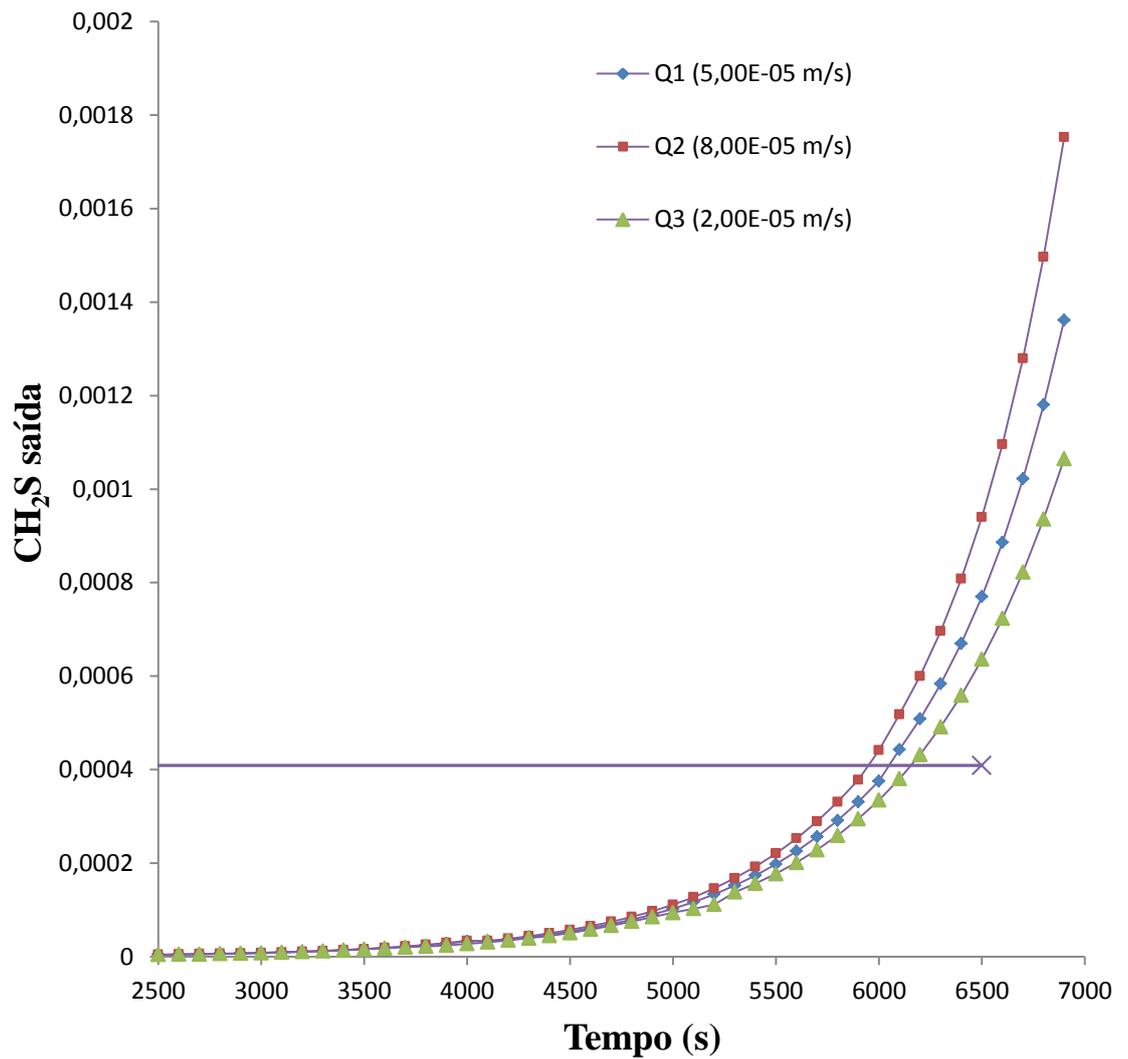


Figura 25- Simulação de influência da vazão de alimentação de gás natural em condições diferentes das experimentais.

