



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOÃO PAULO LOBO DOS SANTOS

**ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A DEPOSIÇÃO DE
ENXOFRE EM DUTOS DE GÁS NATURAL**

Salvador

2013

JOÃO PAULO LOBO DOS SANTOS

**ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A DEPOSIÇÃO DE
ENXOFRE EM DUTOS DE GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. PhD Luiz Carlos Lobato dos Santos

Co-orientador: Prof. PhD Caetano Moraes

Salvador

2013

S237 Santos, João Paulo Lobo dos

Estudo dos fatores que influenciam a deposição de enxofre em dutos de gás natural / João Paulo Lobo dos Santos. – Salvador, 2013.

109 f. : il. color.

Orientador: Prof. Doutor Luiz Carlos Lobato dos Santos

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2013.

1. Gás natural. 2. Métodos de simulação. 3. Enxofre. 4. Gasodutos. I. Santos, Luiz Carlos Lobato dos. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 665.7



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

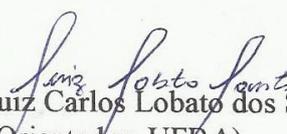


EPUFBA

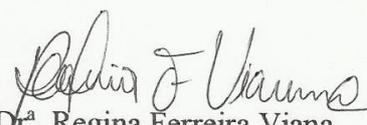
A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **ESTUDO DOS FATORES QUE INFLUENCIAM A DEPOSIÇÃO DE ENXOFRE EM DUTOS DE GÁS NATURAL**, de João Paulo Lobo dos Santos como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Salvador Ba, 11 de abril de 2013.

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos
(Orientador-UFBA)


Prof. Dr. Caetano Moraes
(Co-Orientador - UFRJ)


Prof.^a Dr.^a Regina Ferreira Viana
(UFBA)


Prof. Dr. Alexandre de Castro Leiras Gomes
(UFRJ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por dar-me força e discernimento para vencer mais essa etapa acadêmica e conquistar mais um objetivo em minha vida.

Agradeço ao professor PhD Luiz Carlos Lobato dos Santos, meu orientador, pelo incentivo dado para iniciar este projeto e apoio incondicional durante a sua realização.

Agradeço ao professor PhD Caetano Moraes, meu co-orientador, pelos seus deslocamentos do Rio de Janeiro a Salvador dando apoio para que este projeto fosse concluído.

Agradeço a meu pai Jovino, minha mãe Maria, minha avó Emília, e todos meus irmãos pelo apoio incondicional dado nas horas em que mais precisei, fazendo com que este objetivo se tornasse realidade.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia - FAPESB pelo apoio financeiro dado para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPEQ pela oportunidade dada de ingressar e suporte financeiro para participação em congressos.

Agradeço a todos os colegas de curso que de alguma forma contribuíram ou apoiaram para esta realização, especialmente, ao amigo Erisvaldo Bittencourt pelo suporte dado no desenvolvimento da rotina de programação.

Agradeço a minha noiva Marília Lima pelo carinho, cobranças e apoio durante a realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

O gás natural vem conquistando uma participação cada vez maior na matriz energética mundial. Com isso, as atenções têm se voltado para este combustível, não somente pelo seu potencial de proporcionar estabilidade ao setor elétrico, através da operação das usinas térmicas, mas também, pelos inúmeros benefícios ambientais que o mesmo apresenta quando comparado com outros combustíveis fósseis. Porém, diversos problemas podem ocorrer no transporte do gás natural, sendo a formação e deposição de enxofre elementar (S_8) nos gasodutos um dos mais impactantes, tanto na segurança operacional quanto nos custos de manutenção. A formação e deposição de enxofre nos dutos podem causar sérias consequências para a produção, processamento, operação e transporte de gás. A formação do pó amarelo, como é conhecido o enxofre elementar, pode ser influenciada pelas mudanças nas condições operacionais, como por exemplo, queda de pressão e de temperatura, composição do gás natural e aditivos usados nas tubulações. Neste trabalho buscou-se uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos e as variáveis operacionais que podem influenciar na formação do enxofre elementar. Dentre os mecanismos mais prováveis que levam a formação e deposição do enxofre nas linhas tem-se o fenômeno da nucleação e da dessublimação. Uma ferramenta de grande relevância para avaliar a tendência da corrente de gás a formar gotículas de líquido onde o enxofre pode nuclear e, conseqüentemente, dessublimar é a construção dos diagramas de equilíbrio para a composição do gás natural através do simulador de processo *HYSYS*® usando a equação de estado de Peng-Robinson. Os resultados obtidos mostram como a composição do gás e as condições operacionais podem influenciar a quantidade de enxofre depositada nas linhas. A partir dos resultados obtidos torna-se possível propor soluções que possam reduzir ou eliminar a formação deste composto durante o transporte do gás natural através de gasodutos.

Palavras chaves: Gás Natural, simulação, enxofre elementar, dessublimação, nucleação.

ABSTRACT

Natural gas has presented an increasing participation in the global energy matrix. Thus, attention has turned to this fuel, not only for its potential to provide stability to the electricity sector, through the operation of thermal power plants, but also by numerous environmental benefits that it offers compared to other fossil fuels. However, several problems may occur during transportation of natural gas, such as the formation and deposition of elemental Sulfur (S_8) in pipelines. These are some of the major problems concerned to operational safety and maintenance costs. The formation and deposition of sulfur in pipelines can cause serious consequences for the production, processing, operation and transportation of gas. The formation of the yellow powder, as the elemental sulfur is known, can be influenced by changes in the operating conditions, such as pressure and temperature drop, gas composition and additives used in pipelines. This work aims at the understanding of mechanisms which control the elemental sulfur and investigating operating variables which may influence its formation. Results show that nucleation and desublimation are the most likely mechanisms involved in the analyzed process. A very important tool to evaluate the tendency of the gas stream to form liquid droplets, in which nucleation and desublimation of sulfur can occur. The construction of the natural gas equilibrium diagram through the use of HYSYS® process simulator has shown to be phase equilibrium is well represented by Peng-Robinson equation of state. In general, by analyzing show gas composition and operating conditions influence the amount of the deposited sulfur, it is possible to propose solutions to reduce or eliminate its formation inside pipelines.

Keywords: Natural Gas, simulation, elemental sulfur, desublimation, nucleation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases PT do enxofre elementar puro.....	24
Figura 2 – Dependência das estruturas moleculares do enxofre na fase vapor com a temperatura.....	25
Figura 3 – Enxofre elementar depositado em um regulador de pressão.....	28
Figura 4 – Envelopes de fases para quatro composições distintas de gás natural.....	33
Figura 5 – Enxofre elementar depositado a jusante de um regulador de pressão.....	34
Figura 6 – Comparação entre as simulações realizadas pelo <i>HYSYS®</i> e o modelo <i>gas way</i> no <i>Microsoft Excel</i>	37
Figura 7 – Mapa de Equilíbrio de Enxofre Elementar na faixa de temperatura de 273 K e 343 K.....	38
Figura 8 – Comparação dos dados experimentais com os resultados calculados pela equação de Peng-Robinson.....	41
Figura 9 – Solubilidade do enxofre em sulfeto de hidrogênio.....	41
Figura 10 – Comparação entre os valores de solubilidade do enxofre em misturas de gases calculados pelo modelo (linhas) e os dados experimentais (símbolos) a 373,15 K obtidos por Shuai e Meisen (1995).....	42
Figura 11 – Curvas de solubilidade do enxofre em metano puro.....	43
Figura 12 - Curvas de solubilidade do S ₈ para a composição gás B (linhas cheias) e gás H (linhas tracejadas).....	44
Figura 13 – Solubilidade do enxofre no metano a 363,15 K.....	45
Figura 14 – Dada de solubilidade do enxofre líquido (círculos branco) e enxofre sólido (círculos pretos).....	46
Figura 15 – Comparação da solubilidade do enxofre em H ₂ S, CO ₂ e CH ₄	47
Figura 16 – Corrosão com ocorrência de pite.....	50
Figura 17 – Efeito do conteúdo de enxofre na taxa de corrosão do aço a 90 °C	50
Figura 18 - Válvula do tipo gaiola labirinto mostrando depósitos de enxofre elementar.....	51
Figura 19 – Redução de área aberta ao fluxo com a permeabilidade. Modificado de Mei <i>et al.</i> (2006).....	52

Figura 20 – Curva de ruptura para a resina A-847.....	53
Figura 21 – Curvas de solubilidade do enxofre na corrente de gás.....	54
Figura 22 - Esquemático da instalação com uma válvula pré-piloto para operação com uma quebra de pressão em dois estágios.....	55
Figura 23 - Simulação do envelope de fase em função da redução de pressão.....	56
Figura 24 – Diagrama de solubilidade para o campo de Hasbah.....	57
Figura 25 – Comparação das curvas de orvalho preditas pelo <i>HYSYS</i> ® e os valores obtidos das correlações experimentais de DePriester para o gás natural com composição equivalente a do PCE.....	71
Figura 26 – Comparação das curvas de orvalho preditas pelo <i>HYSYS</i> ® e os valores obtidos das correlações experimentais de DePriester para o gás natural com composição equivalente a do Espírito Santo.....	74
Figura 27 - Curvas de equilíbrio líquido-vapor, experimentais e calculadas, para o sistema CH ₄ - H ₂ S a 277,59 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson.....	75
Figura 28 - Curvas de equilíbrio, experimentais e calculadas, para o sistema CH ₄ – CO ₂ a 219,26 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson.....	76
Figura 29 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do CE/RN.....	78
Figura 30 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do Espírito Santo.....	78
Figura 31 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do RJ.....	79
Figura 32 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do Campo-Escola/UFBA.....	79
Figura 33 – Comparação entre as curvas de orvalho para as quatro composições de gás natural.....	80
Figura 34 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do CE/RN com H ₂ S.....	82
Figura 35 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do ES com H ₂ S.....	82
Figura 36 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do RJ com H ₂ S.....	83
Figura 37 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do Campo-	

Escola com H ₂ S.....	83
Figura 38 – Comparação entre as curvas dos pontos de orvalho para as quatro composições de gás natural, com e sem a presença de H ₂ S.....	84
Figura 39 – Comparação das curvas de pontos de orvalho do gás natural com e sem a presença de N ₂	85
Figura 40 – Comparação entre as curvas de pontos de orvalho com e sem a presença de CO ₂	86
Figura 41 – Comparação entre as curvas de pontos de orvalho do gás do Projeto Campo-Escola com e sem a presença de O ₂	87
Figura 42 – Comparação entre as curvas de pontos de orvalho para o gás natural do Projeto Campo-Escola variando a fração molar de enxofre.....	88
Figura 43 - Perfil da taxa de nucleação em função da temperatura ao longo do duto.	91
Figura 44 – Comparativo da influência da composição da corrente de gás no perfil de taxa de nucleação.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do gás natural.....	21
Tabela 2 – Propriedades e formas do enxofre.....	23
Tabela 3 – Composição molar das misturas de gases estudados.....	43
Tabela 4 – Principais locais afetados pela deposição de enxofre elementar e seus respectivos impactos.....	49
Tabela 5 – Composição gás natural do Projeto Campo-Escola UFBA/ANP.....	59
Tabela 6 – Cálculos dos valores de K para o gás natural com composição equivalente do Projeto Campo-Escola/UFBA/ANP.....	70
Tabela 7 – Cálculos dos valores de K para o gás natural com composição equivalente a do Espírito Santo.....	73
Tabela 8 – Parâmetros de entrada na rotina do MATLAB para cálculo do perfil de taxa de nucleação do campo de Fazenda Mamoeiro.....	90

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

01-FMO-01- BA	Nomenclatura do poço
A	Parâmetro de interação binária
A-847	Resina de troca iônica
a_i	Parâmetro de mistura para a espécie i pura
AM	Amazonas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B	Parâmetro de interação binária
b_i	Parâmetro de mistura para a espécie j pura
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
C₃₊	Frações maiores que o propano
C₆H₆	Hexano
CE/RN	Ceará/Rio Grande do Norte
CG-MS	Cromatografia de Massa
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de Carbono
COS	Sulfeto de Carbonila
CPA	<i>Cubic-Plus-Association</i>
CS₂	Dissulfeto de Carbonila
ELV	Equilíbrio Líquido/Vapor
ES	Espírito Santo
Fe₃O₄	Óxido de Ferro
GCV	<i>Gas Control Valve</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GN	Gás Natural
H₂	Hidrogênio
H₂O	Vapor D'água
H₂S	Sulfeto de Hidrogênio
ICP-MS	Indução – Espectrometria de Massa
J	Taxa de nucleação
K	Fator pré-exponencial
K	Kelvin

k_B	Constante de Boltzmann
K_i	Razão de equilíbrio
$k_{i,j}$	Coefficiente de interação binária entre o componente i e j
kPa	Kilopascal
M	Volume molar do enxofre
MM	Massa Molar da substância
MPa	MegaPascal
N	Número de moléculas condensáveis
N	Número de moles
N_A	Número de Avogadro
NO_x	Óxido de Nitrogênio
O₂	Oxigênio
°C	Graus <i>Celsius</i>
°F	Graus <i>Fahrenheit</i>
P	Pressão
P_c	Pressão Crítica
PCE	Projeto Campo-Escola
PCV	<i>Pressure Control Valve</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
psia	Pressão absoluta
R	Constante universal dos gases
R2010a	Versão do MatLab
RJ	Rio de Janeiro
RSH	<i>Mercaptans</i>
S	Enxofre
S₈	Enxofre Elementar
SO₂	Dióxido de Enxofre
SO_x	Óxido de Enxofre
SP	São Paulo
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>
Ss	Saturação de Enxofre

S_x	Enxofre sem forma definida
S_α	Enxofre Rômbico
S_β	Enxofre Monoclínico
T	Temperatura
T_b	Temperatura no ponto de bolha
T_{br}	Temperatura reduzida no ponto de bolha
T_c	Temperatura Crítica
TCN	Teoria Clássica da Nucleação
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UPGN	Unidades de Processamento de Gás Natural
V	Volume molar
V7	Versão do <i>HYSYS</i> ®
v_s	Volume molecular do soluto
W	Fator acêntrico
x_i	Fração dos componentes no estado vapor
y_E	Fração molar do soluto em condições de extração
y_i	Fração molar de vapor da espécie i
y_j	Fração molar de vapor da espécie j
α_c	Fator de condensação
Θ	Fator não isotérmico
σ	Tensão interfacial do soluto
ρ_M	Densidade da mistura
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	16
1.1.	Motivação.....	18
1.2.	Objetivos.....	19
2.	Fundamentação Teórica.....	20
2.1.	Gás Natural.....	20
2.2.	O Enxofre.....	23
2.3.	A Origem do Enxofre Elementar no Gás Natural.....	26
2.4.	Nucleação.....	29
3.	Estado da Arte da Formação e Deposição do Enxofre Elementar.....	30
3.1.	Mecanismos de Formação do Enxofre Elementar.....	30
3.1.1.	Formação do Enxofre Elementar Via Reações Químicas.....	31
3.1.2.	Processos de Condensação Retrógrada de Hidrocarbonetos e Nucleação.....	33
3.1.2.1.	O Simulador de Processos <i>HYSYS</i> ®.....	36
3.1.3.	Dessublimação do Enxofre da Fase Vapor.....	38
3.2.	Solubilidade do Enxofre em Correntes de Gás Natural.....	40
3.3.	Problemas Encontrados em Unidades de Operação Oriundos da Formação e Deposição de Enxofre Elementar.....	48
3.4.	Medidas Adotadas no Controle da Formação e Deposição de Enxofre em Unidades de Operação.....	52
4.	Metodologia.....	59
4.1.	O Projeto Campo-Escola da UFBA/ANP.....	59
4.2.	O Simulador de Processos.....	60
4.3.	Condensação Retrógrada e Nucleação.....	63
5.	Resultados e Discussões.....	68
5.1.	Equação de Peng-Robinson x Correlações Experimentais de DePriester.....	68
5.2.	Influência dos Componentes na Solubilidade do Enxofre no Gás Natural.....	77
5.2.1.	Influência da Composição do Gás Natural.....	77
5.2.2.	Influência do H ₂ S na Solubilidade do Gás Natural.....	81
5.2.3.	Influência da Presença de N ₂ na Composição do Gás Natural.....	84

5.2.4.	Influência da Presença de CO₂ na Composição do Gás Natural.....	86
5.2.5.	Influência da Presença de Oxigênio na Composição do Gás Natural.....	87
5.2.6.	Influência da Presença de Enxofre na Composição do Gás Natural.....	88
5.3.	Taxa de nucleação.....	89
6.	Conclusões.....	97
7.	Sugestões de Trabalhos Futuros.....	98
8.	Referências Bibliográficas.....	99
9.	Anexos.....	106

1. Introdução

O Gás Natural – GN é definido pela lei 11.909, de março de 2009, como sendo “todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso em condições normais de pressão e temperatura extraído diretamente de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos incluindo gases úmidos, secos, e residuais”. Sendo um subproduto do petróleo, caso não exista demanda, parte deste gás pode ser queimado ou utilizado em regiões produtoras, refinarias, e até mesmo reinjetado nos poços com objetivo de proporcionar maior recuperação do petróleo. Quanto aos aspectos ligados a segurança, considera-se que este produto apresenta condições energéticas mais seguras devido ao baixo número de mortes por acidentes quando comparado com outras fontes de energia. Em casos de escapeamento, os processos de limpeza são simples e com baixo nível de complexidade (ANP, 2009).