4.3. AVALIAÇÃO DA TAXA DE REAÇÃO DO PROCESSO

A Figura 26 mostra o comportamento das taxas de transferência de massa e de reação durante o processo de absorção reativa do H_2S em solução de NaOH .

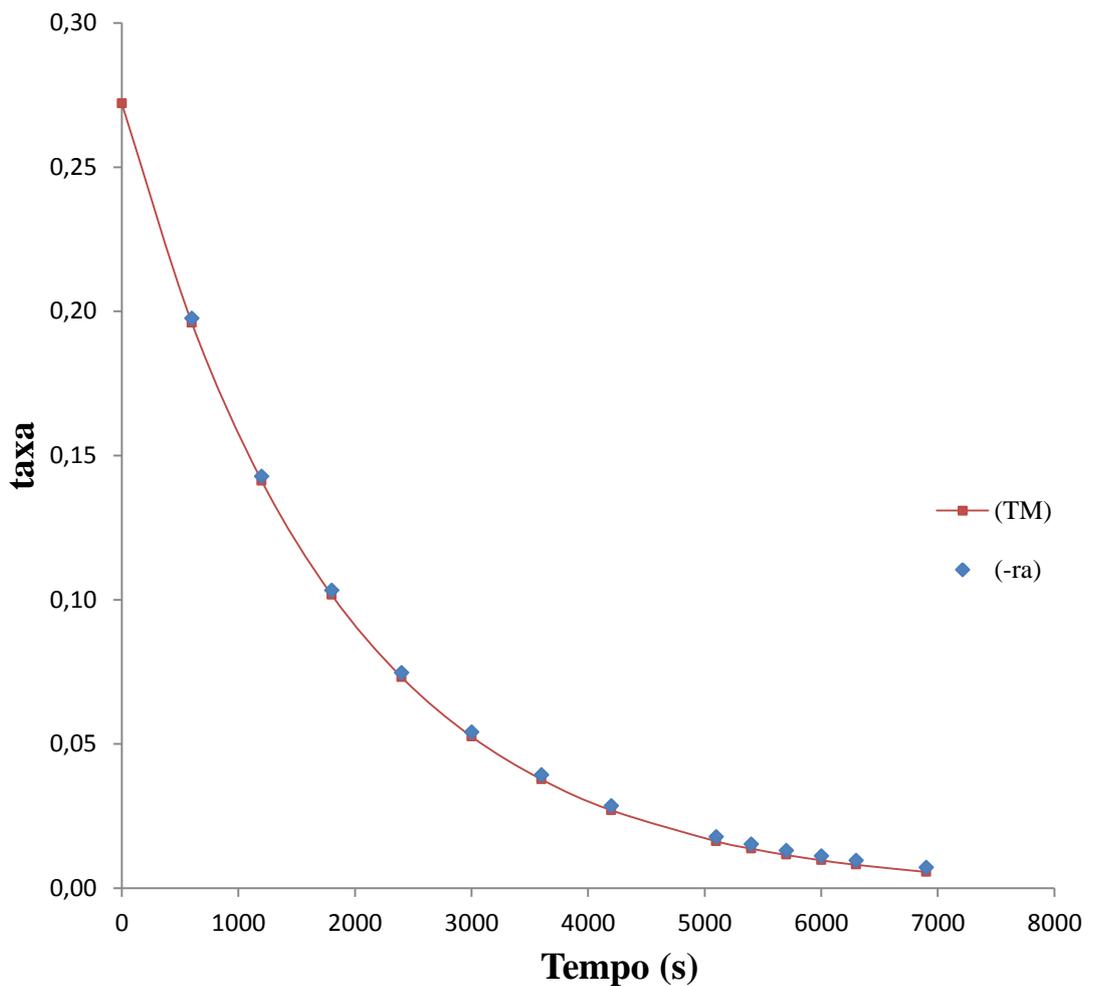


Figura 26 – Comparação entre as taxas de transferência de massa (TM) e de reação (-rA) durante a absorção reativa de H₂S em solução de NaOH; $CH_2S = 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$; $Q = 5,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $C_{NaOH} = 1000 \text{ mol/m}^3$; $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

O processo de dessulfurização estudado apresentava o soluto em baixas concentrações frente à concentração do reagente na solução absorvedora e também grande afinidade reativa com a base original. A Figura 26 mostra que que todo H₂S transferido da interface gás-líquido para o seio do líquido deve reagir instantaneamente, criando um alto gradiente de concentração, o qual intensifica a transferência de H₂S. No instante inicial, todo soluto transferido por difusão reage rapidamente, mostrando que a taxa de reação predomina sobre a transferência de massa. Após a detecção das primeiras frações de H₂S, isso significa que o H₂S que não reage ou se difunde fisicamente sai da coluna de borbulhamente, em teores cada vez maiores, até praticamente saturar toda solução.

Segundo Missen (1999) a velocidade de reação entre o soluto (H₂S) e a solução absorvedora (NaOH) é muito alta, de modo a resultar em reação quase instantânea. Assim,

H_2S e NaOH não podem coexistir em qualquer lugar na fase líquida. A reação ocorre no filme líquido, numa região cuja espessura é determinada pelas concentrações relativas e pelas difusividades das espécies. Todo o processo é controlado pela transferência de massa, com o H_2S se difundindo da fase gasosa para o plano de reação, e o NaOH se difundindo do seio da fase líquida para a película de líquido, segundo premissas da teoria de duas películas.

O resultado previsto pelo modelo mostra que as taxas de transferência de massa e de reação química são praticamente iguais, concordando plenamente com a teoria de dois filmes, conforme pode ser observado na Figura 26.

4.4. COMPORTAMENTO DO pH NA ABSORÇÃO REATIVA

Dada a facilidade de medição do parâmetro analítico pH, seria muito importante do ponto de vista operacional do processo de absorção em estudo, uma relação entre o pH e as variáveis concentração de saída do H_2S ou tempo de saturação da solução absorvedora. Nesse contexto, a Figura 27 representa graficamente os valores reais do pH e da concentração de H_2S na saída da coluna (obtidos de Lima Sobrinho, 2008), bem como os valores da concentração de H_2S previstos pelo modelo, em função do tempo.