O gás natural vem conquistando uma participação cada vez maior na matriz energética mundial em virtude de seu potencial de proporcionar estabilidade ao setor elétrico e de mitigar o risco hidrológico, através da operação das usinas térmicas para geração de eletricidade. Além disso, essa fonte de energia apresenta inúmeros benefícios ambientais quando comparado a outros combustíveis fósseis, tais como: reduções de emissões de dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado e dióxido de carbono (CO₂).

Devido ao crescimento industrial, o consumo de gás natural vem crescendo muito no Brasil nos últimos anos. Desta forma, a preocupação com as questões ambientais, durante o transporte e distribuição deste combustível deve ser assegurada. Com o aumento dos volumes transportados e da rigidez da legislação em vigor, a preocupação com contaminantes tornou-se mais crítica, pois, pequenas proporções de contaminantes, aceitas no passado, não podem mais ser praticadas atualmente pelos transportadores de modo a se manter a qualidade do produto entregue a consumidor.

Quanto aos aspectos econômicos, o gás natural é mais barato que outras formas de combustíveis, além de reduzir os custos com manutenções, pois, sua queima forma menor quantidade de resíduos em partes internas de motores e não dilui o óleo lubrificante no motor. Devido a sua versatilidade se faz um competidor em potencial quando comparado com outros combustíveis alternativos como GLP e óleo diesel, que

também são aplicados em diversos ramos do mercado para geração de eletricidade, força motriz e calor (NOBREGA, 2011).

Dentre os diversos problemas que podem ocorrer nas cadeias de produção e transporte do gás natural pode-se citar a corrosão causada pela presença de água e contaminantes, como por exemplo, o enxofre elementar (S_8). A formação do enxofre elementar, nas linhas que transportam correntes de gás natural, ocorre principalmente nos pilotos de válvulas redutoras de pressão, a partir do efeito Joule-Thompson. Segundo Nickless (1968), sulfeto de hidrogênio (H_2S) pode reagir com enxofre para produzir polissulfetos, compostos que, uma vez formados nas linhas de gás causam bloqueios no processo global de transporte. Isto tem exigido atenção especial das empresas transportadoras que estudam uma maneira de compreender os diferentes mecanismos de formação de enxofre elementar de modo a evitá-los.

A formação de enxofre elementar não é um problema exclusivo do transporte já que na etapa de produção também é observada a presença de enxofre elementar nas plantas de processamento do gás. De acordo com Freitas *et al.* (2008), a presença de enxofre elementar em correntes de gás natural pode causar sérias consequências para a produção, processamento, operação e transporte de gás. A geração deste composto pode ocorrer em uma variedade de condições de operação, influenciadas pela composição do gás, tipos de aditivos usados nas tubulações (como glicóis e odoríferos), condições internas das tubulações, parâmetros operacionais e, particularmente, nas condições de redução de pressão em determinados trechos da linha.

Segundo Gentil (2011), o processo corrosivo é o principal responsável por uma série de problemas, como explosões de caldeiras, rompimentos de adutoras de água ou derramamentos de petróleo, devido a furos em tanques e oleodutos. Nas instalações de refino de petróleo e petroquímicas, cerca de 50% das falhas de materiais são creditadas à corrosão.

A presença de compostos à base de enxofre no GN pode causar corrosão em diferentes tipos de materiais metálicos, presentes tanto em equipamentos de geração de energia, tais como as células a combustível, quanto em veículos automotores. Além de problemas operacionais, a presença destes compostos pode acarretar aumento nas emissões de poluentes do tipo SO_x (FERREIRA, 2006).

1.1. Motivação

A deposição do S_8 nos gasodutos é um fenômeno que vem sendo cada vez mais observado e estudado (PACK, 2005; CÉZAC *et al.*, 2007; CLOAREC *et al.*, 2012). Apesar de ser muito conhecido por décadas, como a causa de entupimentos no topo de poços de reservatórios de petróleo, foi a partir de 1990 que este fenômeno foi detectado nos sistemas de transporte de gás natural que operam em altas pressões. Com o aumento no consumo de GN este problema tornou-se muito mais evidente e tem criado problemas significativos de operação e manutenção, tornando-se bastante custoso para indústria. Desta forma, a compreensão do problema, e conseqüentemente a busca de uma solução, é de grande impacto na operação dos sistemas de transporte do gás natural, visto que, ajudará na redução dos custos de manutenção, bem como, na diminuição da realização de inspeções internas nos equipamentos que integram o sistema.

A cinética de formação do enxofre elementar a partir de outras substâncias não é bem conhecida, bem como, o fenômeno da dessublimação, que ocorre no sistema de transporte do gás, não é bem compreendido. No sistema de transporte de gás, geralmente em altas pressões, a geração de enxofre elementar pode ocorrer em uma variedade de condições de operação. Estas condições são influenciadas por um conjunto de variáveis que envolvem a composição do gás, aditivos usados nas tubulações, condições internas das tubulações e parâmetros operacionais. Logo, como ainda não se sabe exatamente a causa deste problema, a necessidade deste tipo de estudo torna-se extremamente relevante para que seja possível compreender os fatores que levam a formação e deposição do enxofre elementar.

A principal motivação para a realização deste trabalho está voltada para o seu potencial impacto na indústria de óleo e gás. A compreensão teórica do problema, bem como, a proposta de medidas que venham a mitigá-lo, irá conferir uma maior confiabilidade e segurança aos processos de transporte do gás natural. Além disso, será de grande relevância quanto aos aspectos econômicos, pois terá como consequência a redução dos custos de manutenção dos equipamentos envolvidos no processo.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral o de buscar uma melhor compreensão, do ponto de vista teórico, dos fatores que estão relacionados com a formação e deposição do enxofre elementar em dutos de gás natural. Com isso, através da compreensão dos seus mecanismos de formação, serão avaliadas alternativas que possam minimizar ou eliminar a formação deste composto indesejável que afeta a segurança operacional e gera aumento significativo dos custos de transporte de gás natural em gasodutos.

O trabalho envolverá a construção de envelopes de fases para vários conjuntos de condições operacionais através de simulações do sistema de escoamento do gás natural em dutos, usando o *software HYSYS®*. A construção destes diagramas de equilíbrio é essencial para o entendimento dos fatores que levam a formação e deposição do enxofre. Dados reais das condições operacionais do Projeto Campo-Escola da UFBA serão usados nas simulações e incluem a composição do gás natural, quantidades de enxofre elementar e H₂S presentes, condições de temperatura, pressão e vazão de produção de gás. A análise crítica dos resultados obtidos levará a se propor uma solução que ajude a reduzir ou eliminar a formação do enxofre elementar nestes dutos.

Estudos anteriores envolvendo a formação e deposição do enxofre elementar nas linhas de transmissão de gás natural discutem diversos mecanismos como relevantes para a causa do problema. Dentre os mecanismos propostos o fenômeno da nucleação é citado como um dos fatores que pode contribuir para o processo de formação e deposição do enxofre. No entanto, os estudos sobre o processo de nucleação ainda são incipientes levando à necessidade de mais pesquisas nesta área. Portanto, faz parte dos objetivos específicos deste trabalho, a avaliação deste mecanismo de formação do enxofre elementar, buscando-se com isso uma melhor compreensão da contribuição do fenômeno da nucleação no processo de formação e de deposição do S₈.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Gás Natural

O GN é obtido pela decomposição da matéria orgânica através da ação de bactérias anaeróbias, pela degradação da matéria orgânica ou pela alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos (VIEIRA *et al.*, 2005). A matéria orgânica após passar por uma série de transformações termoquímicas dá origem ao chamado querogênio na etapa de diagênese. Com a continuidade do aumento das condições de pressão e temperatura, o querogênio passa por novas transformações formando os hidrocarbonetos líquidos na etapa da catagênese. No final do processo de formação do petróleo, durante a metagênese, ocorre o craqueamento das frações líquidas formadas na etapa anterior. Desta forma, este craqueamento dá origem à formação dos componentes mais leves de C₁ até C₄.

O gás natural constitui-se de uma mistura de hidrocarbonetos leves que, em condições normais de pressão e temperatura, encontra-se em estado gasoso. Quanto à origem, o gás natural pode ser classificado como gás associado ou não-associado. É classificado como associado quando no reservatório está dissolvido no óleo e sua produção é determinada diretamente pela exploração do óleo. Já quando é obtido em grande quantidade, diretamente do reservatório, sendo pequeno o volume de óleo produzido, o gás natural é classificado como gás não-associado. O gás natural pode também ser classificado como gás seco ou úmido. O gás seco é composto essencialmente por metano, enquanto no gás úmido estão também presentes etano, propano e butano em proporções variáveis.

A composição do gás natural pode variar de campo para campo, conforme indicado na Tabela 1. Esta composição varia de acordo com a matéria orgânica que lhe deu origem e aos processos naturais (pressão e temperatura) aos quais foi submetido. Sua composição consiste predominantemente de metano e quantidades menores de etano, propano e outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Além dos hidrocarbonetos, outros compostos podem estar associados, como o dióxido de carbono, água, compostos de enxofre, e mais raramente hélio e hidrogênio.

A presença de gases ácidos (CO₂ e H₂S), quando em teores elevados, pode comprometer a integridade física dos equipamentos, assim como a qualidade do gás. Isto pode inviabilizar a sua transferência e utilização, visto que estes gases na presença

de água formam uma solução ácida que podem causar a corrosão das linhas de transmissão. Portanto, tal fato leva a perdas econômicas e redução nas condições de segurança para transporte do gás natural.

Tabela 1 – Composição típica de gás natural no Brasil.

Composição (% vol)	Ceará / Rio Grande do Norte	Sergipe/ Alagoas	Bahia	Espirito Santo	Rio de Janeiro	São Paulo	Amazonas
Metano	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
Etano	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
Propano	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
Butano	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
Pentano	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C6+	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
Nitrogênio	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO ₂	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H ₂ S (mg/m ³)	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	0

Fonte: Vaz *et al.*, 2008.

A apresentação de uma composição química variada faz com que o gás natural tenha características técnicas bastante interessantes. Isto faz com que o mesmo tenha um amplo campo de utilização, podendo ser utilizado como combustível veicular, domiciliar, industrial e na recuperação secundária de petróleo. De acordo com Freitas *et al.* (2008), o gás natural também pode ser utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímicas (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borrachas), fertilizantes agrícolas (ureia, amônia e seus derivados) e para redução do minério de ferro na indústria siderúrgica. Além disso, o gás natural é menos prejudicial em termos ambientais, visto que a sua queima é mais limpa e emite menos gases que contribuem para o efeito estufa. Desta forma, sua utilização se torna uma boa alternativa na redução dos impactos ambientais.

Segundo Vaz *et al.* (2008), a cadeia produtiva do gás natural é um conjunto de atividades separado nas seguintes fases distintas:

- ✓ Fase de exploração: é a etapa inicial do processo que leva à descoberta de reservatórios onde pesquisas sísmicas e interpretação de resultados, onde conceitos de geologia e geofísica são essenciais.
- ✓ Fase de perfuração: consiste na perfuração de poços exploradores e havendo viabilidade econômica, mais poços são perfurados para delimitar o reservatório e permitir a extração e escoamento dos produtos.
- ✓ Fase de desenvolvimento e produção: depois de confirmada a existência de acúmulo de hidrocarbonetos, inicia-se a fase de desenvolvimento e produção do campo produtor.
- ✓ Fase do condicionamento: é a fase que garante a adequação do gás natural à especificação requerida para o consumo do gás no próprio campo produtor ou para a transferência aos centros processadores conhecidos como Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs).
- ✓ Fase do processamento: é a etapa dentro das UPGNs que garante a especificação técnica adequada para a comercialização do gás ao consumidor final.
- ✓ Fase do transporte: nesta etapa o gás que sai das UPGNs é transportado até os pontos de entrega para a efetiva transferência às companhias distribuidoras estaduais ou diretamente a um grande consumidor. A forma mais utilizada para o transporte do gás natural é por meio de gasodutos de alta pressão com escoamento realizado na fase gasosa e com a utilização de estações de compressão. Em casos específicos o gás natural pode ser transportado em cilindros de alta pressão. Esse sistema é chamado de gás natural comprimido e é utilizado em transporte de pequenos volumes em curtas distâncias.
- ✓ Fase do armazenamento: é uma etapa pouco utilizada no Brasil onde ocorre o armazenamento de gás natural em poços secos de petróleo, minas subterrâneas abandonadas ou cavernas de rochas salinas (rochas impermeáveis) visando garantir o suprimento futuro do mercado consumidor.
- ✓ Fase de distribuição: é a etapa final da cadeia produtiva do gás natural que consiste na entrega do gás ao consumidor final para uso residencial, comercial, industrial, automotivo ou de produção de energia elétrica (usinas termelétricas). A distribuição do gás é realizada por meio de malhas de gasodutos de baixa pressão e de responsabilidade das companhias distribuidoras estaduais.

Este trabalho está focado na etapa que envolve o transporte do gás natural ao longo de gasodutos, principalmente, antes da chegada às UPGNs. Nessa etapa, o gás natural proveniente de campos que não possui plantas de condicionamento ainda não sofreu nenhum tipo de processamento e contaminantes, tais como: gás sulfídrico (H₂S), gás carbônico (CO₂), mercaptans (RSH), vapor de água, sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS₂), podem estar presente no sistema. Estes contaminantes podem facilitar a formação de novas impurezas, como por exemplo, o enxofre elementar, que pode ser formado por processos físico-químicos ou devido a reações químicas.

2.2. O Enxofre

O enxofre é um elemento da família dos ametais e encontra-se no 16º Grupo da Tabela Periódica. Ele é o segundo elemento deste grupo, representado pelo símbolo químico S, possui número atômico 16, massa molar 32,064 g/mol e valências 2, 4 e 6. Como forma cristalina estável, o enxofre ocorre sob as formas alotrópicas alfa e beta; podendo ocorrer ainda sob duas formas amorfas (gama) e duas formas líquidas. O enxofre, nas formas alfa, beta e gama, tem a fórmula S₈, o que significa que em qualquer uma das suas formas alotrópicas o peso molecular equivale a oito vezes o número atômico. Na Tabela 2 são mostradas algumas propriedades do enxofre, em suas formas alotrópicas alfa, beta e gama.

Tabela 2 – Propriedades e formas do enxofre.

Propriedade/Forma	Alfa	Beta	Gama
Cor	Amarela	Amarela pálida	Amarela pálida
Cristalização	Ortorrômica	Monoclínica	Amorfa
Densidade relativa (20 ° C)	2,07	1,96	1,92
Ponto de fusão (° C)	112,8	118,75 – 119,3	120
Ponto de ebulição (° C)	444,6	444,6	444,6

Fonte: Albuquerque *et al.*, 2005.

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65 % em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 % (*p/p*) e 4 % (*p/p*). O enxofre está presente no petróleo sob a forma de sulfetos,

polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com átomos de nitrogênio e/ou oxigênio, gás sulfídrico (H_2S), dissulfeto de carbono (CS_2), sulfeto de carbonila e S_8 (THOMAS *et al.*, 2001). No entanto, para o gás natural, a ocorrência de enxofre elementar é bem comum, visto que este composto é observado com frequência à jusante de locais de queda de pressão nos gasodutos.

No gás natural, o enxofre elementar é o quinto elemento mais abundante, presente em concentrações baixas, geralmente em níveis de ppm. O enxofre, quando presente no gás natural, é um elemento indesejável presente na forma de gás sulfídrico, sulfeto de carbonila, dissulfeto de carbono e mercaptanas. O H_2S quando na presença de água forma uma solução ácida corrosiva e os outros compostos após a queima geram SO_2 que provocam poluição ambiental (VAZ *et al.*, 2008).

Na natureza o enxofre pode ter cerca de trinta formas alotrópicas distintas, porém muitas são misturas, sendo que, somente oito delas parecem ser realmente distintas. O enxofre pode se apresentar em duas fases sólidas distintas, uma de estrutura ortorrômbica (S_α) e outra de estrutura monoclinica (S_β). Em condições de temperatura ambiente a sua forma mais estável é o enxofre rômboico, enquanto o enxofre monoclinico tem a forma estável na temperatura de $95,5\text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 1 mostra o diagrama P x T do enxofre puro onde são exemplificados seus diversos pontos triplos e as suas principais fases.

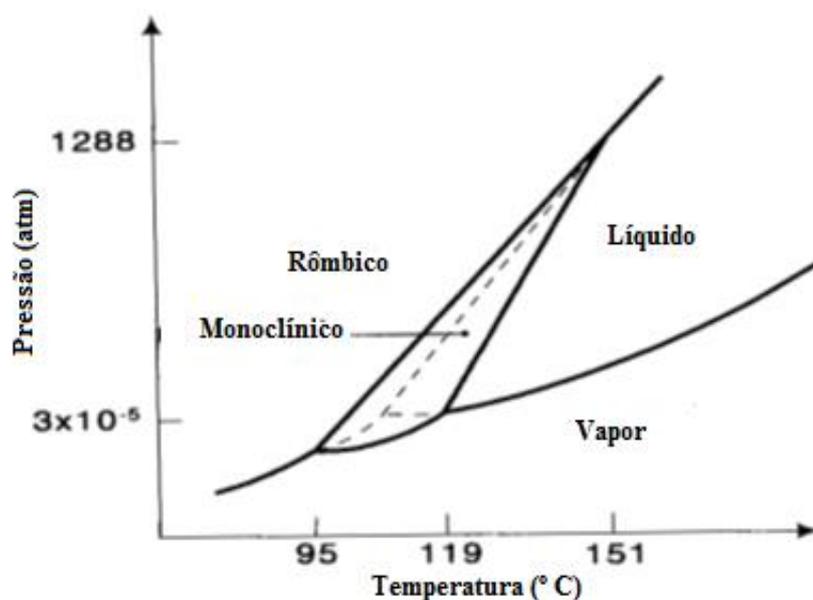
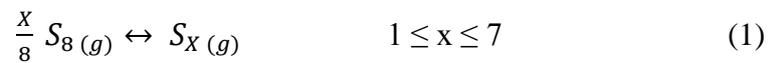


Figura 1 - Diagrama de fases PT do enxofre elementar puro. Modificado de DeHOFF (2006).

Analisando a Figura 1 é possível verificar que a passagem do enxofre diretamente do estado vapor para sólido (dessublimação) se dá em condições de baixas pressões. Estas condições de baixas pressões são encontradas nos gasodutos, em pontos de quebra de pressão, o que justifica serem estes os locais onde ocorre, com maior frequência, a deposição do enxofre elementar.

O enxofre elementar no estado gasoso é um composto complexo, com composição molecular variando de S_2 a S_8 . As diferentes moléculas coexistem por equilíbrio químico, conforme descrito na reação química (1) (PACK, 2005).



As diferenças, apresentadas nas estruturas moleculares do enxofre elementar na fase vapor deve-se a sua dependência com a temperatura, bem como da sua massa molar com a temperatura. Essa dependência pode ser visualizada na Figura 2.

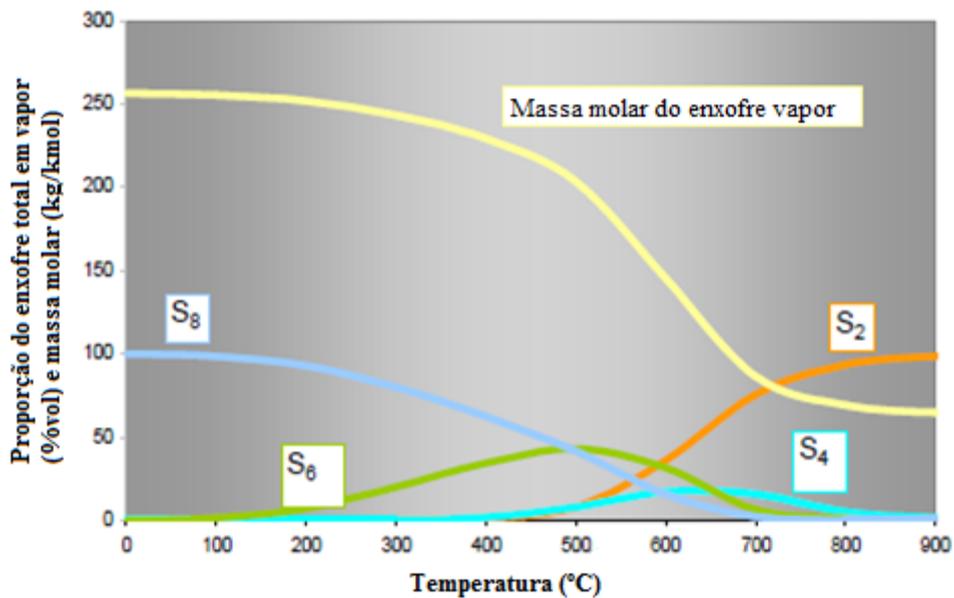


Figura 2 - Dependência das estruturas moleculares do enxofre na fase vapor com a temperatura. Modificado de Pack (2005).

Na Figura 2 é possível verificar que, na faixa de temperatura de 0 a 100 ° C, onde se encontra as condições de temperatura na operação dos gasodutos, praticamente

todo o enxofre na fase vapor encontra-se na forma S_8 . Desta forma, justifica-se o fato da maior parte do enxofre elementar que se deposita no transporte do gás natural ser formado por S_8 .

2.3. A Origem do Enxofre Elementar no Gás Natural

A quantidade de enxofre elementar formada nos sistemas de transporte do gás natural, e que operam a altas pressões, tornou-se muito significativas nos últimos anos em função do aumento no consumo de gás natural. Esta quantidade de enxofre elementar depositado contribui para o aumento dos problemas ligados à operação e manutenção nas estações de produção, processamento, transporte e distribuição do gás natural. Desta forma, o conhecimento da origem deste composto indesejável na corrente de gás natural pode ser um dos pontos chave para ajudar no controle da sua formação e deposição.

A corrosão das tubulações que transportam gás natural pode ocorrer pela presença de compostos sulfurados (H_2S , RSH , COS , etc.), H_2O , CO_2 e O_2 na corrente do gás (PACK, 2005). Estes contaminantes possuem alto potencial para reagir com o ferro, sendo então um possível acelerador do processo de corrosão dos dutos.

A ocorrência mais comum dos compostos sulfurados no gás natural é na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S). De acordo com Mainier e Viola (2005), o H_2S pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza este composto é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Nos segmentos industriais a procedência é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, dentre outros.

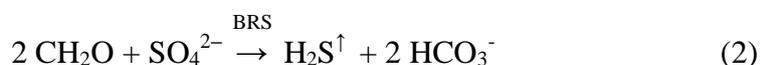
Segundo Bojes *et al.* (2010) vários mecanismos têm sido propostos para explicar a origem da formação e deposição do enxofre elementar em sistemas de transporte de gás natural. Dentre as principais fontes citadas pelos autores podem se destacar: condensação de H_2S em altas temperaturas e pressões, redução termoquímica de sulfatos, oxidação de H_2S pelo oxigênio, dissolução de enxofre elementar em hidrocarbonetos líquidos, entre outros.

Mattiusi *et al.* (2011) também cita como exemplo de fontes naturais de sulfeto de hidrogênio, os reservatórios de petróleo e gás natural e até mesmo fontes naturais de águas quentes.

Tekin *et al.* (1999) conduziram estudos para investigar a formação de enxofre elementar em uma camada de rocha na bacia sedimentar de Sivas, na Turquia. Os dados de carbono orgânico total e de espectrometria de infravermelho indicam que o enxofre teve origem da ação de bactérias. Os estudos sobre estes depósitos de enxofre elementar sugerem a redução da celestina (mineral composto de sulfato de estrôncio) através das atividades metabólicas de bactérias redutoras de sulfato.

O sulfeto de hidrogênio encontrado no gás natural transportado nos gasodutos é, geralmente, proveniente de fontes naturais. A sua geração está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações. Dentre os mecanismos descritos na literatura para a geração do H₂S, nas condições de reservatórios de petróleo e gás natural, destacam-se a atuação bacteriana, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico que resulta da decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfetados presente no interior das rochas. Desta forma, estes ambientes geológicos oferecem condições termoquímicas adequadas para a geração de grandes volumes de H₂S.

Dentre esses mecanismos, o bacteriano que é resultado da ação das chamadas Bactérias Redutoras de Sulfatos (BRS) parece ser o mais significativo. Mainier e Viola (2005) citam que, para o caso das BRS, outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S, conforme mostra a reação (2).



Essas bactérias, atuando em meios anaeróbicos, promovem a decomposição da matéria orgânica e reduzem os sulfatos a sulfetos. Como as condições de pressão e temperatura nas condições de subsuperfície são elevadas, favorecem reações químicas que levam a formação do enxofre elementar. O S₈ formado pode se depositar no próprio reservatório, levando a problemas de produção, devido à redução da permeabilidade da rocha, ou ficando em solução na corrente de gás natural, levando a sua deposição ao longo das tubulações no momento da produção. A redução das condições de pressão e

temperatura, em função da produção, reduz a solubilidade do enxofre elementar na corrente de gás, e isso faz com que ocorra a sua deposição ao longo dos gasodutos e equipamentos de medição. A Figura 3 mostra um exemplo da deposição de enxofre elementar em um equipamento regulador de pressão.



Figura 3 – Enxofre elementar depositado em um regulador de pressão (Pack, 2005).

Dentre os compostos sulfurados listados neste tópico foi possível verificar que o H_2S gerado pelas bactérias BRS é o que possui mais chance de contribuir para a formação do S_8 . Os mecanismos de formação do enxofre elementar, descritos mais adiante, mostrarão algumas reações químicas que são possíveis de ocorrer, em função da presença do sulfeto de hidrogênio, e que possivelmente seria a fonte para a origem do S_8 . Depois de formado, o enxofre elementar presente na corrente de gás na fase vapor pode levar a formação de partículas sólidas através de processos de coagulação e aglomeração surgindo com isso o fenômeno da nucleação.

2.4. Nucleação

A teoria usada para descrever o fenômeno de transição de fase de primeira ordem é a conhecida hoje como Teoria Clássica da Nucleação (TCN). Para a ocorrência desta transição de fase torna-se necessário que a corrente de gás, durante o transporte,

alcance um estado de supersaturação (ou metaestável). Isto não significa que a corrente de gás irá se condensar prontamente ao atingir este estado, no entanto, se ocorrerem modificações nas condições operacionais, como redução de pressão e de temperatura, isto poderá ocorrer. Desta forma, a capacidade da fase inicial de permanecer certo tempo num estado metaestável é uma das mais notáveis características da transição de fase de primeira ordem, visto que ela revela o quanto este estado está separado de um estado estável por uma barreira de energia.

Segundo Pasqua (2003), o processo de transição de fase inicia-se com a formação de um aglomerado da nova fase (ou embrião). Quando este embrião contém uma quantidade mínima de energia, capaz de vencer a barreira energética, ele é denominado núcleo crítico. Logo, conhecer a altura desta barreira de energia é de fundamental importância para a compreensão do processo de nucleação.

Para o entendimento da dimensão desta barreira de energia deve considerar os postulados de Gibbs. A ideia de Gibbs foi tratar o fenômeno da nucleação em um sistema como a mistura de duas partes homogêneas (fases inicial e final) separadas por uma superfície matemática e, portanto nítida. De acordo com Gutzow e Schmelzer (1995), apud Pasqua (2003); a partir desta consideração, Gibbs elaborou os seguintes postulados:

- ✓ O sistema consiste de fases volumétricas homogêneas separadas por uma superfície matemática que representa a região interfacial.
- ✓ Nas duas partes homogêneas (fase inicial e final), as contribuições de quantidades termodinâmicas não se alteram. São iguais àquelas de sistemas macroscópicos e são separadas por uma interface plana.
- ✓ Ainda que não seja possível medir ou definir de forma não ambígua e independente as propriedades termodinâmicas da fase superficial, assume-se que as quantidades superficiais intensivas, potencial químico e temperatura, são iguais aos correspondentes valores da nova fase.

O processo de nucleação pode acontecer de forma homogênea e heterogênea. É considerada homogênea quando aglomerados da nova fase encontram-se emersos na fase atual, de modo que estes não estejam em contato com nenhuma outra fase e/ou outras espécies. Já a nucleação heterogênea ocorre na superfície de corpos estranhos (substratos) em condições de subresfriamento, inferiores às requeridas para a nucleação homogênea, ou seja, a nucleação heterogênea ocorre com mais facilidade.

3. Estado da Arte da Formação e Deposição do Enxofre Elementar

A formação e deposição do enxofre elementar, nas linhas de transmissão de gás natural, tem se tornado um problema comum observado em diversas partes do mundo. O entendimento do processo de formação deste composto, indesejado, tem se tornado objeto de estudo, visto que sua presença traz como consequência problemas em todas as etapas da cadeia de produção do gás natural. Desta forma, uma extensa revisão da literatura se faz necessário, buscando um melhor entendimento dos seus mecanismos de formação, sua solubilidade nos componentes do gás natural, problemas decorrente da sua deposição e as principais medidas que vem sendo adotadas para mitigar ou eliminar os problemas decorrentes da presença deste composto na corrente de gás natural.

3.1. Mecanismos de Formação do Enxofre Elementar

A presença do enxofre elementar nos sistemas de produção já ocorre desde a década de 1970. Alguns estudos datados, da década de 80, já mencionam problemas na produção em função de bloqueios no reservatório devido à deposição de enxofre elementar. De acordo com Hyne e Derald (1980), estando à temperatura do reservatório abaixo do ponto de fusão do enxofre, ele pode passar diretamente do estado vapor para o estado sólido (dessublimação). Este enxofre sólido se deposita nos poros da rocha e a produtividade do reservatório é afetada.

Maktouf (2009) também afirma que a formação de enxofre elementar na indústria de óleo e gás não é recente. Entupimentos causados pela presença de enxofre elementar nas colunas de produção, ou nas proximidades do fundo do poço e reservatórios estão bem documentados. Entretanto, para os sistemas de transporte e distribuição do gás natural, os estudos para o problema da formação e deposição começaram a ser estudados mais recentemente.

Uma etapa que se torna necessária para a mitigação e/ou eliminação do problema da formação e deposição do enxofre elementar é o entendimento do seu mecanismo de formação. Pack (2005) e Cézac *et al.* (2007) citam em seus estudos três teorias que buscam explicar o fenômeno da formação e deposição do S₈ em linhas de transporte do gás natural. São elas:

- ✓ Via reações químicas secundárias com formação de enxofre elementar;

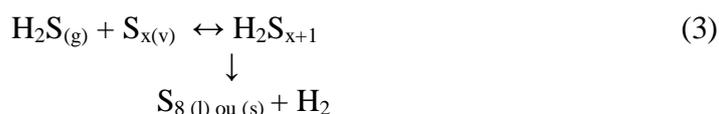
- ✓ Processo de condensação retrógrada de hidrocarbonetos, onde ocorre a solubilização do enxofre, nucleação e posterior deposição;
- ✓ Via dessublimação do enxofre da fase vapor, ocorrendo o depósito de enxofre elementar sólido.

Uma análise de cada um dos possíveis mecanismos será apresentada de forma separada. No entanto, existe a possibilidade que eles possam atuar de forma conjunta. Como exemplos disso, alguns autores afirmam que a formação de núcleos, devido a formação de condensados, é o fator preponderante para tornar as gotículas formadas supersaturadas em enxofre elementar, levando então ao processo de dessublimação.

3.1.1. Formação do Enxofre Elementar Via Reações Químicas

A origem do enxofre elementar no gás natural, conforme discutido anteriormente, está relacionada à presença de compostos sulfurados, como por exemplo, o H₂S. Com isso, a formação do enxofre elementar pode estar relacionada à ocorrência de diversas reações químicas. Alguns autores propõem reações químicas que podem ocorrer, tanto em condições de reservatórios quanto nos gasodutos, e mostram fundamentação para que estas contribuam para a formação do S₈.

O mecanismo proposto por Hyne e Muller (1969), apud Barki (2011), para a formação de enxofre elementar é mostrado na reação química (3).



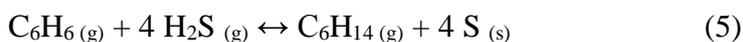
Pack (2005) lista uma série de reações químicas que podem ocorrer na corrente de gás natural. A ocorrência destas reações químicas estaria relacionada à presença, na corrente de gás natural, de espécies ferrosas, compostos sulfurados, aromáticos, mercaptanas e aditivos usados no condicionamento do gás natural.

Pack *et al.* (2009) mostram exemplos de reações químicas que podem ocorrer envolvendo espécies ferrosas e que podem explicar a formação de enxofre elementar na selagem de compressores. Um exemplo destas reações envolvendo espécies ferrosas é dado pela reação química (4):



Estas reações são apresentadas como reações reversíveis, porém, com valores para as constantes de equilíbrio muito elevadas. Isto poderia favorecer a formação dos produtos que, neste caso, um deles é o enxofre elementar. Os autores afirmam ainda que todas estas reações químicas podem formar partículas sólidas, que são transportadas na corrente de gás natural e que as mesmas poderiam ser um acelerador do processo de nucleação heterogênea, a ser tratado mais adiante.

Cézac *et al.* (2007) mencionaram a possibilidade da formação do enxofre elementar ocorrer, a partir de reações químicas, devido à presença de hidrocarbonetos pesados na composição do gás natural, como por exemplo (5):



A formação do enxofre elementar também pode estar relacionada à ocorrência de reações química devido a presença de oxigênio na corrente de gás. Segundo Barki (2011), a presença de enxofre elementar em sistemas contendo H_2S pode também ser associada à oxidação do H_2S pelo oxigênio, de acordo com a reação (6):



A autora justifica ainda que, a presença de oxigênio nos dutos pode ser resultado de operações de limpeza ou injeção de produtos químicos inibidores de corrosão. A autora cita que traços de oxigênio no sistema contendo H_2S são suficientes para oxidá-lo e resultar na formação de enxofre elementar.