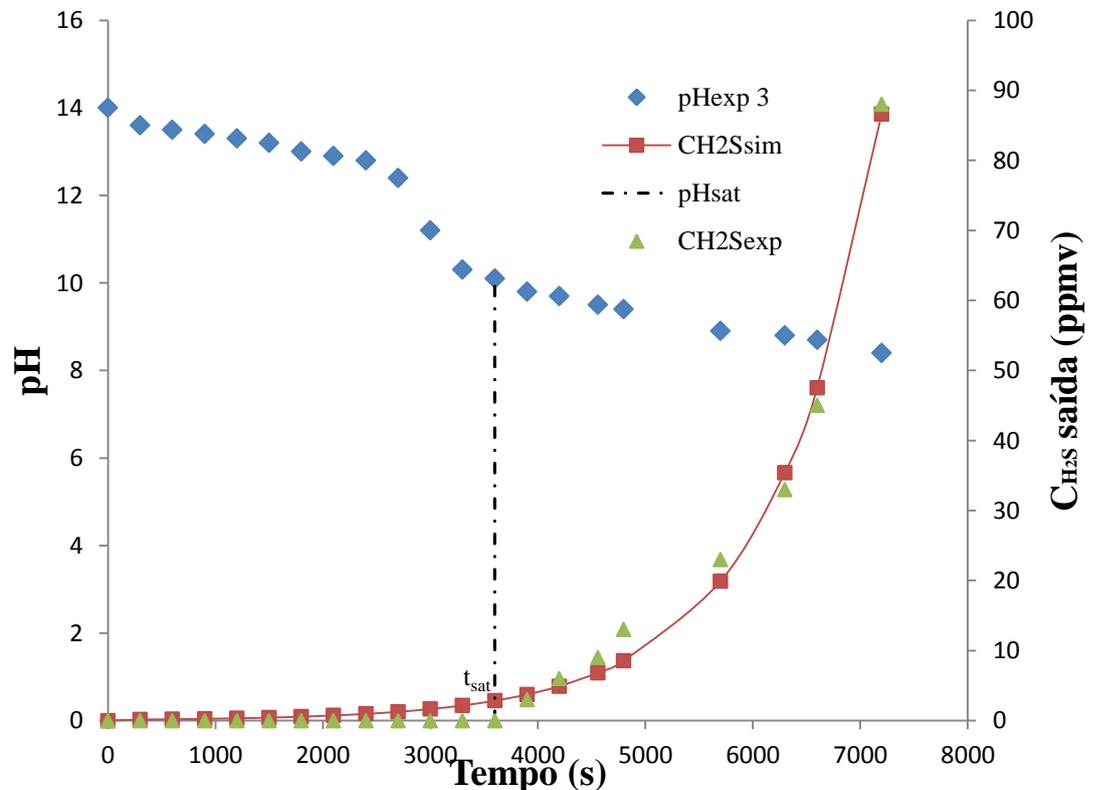


Figura 27 – Comportamento do pH na curva de saturação da solução absorvedora para dados experimentais do teste 3; $C_{\text{H}_2\text{S}} = 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$; $Q = 3,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $C_{\text{NaOH}} = 1000 \text{ mol/m}^3$; $V = 2,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

A Figura 27 mostrou que os resultados conjugados de pH da solução absorvedora e concentração de saída de H₂S estão fidedignos com os esperados, e as curvas comportaram-se de modo similar aos resultados experimentais, em que o pH pra detecção da presença de H₂S no sistema girou em torno de 10, de acordo com Lima Sobrinho (2008). Segundo a ANP (2015), a especificação para concentração máxima de H₂S no gás natural não deve ultrapassar os 10,0 ppm (0,000409 mol/m³), que na Figura acima é registrada para valores de pH e tempo de saturação em torno de 9,6 e 85 minutos, respectivamente.

Em trabalho realizado por Xiaolei *et al.* (2012) em condições operacionais semelhantes ao trabalho em questão, foi mostrado o efeito da concentração de saída do SO₂ e do valor de pH da solução alcalina em função do tempo, no qual o valor de pH diminuiu acentuadamente no processo de absorção e a concentração de saída do SO₂ aumentou rapidamente. De modo semelhante como pode ser visto na Figura 27, o pH da solução absorvedora diminuiu acentuadamente de 14,0 para 9,8 no processo de absorção de H₂S em solução aquosa de NaOH, no sexagésimo minuto, aproximadamente, e a concentração de saída de H₂S aumentou rapidamente a partir de t_{sat} . Isto indicou que o NaOH na fase líquida foi consumido praticamente por completo e o processo de absorção mudou de uma reação química instantânea para uma reação mais lenta, acompanhada de absorção física. Assim, a taxa de absorção torna-se menor e a concentração de H₂S na saída aumenta gradualmente.

Lima Sobrinho (2008) verificou que em todos os experimentos realizados, independente das mudanças nas condições operacionais, a exaustão da solução absorvedora pela absorção do H₂S ocorre quando o pH atinge valores próximos a 10, sendo 9,8 um valor mais representativo para o pH no qual a solução absorvedora deve ser trocada ou regenerada. A partir deste limiar a concentração do contaminante no gás sobe abruptamente, demonstrando que é inviável operar o sistema além deste limite.