Boivin e Oliphant (2011) citam que, no gás úmido, a entrada de oxigênio no sistema é inesperada e pode ocorrer em determinadas circunstâncias como, por exemplo, através da injeção de metanol para prevenir a formação de hidratos. O metanol, muito utilizado no exterior em gasodutos de exportação, é conhecido por ter uma alta solubilidade em presença de oxigênio e tem sido a fonte de muitos problemas de corrosão.

A teoria de formação do enxofre elementar a partir de reações químicas, apesar de possível, como visto anteriormente, não é considerada, por alguns autores (PACK, 2005; CÉZAC *et al.*, 2007), como a mais importante para explicar o fenômeno. O que

eles justificam é que esta teoria não é satisfatória para explicar o local da deposição do enxofre elementar, visto que, o enxofre depositado aparece sempre imediatamente à jusante de uma unidade de redução de pressão. A redução de pressão na corrente de gás natural envolve redução de temperatura, o que não é favorável para a ocorrência das reações químicas. Desta forma, se as reações químicas ocorressem antes destes locais, a deposição não seria localizada, mas sim presente em toda a extensão do gasoduto. Porém, isto não é constatado ao longo dos gasodutos.

3.1.2. Processos de Condensação Retrógrada de Hidrocarbonetos e Nucleação

A condensação retrógrada é o fenômeno onde ocorre a geração de gotículas suspensas na corrente de gás. A presença de hidrocarbonetos pesados pode promover a incidência do fenômeno da nucleação, visto que, essas gotículas servem de núcleo para deposição do enxofre elementar. O enxofre, inicialmente presente na fase gasosa, é dissolvido nestas gotículas (fase líquida). Em seguida, ocorrendo a evaporação das gotículas, em função das mudanças nas condições de pressão e temperatura, o enxofre elementar dissolvido torna-se supersaturado e coagula formando partículas sólidas.

Wilkes e Pareek (2001), apud Cézac *et al.* (2007), identificaram a formação de condensado como uma fonte potencial para o depósito do enxofre sólido como pode ser observado na Figura 4.

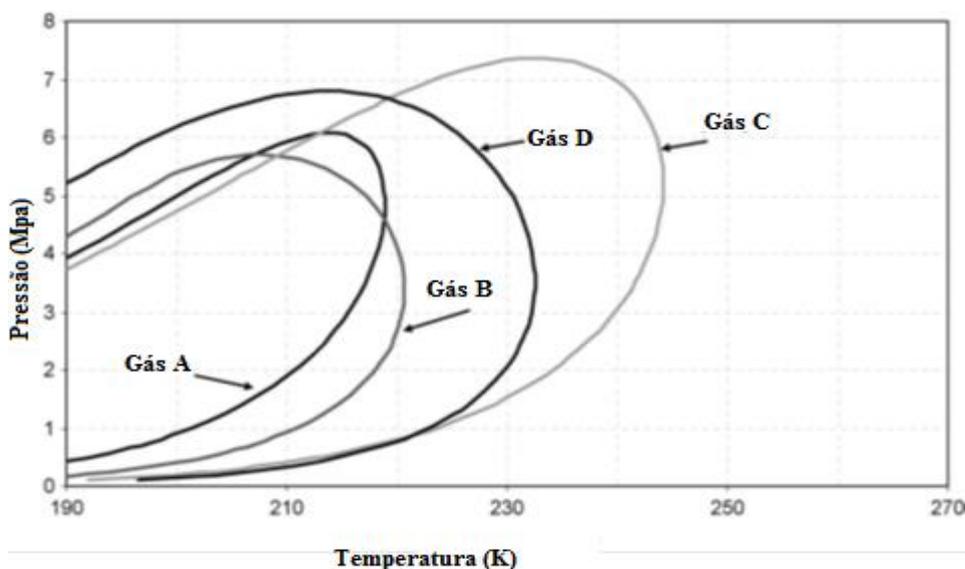


Figura 4 – Envelopes de fases para quatro composições distintas de gás natural. Modificado de Cézac *et al.* (2007).

Conforme pode ser observado na Figura 4, hidrocarbonetos líquidos podem aparecer com a redução nas condições de pressão e temperatura, e com isso dissolver uma parte do enxofre que se encontra na fase vapor. A evaporação do líquido condensado leva a deposição das partículas de enxofre sólido. Portanto, esta teoria poderia explicar a hipótese da localização física da deposição que é a jusante dos locais de redução de pressão, e justifica que a formação de condensado pode ser um dos fatores preponderantes na formação do enxofre elementar.

De acordo com Bojes *et al.* (2010), a formação de condensado em locais onde não há redução de pressão, tem sido vista como uma aliada na prevenção da corrosão ao longo da tubulação. Os autores afirmam que em sistemas onde ocorre a precipitação de enxofre, a presença de condensado dissolve parte deste enxofre e reduz a sua deposição na parte de baixo dos dutos. No entanto, os autores não avaliaram se este condensado, com enxofre elementar dissolvido, ao passar pelos locais de redução de pressão e temperatura não se transformaria em vapor levando, conseqüentemente, à precipitação do enxofre. Pack (2005) mostra na Figura 5 um exemplo de deposição de enxofre elementar à jusante de um regulador de pressão que poderia ser conseqüência da evaporação do condensado levando a precipitação do enxofre que estava dissolvido no líquido/condensado ao reduzir a pressão e a temperatura.



Figura 5 – Enxofre elementar depositado a jusante de regulador de pressão (PACK, 2005).

Segundo Cézac *et al.* (2007), o mecanismo mais provável que promove a deposição de enxofre em tubulações de gás natural é o de nucleação. Sendo assim, a

interrupção deste mecanismo, em alguma de suas etapas, pode ser capaz de reduzir a formação de depósitos de enxofre. De acordo com os autores, o processo de formação e deposição do enxofre passa pelas etapas de nucleação (formação da partícula), coagulação ou/e condensação (crescimento da partícula) e deposição.

O processo de nucleação ao longo dos dutos pode ocorrer tanto de forma homogênea quanto heterogênea. Na nucleação heterogênea, com maior possibilidade de ocorrer, a formação de núcleos é induzida pela presença de corpos estranhos presentes no meio, como exemplo gotículas de condensado, partículas de impurezas ou até a própria superfície da tubulação. Já a homogênea se dá pela formação de núcleos sem a interferência de superfícies ou partículas. No escoamento de gás natural em dutos os dois tipos de nucleação pode ocorrer.

Pack *et al.* (2009) fizeram análises de amostras de enxofre elementar depositado utilizando técnicas de microscopia eletrônica, cromatografia gasosa – espectrometria de massa (CG–MS) e plasma acoplado por indução – espectrometria de massa (ICP–MS) e constataram a presença de hidrocarbonetos simples e complexos nas amostras analisadas. Estas análises também identificaram óleos de compressores, graxa, fluidos para desidratação de gás, entre outros compostos que poderiam servir de núcleos para nucleação heterogênea.

A nucleação pode ocorrer tanto na corrente do gás quanto nas paredes dos dutos. Os núcleos formados na corrente do gás podem se depositar ao longo da tubulação ou nos locais de quebra de pressão, enquanto que os núcleos formados nas paredes da tubulação podem levar à formação de incrustações nas linhas. Em ambos os casos, a consequência imediata é o aparecimento de problemas operacionais, como obstrução das linhas e/ou válvulas e corrosão dos dutos.

Zhu *et al.* (2011) em seus estudos de modelagem para a deposição de enxofre concluíram que, uma vez a concentração de enxofre na fase vapor tenha atingido o seu valor de solubilidade na corrente de gás natural, qualquer mudança nas condições de pressão e temperatura leva a uma instabilidade termodinâmica no sistema. Desta forma, uma rápida queda de pressão no sistema irá favorecer o processo de nucleação. Os autores concluíram ainda que a diferença na concentração de enxofre, entre a corrente de gás natural e superfície do núcleo formado, faz com que mais S₈ se difunda para os núcleos formados, levando ao crescimento das partículas que, posteriormente serão depositadas. A ocorrência de nucleação e crescimento das partículas depende de uma variedade de parâmetros de operação incluindo pressão, temperatura do sistema, o

estado de supersaturação da corrente de gás natural, bem como o tempo disponível para o crescimento das partículas.

A investigação dos mecanismos de formação e deposição do enxofre elementar, apesar de apontarem para uma contribuição relevante do processo de nucleação, foram pouco explorados até o momento. Desta forma, neste trabalho, também será dado ênfase ao processo de nucleação buscando com isso um melhor entendimento deste fenômeno, e conseqüentemente a sua contribuição na formação e deposição do enxofre elementar. Para o estudo da contribuição da nucleação na formação e deposição do enxofre elementar, o simulador de processos *HYSYS*® será de grande relevância, visto que a obtenção dos diagramas de fases dará uma indicação da condensação do gás e da formação de gotículas, onde o enxofre poderá se depositar através do processo de nucleação heterogênea.

3.1.2.1. O Simulador de Processos *HYSYS*®

Os diagramas de fases que serão utilizados para a avaliação do transporte de gás natural foram gerados pelo simulador de processos *HYSYS*®, desenvolvido pela empresa americana AspenTech. Esse *software* é aplicado na simulação de projetos, em estado estacionário ou transiente, de vários equipamentos industriais como trocadores de calor, vasos separadores, compressores, colunas de destilação, fornos, etc. Segundo Nunes (2008), para a indústria petrolífera, o *HYSYS*® pode ser utilizado na simulação de perfuração de poços, produção de hidrocarbonetos, redes de coletas, simulação de plantas de gás natural e plantas de processamento de óleos pesados.

De acordo AspenTech (2003), apud Sant'Anna (2005), as propriedades termodinâmicas das correntes de entrada e saída dos equipamentos, bem como as condições de equilíbrio são calculadas através de equações de estado. O *HYSYS*® possui diversas equações de estado, algumas delas para aplicações específicas (como por exemplo, o pacote de fluidos – *Fluid Package*). Nesse estudo em particular é utilizada a equação de estado Peng-Robinson, por ser a mais recomendada em aplicações de petróleo, gás e petroquímica.

O simulador de processos *HYSYS*® constitui em um pacote computacional fechado. Desta forma, não há como se interferir nas rotinas de cálculo que são empregadas nas simulações. Uma das restrições do simulador é que não é possível se

verificar qual a metodologia empregada para o cálculo do coeficiente de fugacidade, parâmetro mais importante para a estimativa da solubilidade do enxofre no gás natural.

Trica *et al.* (2011) realizaram simulações no *Microsoft Excel*, utilizando a modelagem chamada *gas way*, cujo objetivo foi o de avaliar se a modelagem termodinâmica empregada pelo *HYSYS®* era consistente com os resultados previstos pelo modelo. O modelo *gas way* assume que o coeficiente de fugacidade do enxofre na mistura gasosa é igual ao do enxofre puro na fase sólida. A comparação dos resultados das simulações realizadas por ambos os métodos é apresentado na Figura 6.

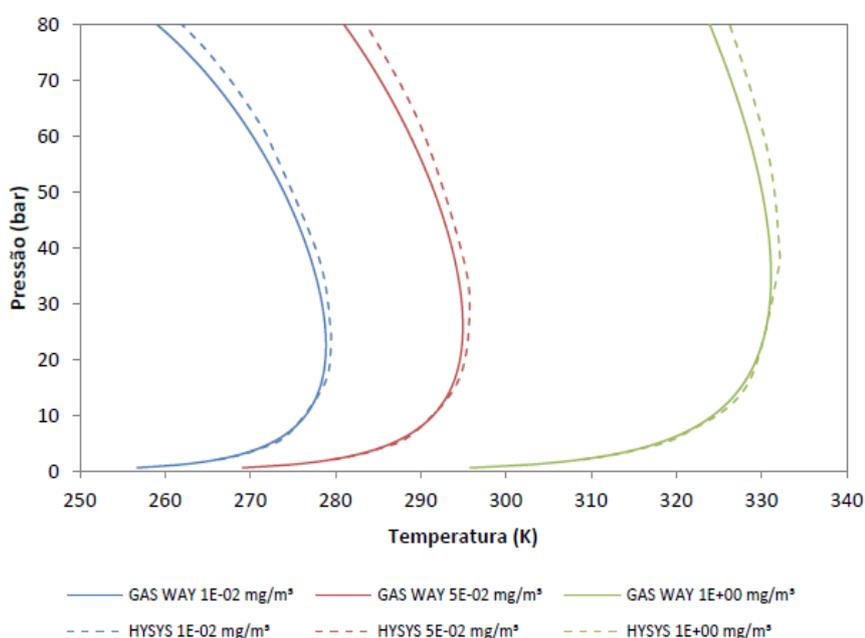


Figura 6 - Comparação entre as simulações realizadas pelo *HYSYS®* e o modelo *gas way* no *Microsoft Excel* (TRICA *et al.*, 2011).

Na Figura 6, são apresentados pares de curvas de solubilidade do enxofre para várias concentrações, obtidas pelo *HYSYS®* e pelo modelo *gas way*. Verifica-se a grande semelhança entre os resultados obtidos para ambas as simulações, não havendo dúvidas de que o *HYSYS®* utiliza uma metodologia de cálculo semelhante à empregada no modelo *gas way* para o cálculo da fugacidade do enxofre na fase sólida. Portanto, este modelo serviu para se obter um maior conhecimento sobre a metodologia de cálculo empregada pelo *HYSYS®*.

3.1.3. Dessublimação do Enxofre da Fase Vapor

O processo de dessublimação, conforme mencionado no tópico anterior, assume que existe enxofre elementar solubilizado na corrente de gás natural. Como a temperatura é reduzida, devido à redução de pressão resultante (Efeito Joule-Thomson), uma supersaturação crítica é alcançada em algum ponto onde a nucleação se inicia, conforme discutido anteriormente. Desta forma, acredita-se que o processo de deposição do S₈, por dessublimação, ocorre pela ação simultânea dos fenômenos de nucleação e coagulação das partículas (Figura 5).

Cézac *et al.* (2007) afirmam que a dessublimação ocorre devido à redução da temperatura em pontos de redução de pressão onde a temperatura final se situa abaixo da temperatura do ponto triplo do enxofre de (95,5 °C) como foi mostrado na Figura 1.

Pack (2005) relata que, como o depósito de material sólido foi encontrado dentro dos *cages* de válvulas de controle de pressão e na garganta de orifícios de fluxo crítico, a formação de partículas deve ser praticamente instantânea, pois estes são pontos onde a velocidade do gás é muito alta. Utilizando o mapa de equilíbrio do enxofre na faixa de 273 K e 343 K (Figura 7), Pack (2005) mostra como as condições das correntes se comportam a montante e a jusante de uma unidade de queda de pressão e também o comportamento do enxofre saturado na fase vapor.

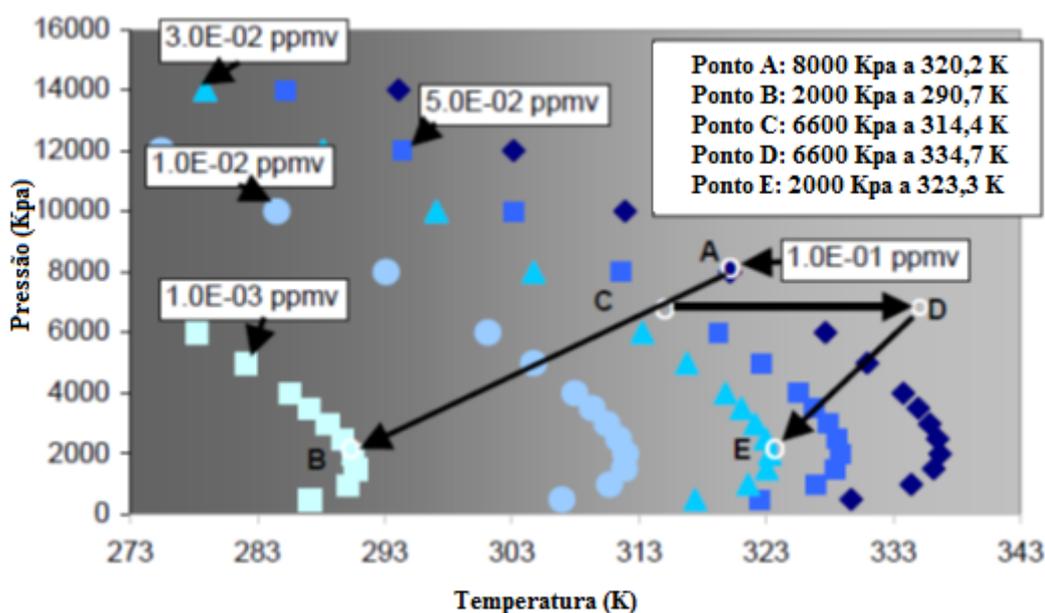


Figura 7 – Mapa de Equilíbrio de Enxofre Elementar na faixa de 273 K e 343 K. Modificado de Pack (2005).

Na Figura 7, o autor supôs uma corrente de GN, contendo S_8 a uma concentração igual a 0,1 ppmv, e escoando por uma unidade de redução de pressão indo das condições do ponto A para as condições do ponto B. Nota-se que a condição do ponto A é de saturação de enxofre na corrente de gás. A corrente, indo para as condições do ponto B, possui nova condição de saturação igual a 0,001 ppmv, estando a corrente inicial supersaturada em enxofre. Não necessariamente a corrente a montante deve estar saturada, por exemplo, se a corrente tiver uma concentração de 0,03 ppmv nas condições operacionais do ponto A, ela estará subsaturada, mas ocorrendo uma redução de pressão ao ponto B, o novo valor de saturação seria de 0,001 ppmv, portanto a corrente estaria supersaturada e o enxofre em excesso seria precipitado.