Maat *et al.* (2004) em seus estudos com coluna de bolhas para a absorção de H₂S numa solução aquosa de NaOH com concentração suficientemente maior, observou que, a um pH maior do que 11, a conversão de H₂S foi mais ou menos independente do pH e da concentração inicial de H₂S no gás e que quando o pH caiu abaixo de 9,5, a eficiência de remoção diminuiu significativamente, correspondendo a resultados semelhantes encontrados nesse trabalho.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A absorção do gás natural em solução aquosa de hidróxido de sódio acompanhada por uma reação química irreversível instantânea em colunas de bolhas foi estudada teórica e experimentalmente. Um modelo simples e realista baseado na teoria de dois filmes foi desenvolvido e analiticamente resolvido, tendo-se o cuidado de incorporar os principais mecanismos envolvidos, a fim de permitir a modelagem e as simulações pretendidas, satisfazendo as condições reais adotadas do processo e culminando com o atingimento das metas do trabalho.

Os resultados experimentais indicam que as equações teóricas baseadas na transferência de massa física e com reação química preveem muito de perto o desempenho da coluna de borbulhamento para dessulfurização do gás natural utilizando o hidróxido de sódio como absorvente.

As predições mostraram concordância satisfatória com os resultados experimentais, o que valida o modelo de transferência de massa proposto. Os resultados obtidos pra tempo de saturação da solução absorvedora estão condizentes com os encontrados na literatura.

O modelo desenvolvido permitiu avaliar a absorção de H_2S em uma coluna de borbulhamento com líquido estagnado, a partir de uma relação de operação entre as concentrações de entrada e a de saída de gás, propiciando a este tipo de processo um tratamento de dados mais simplificado e em condições operacionais relacionadas com um sistema em regime transiente.

Alguns aspectos necessitam de estudos posteriores, tais como:

- Criar modelo mais abrangente, contemplando as demais reações envolvidas;
- Avaliar experimentalmente o coeficiente de transferência de massa;
- Avaliar os efeitos térmicos no processo;
- Analisar experimentalmente o comportamento do sistema para diferentes concentrações de H_2S na alimentação do gás e confrontá-los com o modelo;
- Estudar o efeito da concentração de álcali sobre a eficiência de absorção do H_2S ;
- Estudar o efeito da passagem de gás sobre a concentração da solução de lavagem (“*stripping*” da água).

6. REFERÊNCIAS

- AMARAL, A., **Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas**. Dissertação de Mestrado, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, 2009.
- ANP, **Agência Nacional de Petróleo**. O que é Processamento de Gás Natural? <http://www.anp.gov.br/>. Acessado no dia 03/02/2014.
- ASENDRYCH, D., NIEGODAJEW, P., DROBNIAK, S. **CFD Modelling of CO₂ Capture in a Packed Bed by Chemical Absorption**, Chemical and Process Engineering. v. 34, p. 269 – 282, 2013.
- ASTARITA, G.; GIOIA, F. **Simultaneous Absorption of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Hydroxide Solutions**. v. 4, n. 2, p. 317 - 320, 1965.
- ASTARITA, G., SAVAGE, D., BISIO, A. **Gas treating with chemical solvents**. 1 Edition. J. Wiley and Sons. p. 493, 1983.
- BARBOSA, C. “Uma abordagem de equilíbrio para absorção de CO₂ e H₂S em soluções aquosas de etanolaminas”. Dissertação de Mestrado, EQ - UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2004.
- BASHIPOUR, F., KHORASANI, N., RAHIMI, A. **Mathematical Modeling and Genetic Algorithm Optimization of Reactive Absorption of H₂S**. Chem. Eng. Technol., v. 37, p. 2175 – 2184, 2014.
- BONTOZOGLU, V., KARABELAS, J. “**Numerical Calculation of Simultaneous Absorption of H₂S and CO₂ in Aqueous Hydroxide Solutions**”. Chemical Process Engineering Research Institute and Department of Chemical Engineering, v. 30, n°. 12, 1991.
- CARROL, J. **A discussion of effect of pH on solubility of hydrogen sulfide**. Aqualibrium. Available on line in www.telusplanet.net/public/jcarroll/ion.htm, 1998.
- CARVALHO, F. Gás natural como fator de competitividade da indústria química. Dissertação de Mestrado, NPAG/UFBA, Salvador, BA, 2005.
- CHAKRABORTY, D., KRISHNA, R., CHAKRABORTY, S., MEIKAP C. **Hydrodynamic Characteristics of a Sparged Gas - Liquid Contactor for Fine Bubble Generation**. Ind. Eng. Chem. Res. v. 48, p. 11225 - 11229, 2009.
- CLESCERI, L.; GREENBERG, E., EATON, D. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed., Washington, 1998.
- CLIF, R., GRACE, R., WEBER, E. **Bubbles, Drops and Particles**. Montreal: Academic Press Inc. p. 380, 1978,
- DARMANA, D., DEEN, G., KUIPERS, M., HARTEVELD, K., MUDDE, F. **Numerical study of homogeneous bubbly flow: Influence of the inlet conditions to the hydrodynamic behavior**. International Journal of Multiphase Flow. v. 35, p. 1077, 2009.

DECKWER, D. **Bubble columns Reactos**, New York: Ed. Wiley, 1985.

EBRAHIMI, S., KLEEREBEZEM, R., LOOSDRECHT, M., HEIJNEN, J. **Kinetics of the reactive absorption of hydrogen sulfide into aqueous ferric sulfate solutions**. Chemical Engineering Science. v. 58, p. 417 – 427, 2003.

SILVA FILHO, Ferreira. Avaliação e modelagem da absorção de H₂S do gás natural em coluna de leito estagnado. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

GHAEMI, A., SHAHHOSSEINI, H. **"Nonequilibrium Dynamic Modeling of Hydrogen Sulfide Absorption Using Diglycolamine Solution"**. Iranian Journal of Chemical Engineering. vol. 10, n°. 1 (Winter), 2013.

HORIKAWA, S., ROSSI, F., GIMENES, L., COSTA, M., SILVA, C. **Chemical absorption of H₂S for biogas purification**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 21, n°. 3, p. 415 - 422, 2004.

HUTTENHUIS, G., AGRAWAL, J., HOGENDOORN, A., VERSTEEG, F. **Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine**. Journal of Petroleum Science and Engineering. v. 55, p. 122 – 134, 2007.

ILIUTA C., LARACHI, F., GRANDJEAN, A. **Solubility of hydrogen sulfide in aqueous solutions of Fe(II) complexes of trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid**. Fluid Phase Equilibria, v. 218, p. 305 – 313, 2004.

KALE, C., GÓRAK, A., SCHOENMAKERS, H. **Modelling of the reactive absorption of CO₂ using mono-ethanolamine**. Laboratory of Fluid Separations, Dortmund, Germany, 2013.

KANTARCI, N., BORAK, F., ULGEN, O. **Bubble column reactors - Review**. Process Biochemistry, v. 40, p. 2263 - 2283, 2005.

KOHL, A., NIELSEN, R. **Gas Purification**. 5 ed. Houston, p. 1410, 1997.

KRISHNA, R., BATEN, M. **Scaling up bubble column reactors with the aid of CFD**. Trans IChemE, v. 79, 2001.

LIMA SOBRINHO, R., MARQUES, J., Dessulfurização do Gás Natural através do processo de Lavagem Alcalina. Trabalho de Conclusão de Curso, DEQ/UFS, São Cristóvão, SE, 2008.

MAAT, H., HOGENDOORN, J., VERSTEEG, G. **The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent - Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions**. Separation and Purification Technology, v. 43, p. 183 – 197, 2005.