Serin *et al.* (2005) modelaram o processo de expansão do gás natural por meio de um *flash* para estudarem o processo de dessublimação do enxofre. Os autores modelaram o fenômeno e conduziram um procedimento experimental que permitiu que fosse determinada a massa de enxofre depositado em função da vazão volumétrica de gás escoando. Com isso, os resultados obtidos pela modelagem, bem como, os valores experimentais relativos ao enxofre depositado, ajudaram a comprovar a hipótese da dessublimação.

Zhu *et al.* (2011) concluíram que para a formação de condensado, a temperatura é o fator dominante, enquanto que para a dessublimação este fator é a pressão. Em geral, os sistemas de transmissão de gás natural apresentam altas vazões e quedas de temperatura baixas, devido ao isolamento térmico e quedas de pressão elevadas, em função do fluxo turbulento. A menos que o sistema tenha uma queda de temperatura súbita, localizada, a variação de pressão parece ser um parâmetro importante na elucidação do mecanismo de deposição. Desta forma, o mecanismo de deposição do enxofre elementar via dessublimação parece ser o mais provável.

Com estas informações, na visão de diferentes autores, pode-se concluir que a deposição de enxofre se inicia com a supersaturação da corrente de gás. Isto leva à dessublimação do enxofre, presente no gás natural em níveis de ppb, onde este é transferido da fase gasosa para a geração dos primeiros núcleos (fase sólida). Portanto, os processos de dessublimação e nucleação estão intimamente relacionados na formação e deposição do enxofre elementar nos gasodutos.

3.2. Solubilidade do Enxofre em Correntes de Gás Natural

A solubilidade do enxofre na corrente de gás constitui um dos parâmetros de grande relevância para sua deposição nos dutos. Em condições normais de operação de um gasoduto, a temperatura varia numa faixa de 250 K (-20 °C) a 330 K (60 °C), enquanto a pressão varia na faixa de 5 bar a 60 bar . As curvas de solubilidade, em função da concentração de enxofre, poderão estar situadas dentro ou fora dos limites normais de operação para processo de transporte de gás. Logo, um entendimento da solubilidade é importante para a determinação da ocorrência de formação do enxofre na fase sólida.

Segundo Barki (2011), o enxofre elementar é muito solúvel em CS₂ e pouco solúvel em solventes orgânicos. A solubilidade do enxofre gasoso aumenta com o aumento de pressão e com aumento de temperatura. No que tange à solubilidade, S_α é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em álcool, tolueno, benzeno, éter e amônia líquida e solúvel em bissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono. O S_β é insolúvel em água, ligeiramente solúvel em éter e álcool e solúvel em bissulfeto de carbono, tetracloreto de carbono e benzeno.

Sun e Chen (2003) estudaram a solubilidade do enxofre para 7 misturas ternárias de CH₄, H₂S e CO₂, em uma célula estática, em faixas de temperatura variando entre (303.2 – 363.2) K e pressão (20-45) MPa. A fração molar de H₂S nas misturas variou de 0,0495 a 0,2662 e a de CO₂ de 0,0086 a 0,1039.

Os autores utilizaram ainda à equação de Peng-Robinson para correlacionar a solubilidade de enxofre, em misturas de gás natural, e os valores calculados tiveram uma boa concordância com os dados experimentais (Figura 8).

Como pode ser observado, na Figura 8, os dados calculados usando a equação de Peng-Robinson (linha) e os dados experimentais (pontos), quando plotados no mesmo gráfico, estão próximos. Isto demonstram que a utilização da equação de Peng-Robinson pode dar um bom prognóstico para os dados de solubilidade do enxofre, em misturas de gases ácidos, para as condições de pressão e temperatura de transporte do gás natural.

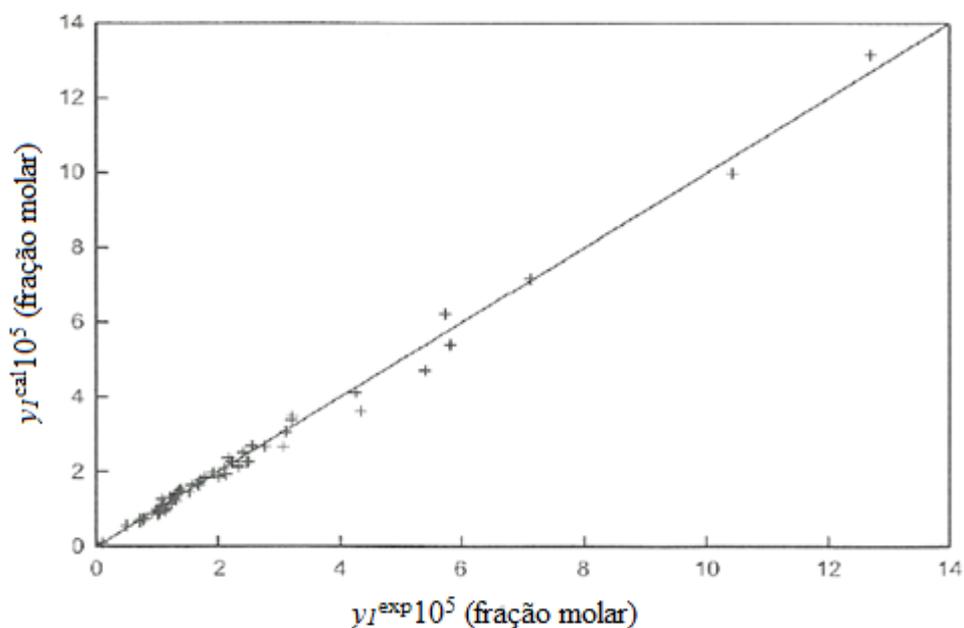


Figura 8 – Comparação dos dados experimentais com os resultados calculados pela equação de Peng-Robinson. (SUN e CHEN, 2003).

Karan *et al.* (1998) também conduziram estudos utilizando a equação de Peng-Robinson para verificar o comportamento da solubilidade do enxofre em misturas de gás natural. Para comparar as previsões do modelo com os dados de solubilidade do enxofre em misturas de gases cálculos de *flash* foram conduzidos (Figura 9).

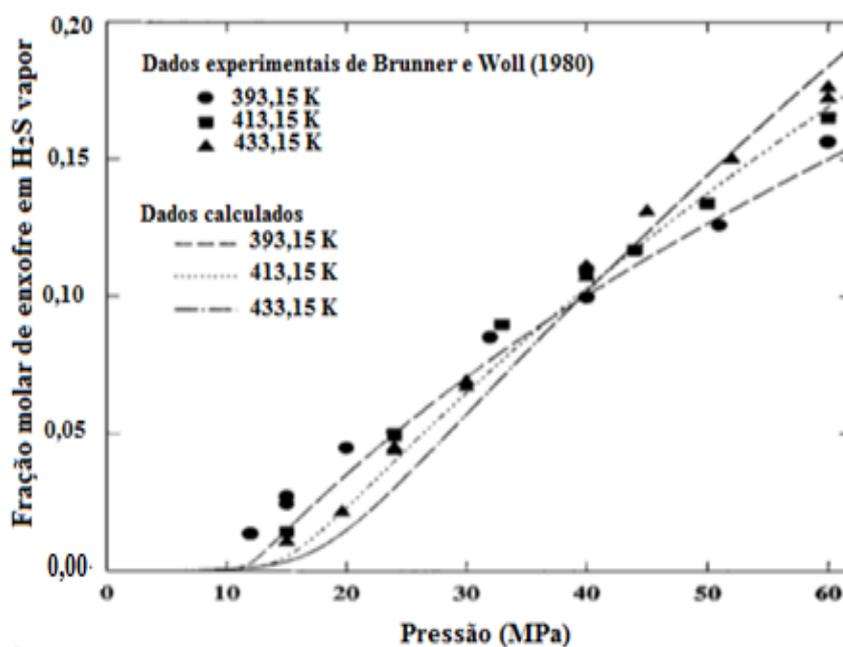


Figura 9 – Solubilidade do enxofre em sulfeto de hidrogênio. Modificado de Karan *et al.* (1998).

Da Figura 9, é possível verificar que as previsões do modelo concordam, razoavelmente bem, com os dados experimentais obtidos por Brunner e Woll (1980), para as três temperaturas estudadas. Os autores puderam concluir ainda que a baixas pressões a solubilidade predita é menor que a demonstrada pelos dados experimentais. Uma característica peculiar observada é que a solubilidade aumenta com a diminuição da temperatura abaixo de 30 MPa, e aumenta com o aumento da temperatura acima da pressão de 40 MPa.

Cézac *et al.* (2007) desenvolveram um modelo, também usando *flash*, para predição dos dados de solubilidade do enxofre elementar no gás natural contendo pequenas quantidades de H₂S, para faixas de pressão e temperatura menores que aquelas encontradas nas condições de produção. Os autores também usaram a equação de estado de Peng-Robinson para descrever o comportamento da solubilidade do enxofre, no entanto, com introdução da regra de mistura de van der Waals para os coeficientes de interação binária. A Figura 10 mostra que o modelo é capaz de descrever a evolução da solubilidade do enxofre em misturas de gases similares às transportadas pelas empresas.

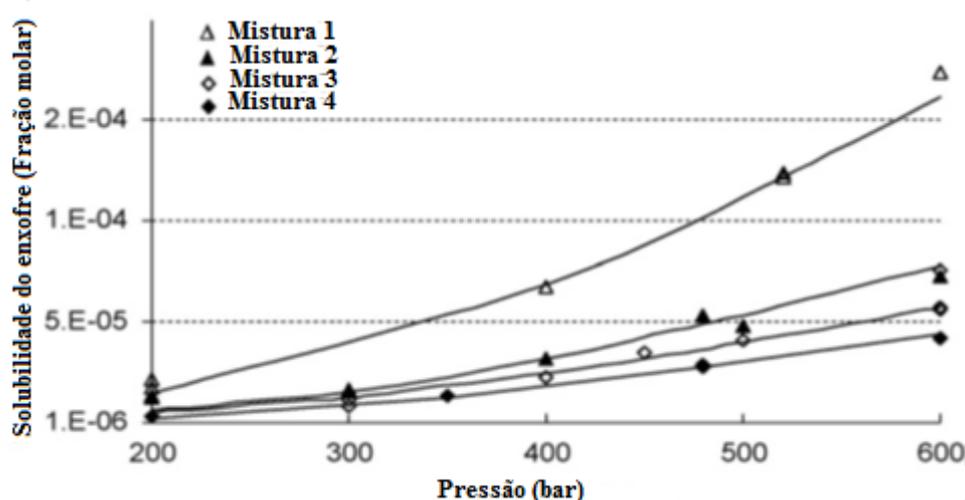


Figura 10 – Comparação entre os valores de solubilidade do enxofre em misturas de gases calculados pelo modelo (linhas) e os dados experimentais (símbolos) a 373.15 K obtidos por Shuai e Meisen (1995). Modificado de Cézac *et al.* (2007).

Da Figura 10, é possível verificar que o modelo desenvolvido parece ser uma ferramenta adequada para o estudo da solubilidade do enxofre em misturas de gás natural similares as transportadas pelas empresas. A mistura 1 é a mais próxima da

composição de gás natural transportadas pelas companhias, e também aquela com a menor diferença entre o valor da solubilidade experimental e a calculada.

Cézac *et al.* (2007) também apresentam seus resultados como curvas de solubilidade. Suas simulações foram realizadas para duas composições distintas de gás natural e também para o metano puro, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Composição molar das misturas de gases estudados. Adaptado de Cézac *et al.* (2007).

Componente	Gás B rico em N ₂	Gás H
Metano	0,8390	0,98100
Etano	0,0324	0,00640
Propano	0,0074	0,00210
n-Butano	0,0024	0,00070
n-Pentano	0,0014	0,00030
N ₂	0,1010	0,00840
CO ₂	0,0124	0,00110

A Figura 11 mostra as curvas de solubilidade para o metano puro para diferentes frações molar de enxofre. Já a Figura 12 mostra as curvas de solubilidade do S₈ para as diferentes composições de gás natural descritas na Tabela 3.

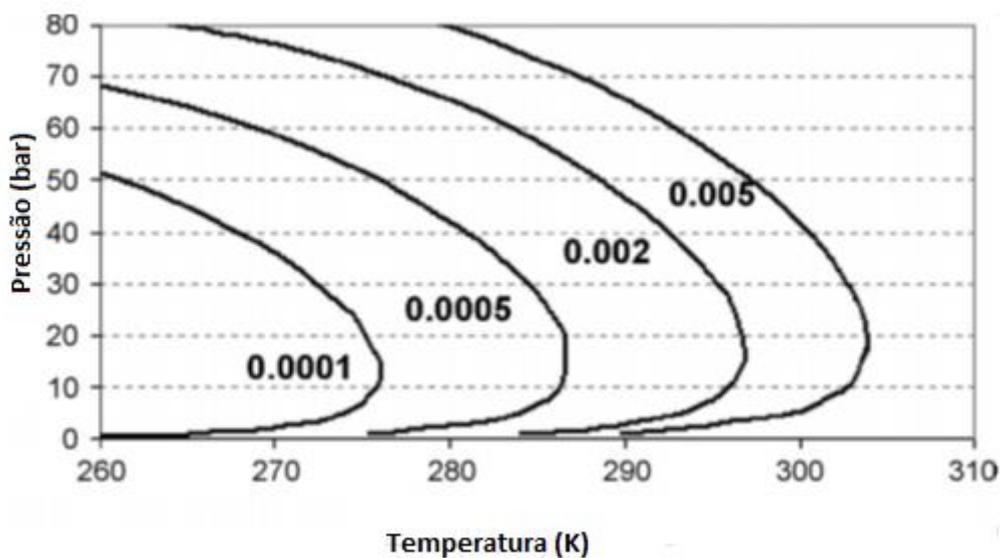


Figura 11 – Curvas de solubilidade do enxofre em metano puro. Modificado de CÉZAC *et al.* (2007).

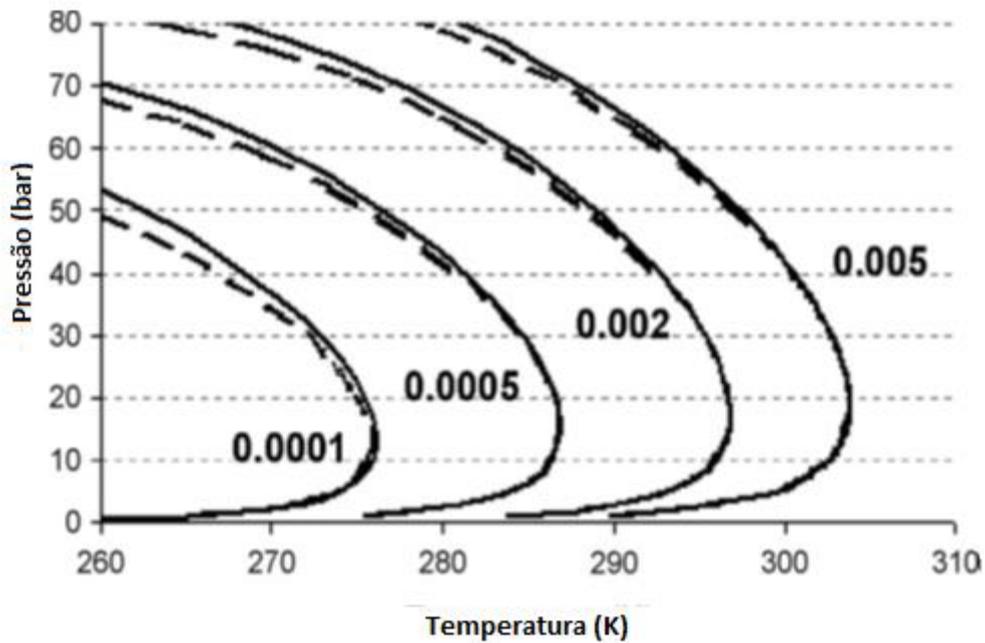


Figura 12 - Curvas de solubilidade do S₈ para a composição gás B (linhas cheias) e gás H (linhas tracejadas). Modificado de CÉZAC *et al.* (2007).

Analisando as curvas das Figuras 11 e 12, é possível constatar que elas apresentam a mesma tendência. Para baixas pressões a solubilidade do enxofre é dependente principalmente da temperatura, enquanto que quanto maior for a pressão (acima de 10 bar), mais dependente desta variável a solubilidade se torna. Os autores observaram que, os valores de solubilidade calculados foram considerados muito baixos (menores que 0,005 mg/m⁺³).

Cloarec *et al.* (2012) também realizaram procedimentos experimentais para verificar a solubilidade do enxofre em metano. Os valores encontrados foram comparados com os obtidos por Kennedy and Wieland (1960) a 363,15 K, apud Cloarec *et al.* (2012); para uma faixa de pressão de 4 a 25 MPa, conforme apresentado na Figura 13.