MANDAL, P., BANDYOPADHYAY, S. **Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine**. Chemical Engineering Science, n. 60, p. 6438 – 6451, 2005.

MARQUES, J., LIMA SOBRINHO, R., SOUZA, R., SILVA, C., BRAGA, F. **Removal of Natural Gas Acidity Through Absorption in Alkaline Solution Using Ph as a Single Control Process Parameter**. In: XVII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Recife, 2008.

MISSEN, W., MIMS, A., SAVILLE, A. **Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics**. 1 ed., New York, p. 692, 1999.

MOHAMMAD, S., MEMARDOOST, S., MOLAEI, A. “**Comprehensive modeling and CFD simulation of absorption of CO₂ and H₂S by MEA solution in hollow fiber membrane reactors**”. American Institute of Chemical Engineers, v. 60, n° 2, 2014.

OLUTOYE, A., MOHAMMED, A. “**Modelling of a Gas-Absorption Packed Column for Carbon Dioxide-Sodium Hydroxide System**”. Chemical Engineering Department, Federal University of Technology, v. 10, p. 132 – 140, 2006.

PETROBRAS, **Petróleo Brasileiro S. A.** <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/gas-natural/>. Acessado no dia 14/04/2011.

POHORECKI, R. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), USA, 1999.

PRISCILA, S., SECCHI, A., BISCAIA, E. Modelagem e simulação dinâmica de evaporadores contínuos, DINCON 2011, 10^a Conferência Brasileira de dinâmica, controle e aplicações, p. 623 - 626, 2011.

SEADER, D., HENLEY, J. **Separation Process Principles**. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 1998.

SEADER, D., HENLEY, J. **Separation Process Principles**, 2nd ed, 2006.

SIEBERT, C., CAREY, C. Air pollution control in: Standard handbook of plant engineering. Disponível on line em: www.digitalengineeringlibrary.com, Acesso em: 30/06/2014.

SMITH, M., VAN NESS, C., ABBOTT, M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Sétima Edição, Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

TREYBAL, E. **Operaciones de Transferencia de Massa**. Segunda edição, McGRAW-HILL, 1980.

SADEGH, N. **Acid Gas Removal from Natural Gas with Alkanolamines: A Modeling and Experimental Study**. Ph.D. Thesis Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 2013.

SOUZA, G. Modelagem e simulação do processo de absorção reativa de CO₂ em módulos de membrana. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 2007.

SOCOL, R. Modelagem e simulação do escoamento gás-líquido em leitos borbulhantes nos reatores de colunas de bolha. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU, Blumenau, SC, 2011.

TAYLOR, C., KOOIJMAN, H., KRISHNA, R. **“Real-World Modeling of Distillation”** Chemical Engineering Progress, p. 28 – 39, 2003.

TAYLOR, R., KOOIJMAN, A., HUNG, S. **“A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes”** Computers Chem. Eng, p. 205 - 217, 1994.

VAZ, E., MAIA, L., SANTOS, G. **Tecnologia da Industria do gás natural.** 1 ed., São Paulo, p 416, 2008.

VOGEL, I. **Química analítica qualitativa.** São Paulo: Mestre Jou, 1981.

XIAOLEI, L., CHUNYING, Z., SUMIN, L., YOUGUANG, M. **Mass Transfer of SO₂ absorption with an instantaneous chemical reaction in a bubble column.** Tianjin, China, 2012.

WANG, R. **Investigation on a new liquid redox method for H₂S removal and sulfur recovery with heteropoly compound.** Separation and Purification Technology, v. 31, p. 111 – 121, 2003.

LUYBEN, W. **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers.** 2 ed., Singapore, 1996.

YUSUFF, A., OMOHIMORIA, C., IDOWU, K. **Determination effects of process parameters on CO₂ reactive absorption system by mathematical modeling.** American Journal of Chemical Engineering, v. 2, n°. 2, p. 8 - 13, 2014.