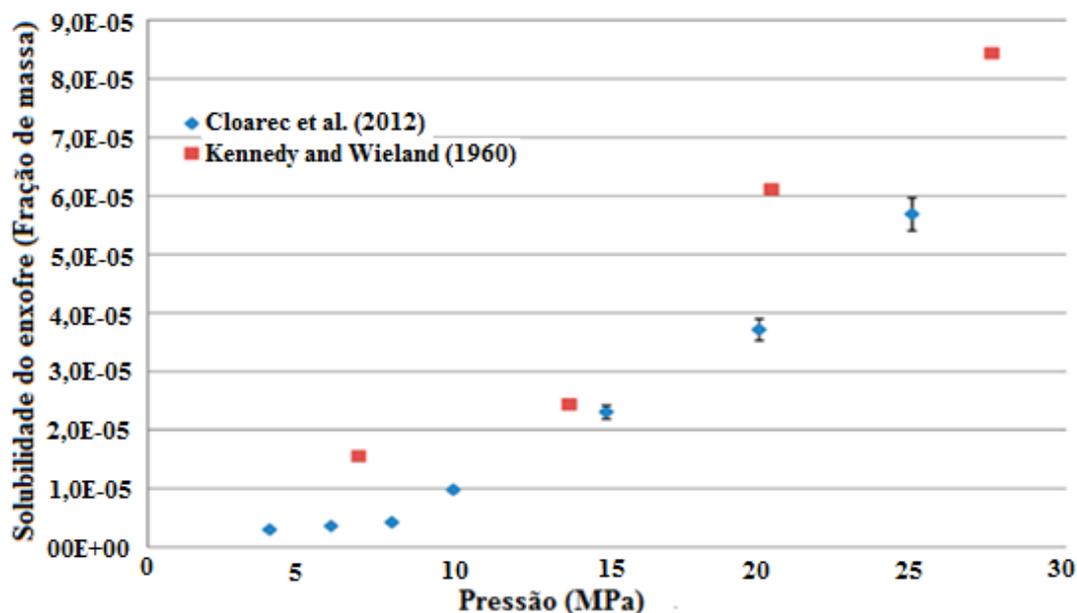


Figura 13 – Solubilidade do enxofre no metano a 363,15 K. Modificado de Cloarec *et al.* (2012).

Os valores de solubilidade do enxofre em metano, componente mais abundante no gás natural, obtidos a temperatura constante é coerente com os apresentados em estudos anteriores, visto que a solubilidade aumenta com a pressão. No entanto, os resultados encontrados mostram uma menor influência da pressão quando comparado com os valores obtidos por Kennedy e Wieland (1960).

Carroll (2009) realizou estudos para verificar a solubilidade do enxofre em misturas de gases e solventes em fase densa. O autor afirma que existem dois métodos para correlacionar a solubilidade que são: correlações empíricas como função da densidade e equações de estado. Em seu trabalho, o autor utilizou o primeiro método e concluiu que a solubilidade, quando expressa em g/m^3 , é aproximadamente uma função linear do logaritmo da densidade do solvente, conforme mostrado na Figura 14.

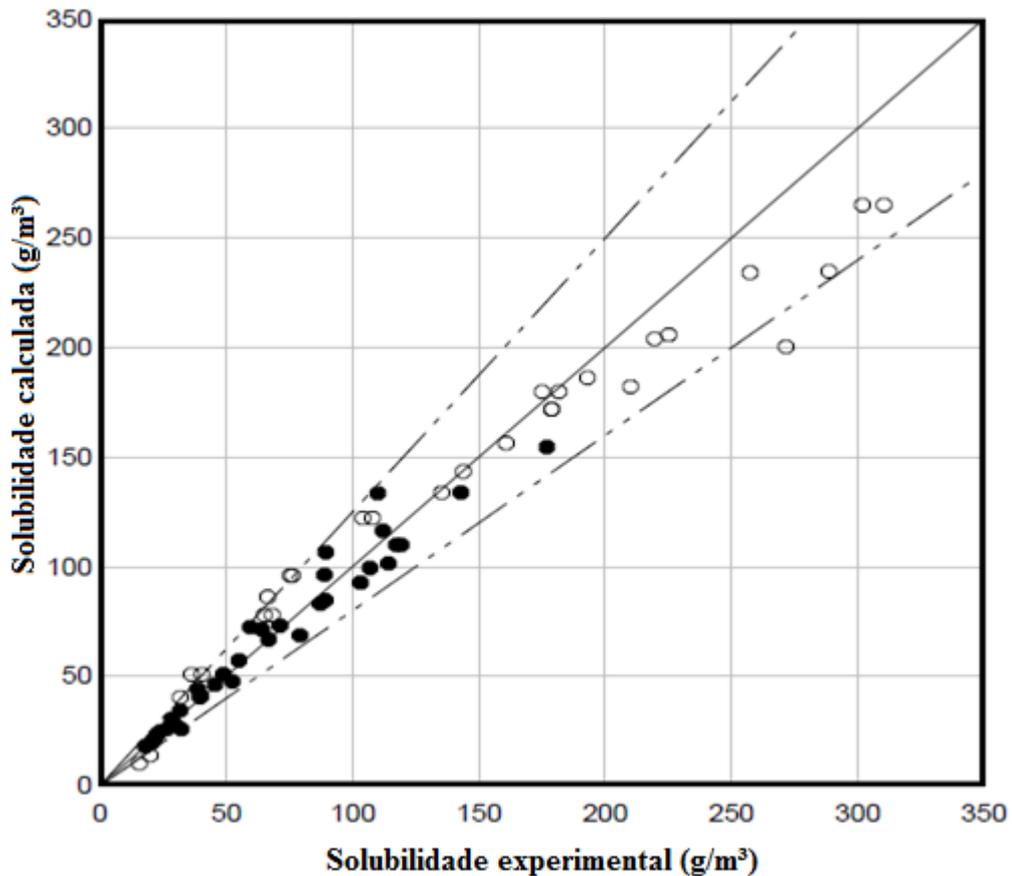


Figura 14 – Dados de Solubilidade do enxofre líquido (círculos branco) e enxofre sólido (círculos pretos). Modificado de Carroll (2009).

A Figura 14 mostra a solubilidade do enxofre líquido e sólido. A comparação é feita entre os dados experimentais e os valores calculados. Pode ser visto que a maior parte da linha de dados fica dentro de $\pm 20\%$ do valor previsto delimitado pelas linhas descontinuas.

O autor também comparou dados de solubilidade do enxofre em H_2S e CO_2 para temperaturas na faixa de 90 e 110 °C com resultados de outros autores encontrados experimentalmente. Na Figura 15 as curvas cheias são resultado dos cálculos usando a equação empírica, enquanto as linhas pontilhadas são dados experimentais de solubilidade do enxofre obtidos para as mesmas temperaturas por Gu *et al.* (1993).

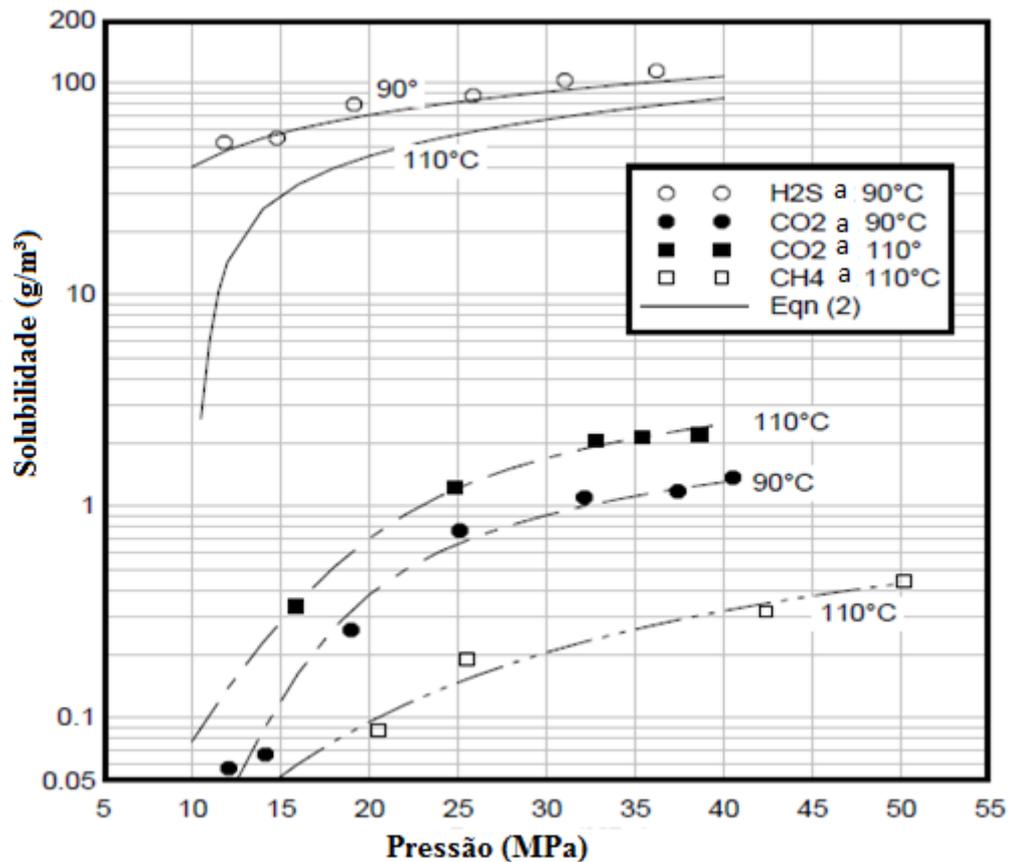


Figura 15 – Comparação da solubilidade do enxofre em H₂S, CO₂ e CH₄. Modificado de Gu *et al.* (1993).

A partir da Figura 15 pode ser visto que a solubilidade do enxofre em H₂S é uma ordem de magnitude maior do que em CO₂. Pode-se observar ainda a solubilidade em CO₂ puro é diretamente proporcional à temperatura, ou seja, ela é maior a 110 °C do que a 90 °C.

Como pode ser constatado, a partir dos trabalhos anteriores, o estudo da solubilidade do enxofre nos diversos componentes do gás natural constitui uma das linhas que possui maiores avanços experimentais nos estudos envolvendo o problema da formação e deposição do enxofre elementar. Isso se deve a maior facilidade da solubilidade poder ser estudada em laboratório e necessitar de um aparato experimental menos complexo. Desta forma, os dados disponíveis ajudam no suporte ao estabelecimento de condições de operacionais, dando uma ideia dos valores de pressão e temperatura que mantém o enxofre solubilizado de forma a evitar a sua deposição.

3.3. Problemas Encontrados em Unidades de Operação Oriundos da Formação e Deposição de Enxofre Elementar

Chesnoy e Pack (1997), apud Pack *et al.* (2012), afirmaram que o depósito de enxofre elementar em equipamentos de medição pode levar a erros de até 2% em relação ao volume de gás transportado medido e, em alguns casos, podendo ser até maiores. Estes erros de medição, para volumes de gás que pode envolver milhões de metros cúbicos transportado por dia, são extremamente significativos, pois acarretarão perda de receita para a transportadora, bem como, ao estado da federação onde o gás é produzido, visto que, os royalties são pagos sobre o volume de gás transportado. Portanto, a solução do problema é de grande relevância para evitar estas perdas financeiras para a indústria de óleo e gás.

Segundo Pack (2005), um dos principais problemas decorrentes da deposição está relacionado à corrosão das tubulações, que podem ocorrer pela presença de compostos sulfurados (principalmente H_2S), H_2O , CO_2 e O_2 na corrente do gás. Estes contaminantes possuem alto potencial para reagir com o ferro. Como já mencionado, anteriormente, os depósitos de enxofre elementar são comumente encontrados imediatamente após unidades, locais ou equipamentos onde há redução de pressão. Na Tabela 4, são relacionados os principais locais onde são constatadas deposição de enxofre elementar e os respectivos impactos nos equipamentos e processos associados.

Runyan (2010) também cita em seu estudo que, as gaiolas de controle nas válvulas reguladoras são muitas vezes alvo da deposição de enxofre elementar, devido ao efeito Joule-Thomson causado pela queda de pressão, bem como, devido aos grandes volumes de gás que passam por elas. Estas gaiolas, com aberturas finas ou de pequeno porte, podem ser obstruídas pelo enxofre que se deposita nas bordas e, eventualmente, ao longo de toda sua superfície de abertura. Dessa forma, ao serem notadas estas restrições, os reguladores de pressão necessitam ser desmontados para a investigação do problema, e como consequência, passar por algum tipo de manutenção. O autor conclui ainda que, problemas de restrições em outros equipamentos, no mesmo local, poderão também contribuir para formação de incrustações, pelo fato de modificarem as condições operacionais, uma vez que, neste caso, um menor volume de gás está fluindo através das válvulas reguladoras.

Tabela 4 - Principais locais afetados pela deposição de enxofre elementar e seus respectivos impactos. Adaptado de Pack (2005), apud Trica *et al.* (2011).

Localização do depósito de enxofre elementar	Impacto do processo de deposição
Em linhas de gás combustível para turbinas a gás, especialmente a jusante de válvulas de controle de pressão.	Válvulas começam a entupir com consequente redução da vazão do gás. Remoção periódica dos depósitos de enxofre sem controle nos orifícios de gás combustível. Isto possui potencial para causar <i>flashback</i> e manutenção de chama nos sistemas de pré-mistura secundária e terciária, resultando em dano físico ao equipamento.
Deposição nas partes internas de medidores de fluxo.	Perda de precisão no equipamento de medição do gás. Tais depósitos podem resultar em leituras erradas devido à descamação e remoção dos depósitos. Geralmente estes depósitos resultam numa sobre leitura do fluxo. Para uma placa de orifício, o impacto será uma subleitura do fluxo.
Deposição em torno de válvulas de controle de pressão.	Impacto adverso no movimento da haste. Potencial de bloqueio do orifício da válvula.
Incrustação nos poços de termopares, paredes da tubulação e elementos condicionadores de fluxo.	Degradação geral do desempenho. Potencial para parar o fluxo no caso de um elemento condicionador de fluxo.
Deposição na garganta de orifícios de fluxo crítico.	Orifício pode não mais ser utilizado para a medição de fluxo requerida ou calibração proposta.
Incrustação nos filtros em linha e das partes internas da carcaça do filtro.	Aumento do diferencial de pressão através do filtro com potencial para entupimento completo e/ou colapso do filtro, com potencial para subsequentes danos colaterais a equipamentos a jusante.
Incrustação dos lavadores de gás de gases ácidos nas plantas de tratamento de gás natural.	Potencial de entupimento, com necessidade de parada da planta.

Barki (2011) mostrou que o gás úmido pode provocar a condensação da água na tubulação e a presença de H₂S e oxigênio vindo do metanol, injetado para evitar

formação de hidratos, pode provocar a deposição do enxofre elementar e a corrosão dos dutos. A Figura 16 mostra um caso de corrosão severa.



Figura 16 – Corrosão com ocorrência de pite. (Boivin e Oliphant, 2011).

Boivin e Oliphant (2011) afirmaram que o depósito observado na Figura 16 foi irregular no contorno e apresentou estrias no sentido evolutivo do aço. Em termos de composição, o depósito encontrado na tubulação apresentava 25 %, em massa, de enxofre.

Zhang *et al.* (2011) avaliaram o efeito do teor de enxofre na taxa de corrosão do aço, para uma corrente de gasosa a uma temperatura de 90 °C e contendo enxofre em suspensão, conforme mostrado na Figura 17.

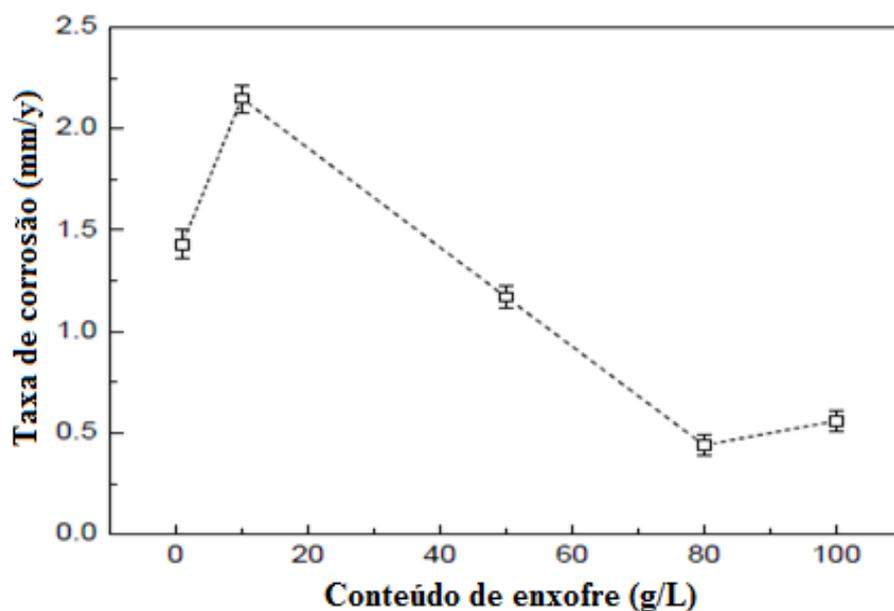


Figura 17 – Efeito do conteúdo de enxofre na taxa de corrosão do aço a 90 °C. Modificado de Zhang *et al.* (2011).

Os autores concluíram que com o aumento do teor de enxofre elementar em suspensão, a velocidade de corrosão inicialmente aumenta, depois decresce e finalmente se mantém estável. Isso mostra que, no estágio inicial de contato com a tubulação, o ataque às paredes é bem severo. Desta forma, levando em consideração a deposição de enxofre durante o transporte do gás natural é de se esperar que logo no início da precipitação sejam causados danos aos dutos com altas taxas de corrosão.

Pack *et al.* (2012) mostram através dos resultados dos seus estudos, validados a partir de dados conhecidos de locais de deposição do enxofre elementar em dutos, que a dinâmica do escoamento em gasodutos com junções em “T” pode ser um fator importante que vem contribuir para o processo de deposição em locais preferenciais, levando a deposição em válvulas como pode ser visto na Figura 18.



Figura 18 - Válvula do tipo gaiola labirinto mostrando depósitos de enxofre elementar. (PACK *et al.*, 2012).

A partir de um dos locais estudados em campo é possível verificar a presença de depósitos de enxofre nas faces interior e exterior de uma válvula do tipo gaiola labirinto (Figura 18). Os autores concluem ainda que, apesar de existir uma grande diferença de pressão ao longo da válvula, tais depósitos podem causar bloqueio completo com interrupção do fluxo da corrente de gás.

Mei *et al.* (2006) estudaram os problemas decorrentes da deposição de enxofre elementar em rochas reservatório. Os autores concluíram que o aumento da saturação de enxofre (S_s) na rocha pode prejudicar a permeabilidade do reservatório, conforme mostrado na Figura 19.

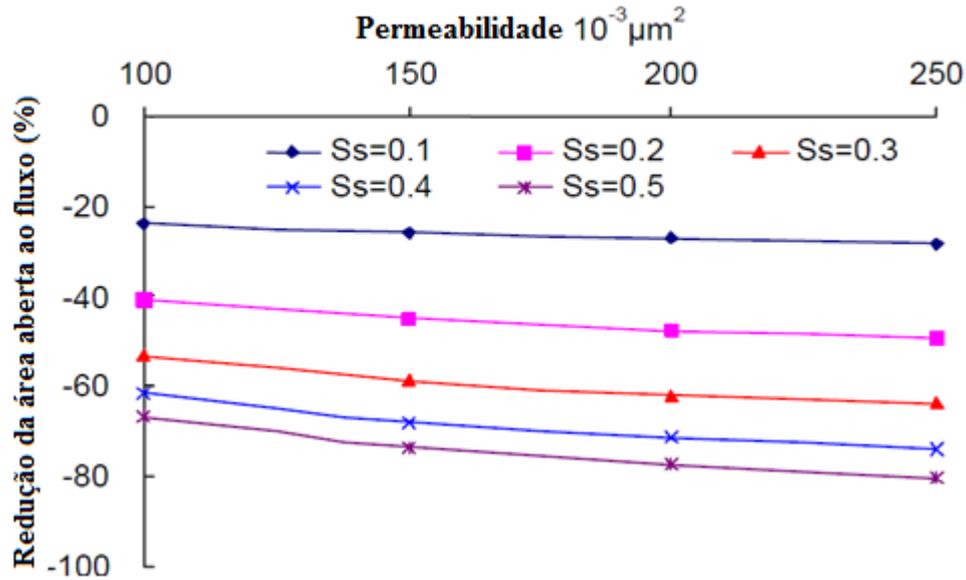


Figura 19 – Redução de área aberta ao fluxo com a permeabilidade. Modificado de Mei *et al.* (2006).

Da análise da Figura 19 é possível concluir que o aumento da saturação de enxofre (Ss) na rocha reservatório ocorre uma redução da sua permeabilidade. Isto ocorre devido à deposição de enxofre elementar nos poros da rocha com consequente redução da área aberta ao fluxo. Portanto, os problemas decorrentes da deposição de enxofre trazem impactos significativos na produção de um reservatório.

3.4. Medidas Adotadas no Controle da Formação e Deposição de Enxofre em Unidades de Operação

A partir dos problemas listados anteriormente, pode-se constatar que a deposição do enxofre elementar causa impactos na produção dos reservatórios, equipamentos de medição e transporte ao longo dos gasodutos. Desta forma, ratifica a necessidade de estudos visando à compreensão e adoção de medidas para solução do problema.

Lopes (2003) cita em seu trabalho que, além dos problemas operacionais, não há interesse em transportar o gás natural como gás azedo (gás contendo H_2S), pois esta carga extra de contaminantes não só sobrecarrega o sistema de bombeamento e gasodutos, como também pode provocar a corrosão destes sistemas. Para solucionar estes problemas surgem os processos de tratamento, os mais variados possíveis, dentre os quais podem ser citados: absorção, adsorção, oxidação direta do enxofre e uso de

membranas. No entanto, estes processos são caros e demandam grandes quantidades de energia, logo surge a necessidade de se pesquisar outros processos que sejam eficientes e mais econômicos. O autor afirma que, dentro deste contexto de soluções, as microemulsões surgem como uma alternativa promissora para o tratamento do gás natural, no que se refere a sua dessulfurização. O autor realizou, em escala de laboratório, um estudo da remoção do H₂S do gás natural utilizando uma coluna de absorção recheada com anéis de Raschig. O material absorvente foi uma microemulsão composta por uma amina. Todo o processo de dessulfurização foi acompanhado por cromatografia gasosa. A microemulsão apresentou uma capacidade de absorção significativa, comparada aos demais processos de remoção de H₂S.

Silveira (2006) conduziu um procedimento experimental usando resinas de troca iônica como material adsorvente, acoplado a um cromatógrafo a gás, para remoção de H₂S do gás natural. O teor de H₂S presente na saída do sistema foi monitorado por um detector fotométrico de chama pulsante. A Figura 20 mostra a capacidade de adsorção da resina avaliada, primeiramente, em termos de curvas de ruptura, ou seja, concentração de sulfeto de hidrogênio em função do tempo.

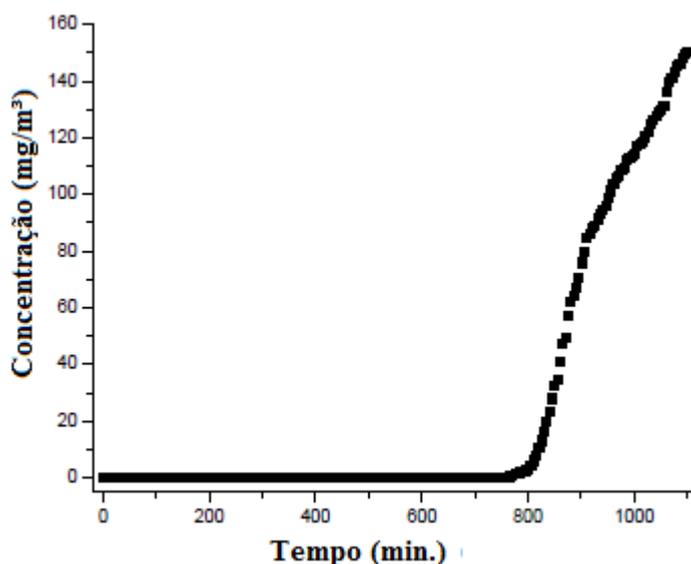


Figura 20 – Curva de ruptura para a resina A-847. Modificado de Silveira (2006).

A autora conclui que para o tipo de resina empregada (A-847), quando comparada com o *sulfatreat* que é um sólido poroso reativo, a base de óxido de ferro, usado na remoção de H₂S de correntes de gás, sob as mesmas condições experimentais, os desempenhos, em tempos de retenção e capacidade de adsorção são semelhantes.

Com isso, a resina A-847 torna-se competitiva para o processo de dessulfurização do gás natural, além de apresentar a vantagem de poder ser regenerada, o que não é o caso do *sulfatreat*.

Wilkes (2006) desenvolveu uma metodologia, patenteada, baseada na detecção de enxofre e no controle de temperatura do sistema. O método de detecção de enxofre utilizado baseia-se no fato de que as válvulas de controle de gás operam no modo de fluxo estrangulado, isto é, a queda de pressão através das válvulas de fluxo é proporcional apenas à pressão de montante, à temperatura, às propriedades do gás e da área efetiva da válvula. Desta forma, se a temperatura for mantida acima do ponto de solubilidade do enxofre (Figura 21), ele permanecerá em solução na corrente de gás e não irá se depositar nas linhas de transmissão.

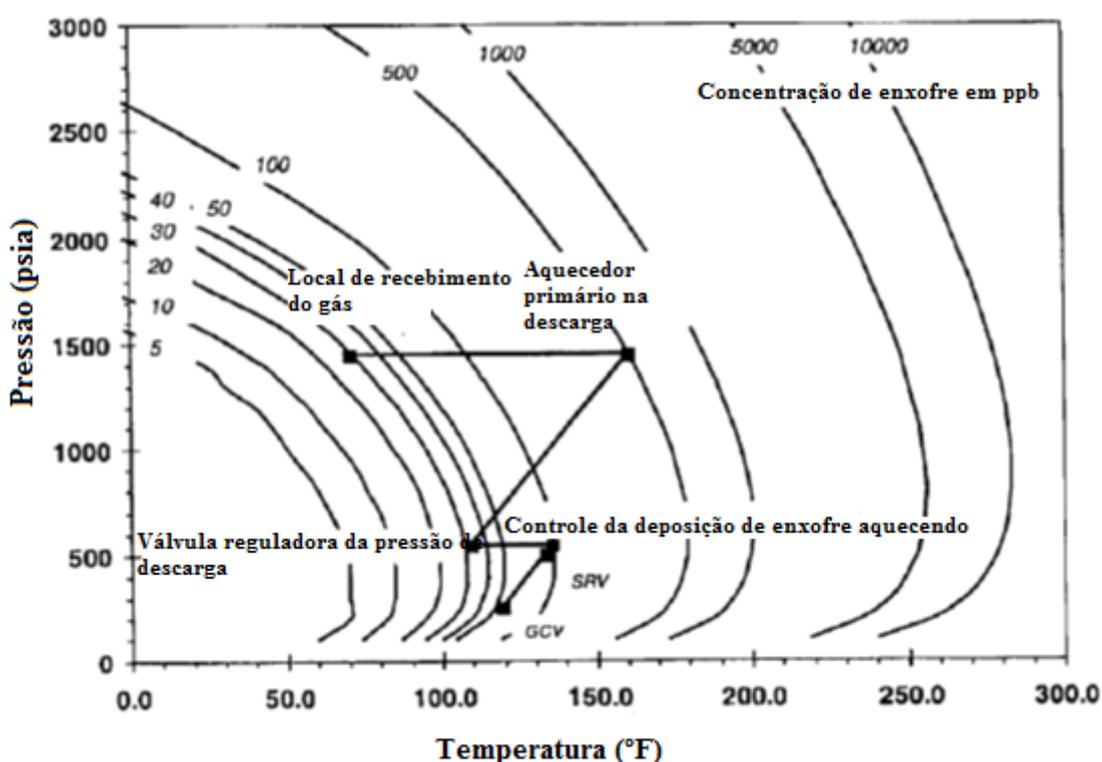


Figura 21 – Curvas de solubilidade do enxofre na corrente de gás. Modificado de Wilkes (2006).

A Figura 21 mostra um exemplo de utilização do mecanismo de controle da deposição de enxofre durante o processamento do gás através do aquecimento da corrente de gás. Neste caso o gás é aquecido em dois estágios, sendo o primeiro logo após o local de recebimento do gás do fornecedor até atingir cerca de 160 °F (71,1 °C); e no segundo estágio a corrente de gás é aquecida até 135 °F (57,2 °C) a montante da

válvula de controle de vazão (GCV). Na descarga da válvula GCV, a solubilidade do enxofre é aproximadamente 50 ppb como resultado da elevação da temperatura, ou seja, maior que nas condições de recebimento do gás. Uma vez que a solubilidade do enxofre é agora maior do que as condições iniciais, as formações de depósitos são evitadas.

Esta metodologia de aquecimento da corrente de gás natural à montante das válvulas de controle de pressão vem sendo testado por algumas empresas. No entanto, alguns inconvenientes contribuem para a ineficiência do método. Um deles é que para se fazer o aquecimento da corrente de gás é necessário que uma parte do gás natural seja desviado para ser queimado, para aquecer o restante da corrente, o que levará a perda de receitas. Outra desvantagem é que o método só funciona para baixas vazões, visto que o tempo de residência durante o aquecimento é pequeno e para atender grandes vazões o volume de gás a ser queimado teria que ser muito elevado. Portanto, para as grandes transportadoras de gás, que trabalham com volumes de milhões de metros cúbicos por dia, seria uma perda financeira significativa queimar um volume muito grande do gás natural para aquecer o restante.

Nicioka e Saavedra (2012) apresentaram resultados dos testes de aplicação de um equipamento desenvolvido para capturar enxofre em correntes de gás natural. O estudo foi focado nos pontos de entrega da Transportadora Brasileira Gasoduto Bolívia-Brasil S.A. Foi proposta uma solução operacional baseada na instalação de um pré-piloto para dividir a queda de pressão como proteção do piloto das válvulas do Tramo de Redução Principal. O maior trabalho de quebra de pressão seria feito pelo pré-piloto. A Figura 22 apresenta o esquema do *skid* projetado.

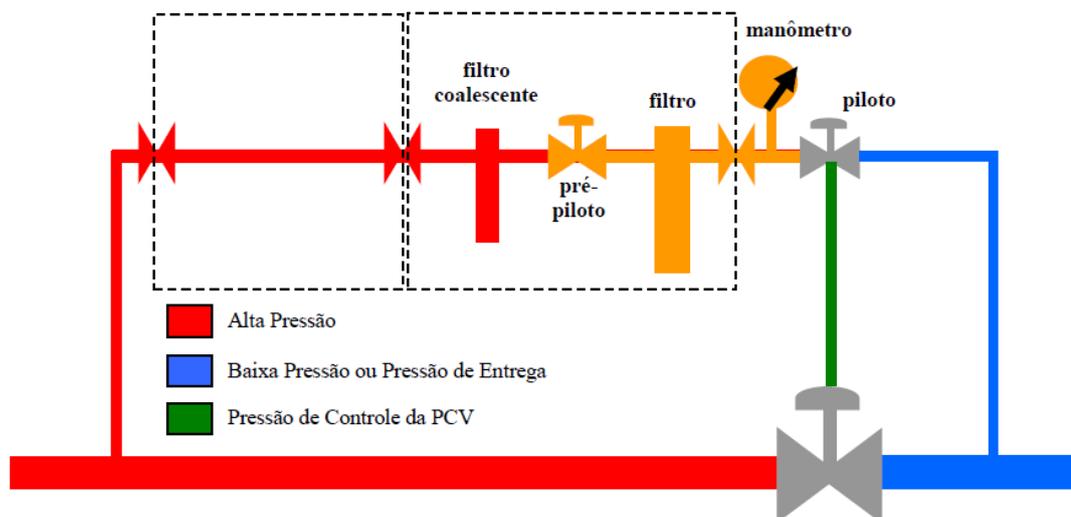


Figura 22 - Esquemático da instalação com uma válvula pré-piloto para operação com uma quebra de pressão em dois estágios (NICIOKA e SAAVEDRA, 2012).

No *skid* montado no ponto de entrega de Itatiba, próximo a Campinas, SP, foi aplicada a estratégia de remoção de enxofre elementar baseada no escalonamento da quebra de pressão. A Figura 23 apresenta, de forma esquemática, o efeito da quebra de pressão no envelope de fase do gás.

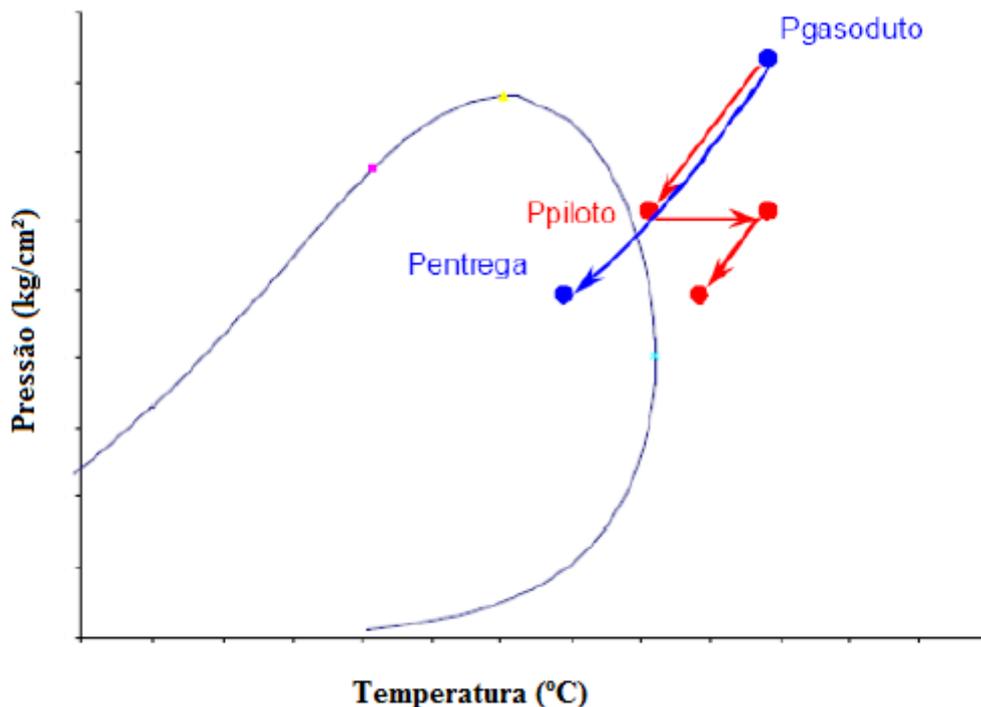


Figura 23 - Simulação do envelope de fase em função da redução de pressão (NICIOKA e SAAVEDRA, 2012).

Os autores concluíram que o dispositivo contém uma parte extra que é substituível, e onde foi observada a formação de enxofre elementar no sistema de filtros e no pré-piloto. Como o dispositivo de pré-piloto é de fácil remoção e limpeza, não interferindo na operação do piloto, a remoção do sólido depositado pode ser feita, evitando assim que o mesmo se deposite a jusante das válvulas piloto.

Alami *et al.* (2012) apresentam a abordagem na Saudi Aramco para atenuar os impactos da formação e deposição do enxofre elementar. Esta abordagem inclui uma análise para quantificar o nível esperado de enxofre elementar. A Figura 24 mostra o diagrama de solubilidade construído para o campo de Hasbah, na Arábia Saudita. Dados experimentais de solubilidade do enxofre são transpostos para um diagrama de temperatura e pressão sob a forma de solubilidade de enxofre.

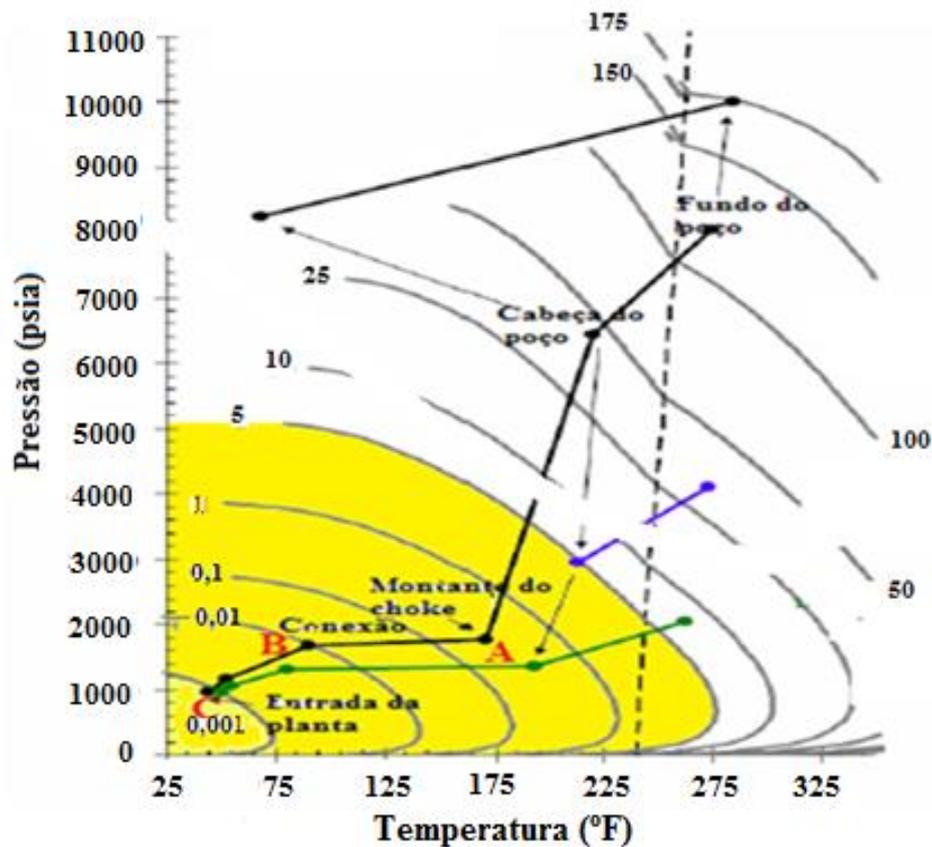


Figura 24 – Diagrama de solubilidade para o campo de Hasbah. Modificado de Alami *et al.* (2012).

A partir da Figura 24 e conhecendo-se as condições de temperatura e pressão de operação pode-se estimar a quantidade de enxofre depositado, bem como sua localização. Por exemplo, ao avaliar as condições de pressão na cabeça do poço a quantidade de enxofre solubilizado no gás é de cerca de 40 ppm, enquanto logo após o *choke*, que é a válvula que faz o controle de vazão na plataforma, a quantidade máxima é de 1 ppm. Desta forma, a diferença entre as duas curvas, 39 ppm, seria a quantidade de enxofre que poderia ser dessublimado da cabeça do poço até o *choke* de redução. A análise do gás permitiu também aos autores concluir ainda que ele irá conter cerca de 5 libras de enxofre por milhão de metro cúbico padrão, que potencialmente poderia depositar a montante das válvulas de estrangulamento causando corrosão severa, bloqueio de equipamentos e interrupções de fluxo.

Runyan (2010) cita que, para as condições operacionais, as válvulas do tipo gaiolas de controle linear são as que apresentam menos problemas com a restrição, porém, a queda de pressão e a posterior dessublimação do enxofre podem ainda ocorrer.

No entanto, considerando os grandes volumes de fluxo de gás necessário para criar problemas de deposição, bem como, o fato da quantidade de enxofre presente na corrente de gás ser relativamente pequena, menos problemas de restrições são obtidos com este tipo de válvula.

4. Metodologia

As simulações realizadas neste trabalho foram obtidas utilizando o simulador de processos *HYSYS*® versão V7, com uso da equação de estado de Peng-Robinson, e o *MATLAB* versão R2010a. O conhecimento das condições operacionais do Campo de Fazenda Mamoeiro, pertencente ao Projeto Campo-Escola UFBA/ANP, permitiu que as simulações fossem realizadas com diferentes parâmetros reais, tais como a composição do gás natural e as condições de pressão e temperatura de operação. A influência da composição do gás na formação e deposição do enxofre elementar foi avaliada utilizando diferentes composições reais disponíveis de gás natural de outros campos.

4.1. O Projeto Campo-Escola da UFBA/ANP

A criação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), permitiu que alguns campos antieconômicos para a Petrobras fossem devolvidos à agência. De um número total de 68 campos considerados economicamente marginais em 2003, cinco foram concedidos à Universidade Federal da Bahia (UFBA). Com esta concessão criou-se em 2003 o Projeto Campo-Escola (PCE) da UFBA, através de um convênio firmado com a ANP. Dentre estes campos tem-se o poço 01-FMO-01- BA do campo de Fazenda Mamoeiro que se trata de um poço produtor de óleo e gás, sendo surgente, e cuja composição do gás a ele associado e que será utilizada neste estudo é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição gás natural do Projeto Campo-Escola UFBA/ANP.

Composição	(% vol)
Metano	69,79
Etano	14,33
Propano	6,24
i-Butano	1,15
n-Butano	1,83
Pentano	1,14
C ₆₊	0,49
N ₂	3,19
CO ₂	1,51
O ₂	0,33

Fonte: Lima e Dias (2008).

Na metodologia adotada por Lima e Dias (2008), para realização da cromatografia do gás natural do Projeto Campo-Escola, não foi possível determinar o teor de H₂S e enxofre elementar (S₈) presentes na corrente de gás. Desta forma, para as simulações realizadas, será adicionado para a corrente de gás do PCE o teor de H₂S típico do gás natural dos campos da Bahia (Tabela 1) e para teor de enxofre elementar será adicionado a composição do PCE valores em níveis de ppm, visto que a quantidade de enxofre elementar presente na corrente de gás é muito pequena.

Neste campo, além da composição do gás, encontram-se informações das suas condições operacionais, tais como: vazão do compressor, pressão e temperatura na saída do compressor. Desta forma, além da influência da composição do gás torna-se possível também fazer uma análise das suas condições operacionais. As condições de pressão e temperatura, no processo de transporte do gás natural, encontram-se na faixa de 5 a 80 bar e de 250 K (-20 °C) a 330 K (60 °C), respectivamente. No entanto, alguns segmentos da rede de distribuição podem chegar a 120 bar. Logo, os diagramas de equilíbrio foram avaliadas para a temperatura de 300 K (27 °C) e 40 bar para a pressão, que correspondem as condições média de transporte de gás natural, tanto para a composição do gás campo escola quanto para as demais utilizadas como comparativo.

4.2. O Simulador de Processos

Este software possui um link de ajuda (*Help Topics*), onde são informadas muitas das equações que são usadas, parâmetros necessários, entre outras utilidades. Para obtenção dos diagramas de equilíbrio a equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada, pelos motivos explicitados na seção 3.1.2.1.

Segundo Barbosa (2007), as equações de estado têm um papel importante no estudo do equilíbrio de fases de misturas de fluidos. Existem muitas vantagens na utilização de equações de estado para o cálculo do equilíbrio de fases. Elas podem ser utilizadas para grandes faixas de temperatura e pressão, podendo ser aplicadas para misturas de diversos componentes, de gases leves a líquidos pesados. Com isso, a partir da escolha da equação de Peng-Robinson, o programa gera, automaticamente, utilizando para isso a ferramenta denominada *Envelope Utility*, as curvas de equilíbrio em um diagrama pressão versus temperatura, sem que seja necessário introduzir os valores destas variáveis como parâmetros de entradas.

A partir do *link* de ajuda é possível visualizar a metodologia de cálculo usada pelo simulador quando da utilização da equação de Peng-Robinson como equação de estado no *Fluid Package*. Os diagramas de fases são obtidos a partir da equação de estado cúbica de Peng-Robinson dada por:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (7)$$

Sendo:

$$a = \frac{0.45724(T_c R)^2 \left[1 + (1.54226w + 0.3764 - 0.26992w^2) \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \right]^2}{P_c} \quad (8)$$

$$b = \frac{0.0778RT_c}{P_c} \quad (9)$$

Onde:

P_c , é a pressão crítica;

T_c , é a temperatura crítica;

V , é o volume molar;

R , é a constante universal dos gases;

w , é o fator acêntrico;

a e b , são parâmetros de mistura dependentes das propriedades críticas dos componentes.

Para o sistema em questão, onde o gás natural envolve uma série de espécies químicas, deve-se aplicar aos parâmetros a e b uma regra de mistura. Em geral, utiliza-se para os cálculos dos mesmos a regra de van der Waals, mostrada nas Equações (10) e (11). Para todas as simulações foi adotada a metodologia usada por Pack (2005), em que os coeficientes de interação binária entre os componentes foram mantidos constantes.

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{i,j}) \quad (10)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (11)$$

Onde:

a_i , é o parâmetro de mistura para a espécie i pura;

b_i , é o parâmetro de mistura para a espécie j pura;

y_i , é a fração molar de vapor da espécie i ;

y_j , é a fração molar de vapor da espécie j ;

$k_{i,j}$, é o coeficiente de interação binária entre o componente i e j .

De acordo com Smith *et al.* (2007) essas equações, conhecidas como prescrições de van der Waals, permitem a determinação de parâmetros da mistura a partir dos parâmetros das espécies puras constituintes da mistura. Embora elas sejam satisfatórias somente para misturas constituídas por moléculas simples e quimicamente similares, elas permitem cálculos diretos fazendo com que problemas complexos do Equilíbrio Líquido/Vapor (ELV) possam ser resolvidos.

Apesar de ser citado na literatura que a equação de estado que apresenta os melhores resultados para o cálculo das propriedades para misturas apolares é a equação de Peng-Robinson, e a regra de mistura é a de van der Waals (WEI e SADUS, 2000), apud Barbosa (2007), torna-se necessário validar os resultados encontrados nas simulações. Desta forma, curvas de ponto de orvalho, para sistemas com composições definidas, obtidas pelas correlações experimentais desenvolvidas por DePriester (1953) serão comparadas as obtidas pelo HYSYS® que utiliza como equação de estado a equação de Peng-Robinson. Com isso, será possível que se certifique se os dados simulados representam, de fato, estes sistemas reais. Dados de composição do gás do Projeto Campo-Escola UFBA/ANP e do gás do Espírito Santo foram os escolhidos para esta validação.

Smith *et al.* (2007) afirmam que uma medida conveniente da tendência de uma determinada espécie química se dividir preferencialmente entre as fases líquida e vapor é a razão de equilíbrio K_i , definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (12)$$

Onde:

y_i : : fração dos componentes da mistura na fase vapor;

x_i : fração dos componentes da mistura na fase líquida.

Os autores afirmam que embora essa grandeza não adicione qualquer outro valor ao conhecimento termodinâmico do ELV, ela serve como uma medida da leveza de uma espécie da mistura, ou seja, sua tendência de estar na fase vapor. Quando K_i é maior que a unidade, a espécie i exibe uma concentração mais elevada na fase vapor, enquanto que para K_i menor do que 1, a espécie i exibe uma maior concentração na fase líquida, sendo então considerado um componente pesado.

Alternativamente, a Eq. (12) pode ser escrita na forma $x_i = y_i/K_i$. A soma $\sum_i x_i = 1$ fornece:

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (13)$$

Dessa forma, para o cálculo dos pontos de orvalho, nos quais os valores dos componentes y_i do gás natural são conhecidos, o problema se restringe à determinação do conjunto dos valores de K que venha a satisfazer a Eq.(13). Os valores de K são obtidos pelos diagramas de DePriester (Anexo I e II) com dados de P e T e, conhecendo a fração molar de cada componente pode determinar o somatório y_i/K_i . Com isso, os resultados que satisfazem a Eq.(13) garantem que o ponto testado encontra-se sobre a curva dos pontos de orvalho e estes valores podem ser comparados com os encontrados no diagrama gerado pelo *HYSYS*®.

Smith *et al.* (2007) afirmam ainda que a Eq.(12) pode ser combinada com outras equações para representar formas alternativas da lei de Raoult e da lei de Raoult “modificada”. Os autores concluem que, para misturas de hidrocarbonetos leves, caso da composição estudada, os campos de forças moleculares são relativamente pouco complicados e as correlações experimentais de DePriester são válidas.

4.3. Condensação Retrógrada e Nucleação

Anteriormente, no tópico 3.2.2., foi discutido que a condensação retrógrada é o fenômeno descrito pelo aparecimento de gotículas suspensas na corrente de gás. O enxofre, inicialmente presente na fase gasosa, é dissolvido nestas gotículas formadas (fase líquida). Desta forma, ao ocorrer a evaporação das gotículas, o enxofre elementar dissolvido torna-se supersaturado e coagula formando partículas sólidas que servem de sementes para o início do processo de nucleação heterogênea.

A deposição de enxofre elementar através do fenômeno da nucleação pode ter sua influência estudada com a aplicação dos conceitos da teoria clássica da nucleação. Para o transporte de gás natural, o fenômeno da condensação retrógrada possui maiores chances de ocorrer quando o gás contém hidrocarbonetos pesados em sua composição. Estes componentes são mais favoráveis a estarem presentes na fase líquida do que os hidrocarbonetos leves. Caso ocorra uma redução de temperatura na corrente de gás, é provável que gotículas se formem e estas tenham uma alta fração de hidrocarbonetos pesados. Com isso, os diagramas de fases serão construídos no *HYSYS*®, para diferentes composições de gás natural, com distintas frações de hidrocarbonetos pesados, e a partir das curvas de equilíbrio obtidas poderá ser avaliada a influência deste parâmetro no fenômeno da nucleação.

A nucleação no transporte do gás natural é o processo durante o qual pequenos núcleos crescem e se dispersam, de modo a atingirem um determinado tamanho (núcleo crítico) que possibilita o crescimento contínuo do cristal. O processo de nucleação é um fenômeno microscópico que envolve de dezenas a milhares de moléculas, o que torna difícil sua observação experimental nos dutos.

Zhu *et al.* (2012) afirmam que no momento em que a concentração inicial de enxofre na fase vapor atinge o valor máximo da sua solubilidade no gás natural, a precipitação de enxofre elementar não ocorre imediatamente naquele ponto da linha por onde escoar a corrente de gás. Um limite desta barreira, controlado pela energia livre de Gibbs, necessita ser ultrapassado para formação de um núcleo crítico, com base na teoria clássica da nucleação. Segundo Turk (2000), a taxa de nucleação pode ser obtida a partir da combinação das Equações (14) a (19):

$$J = K e^{\left(\frac{-\Delta G}{k_B T}\right)} \quad (14)$$

Onde:

J ; é a taxa de nucleação ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$);

K ; é o fator pré-exponencial ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$);

ΔG ; é a energia livre de Gibbs (J);

k_B ; é a constante de Boltzmann (J/K);

T ; é a temperatura (K).

A energia livre de Gibbs é uma função de estado, que só depende dos estados inicial e final. A partir do *HYSYS*®, juntamente com informações sobre a composição do gás natural, pressão e temperatura, pode-se obter os valores da entalpia e da entropia para os estados final e inicial. Logo, de posse destes valores calculados para a corrente de gás dos campos desejados, o valor da variação da energia de Gibbs pode ser obtido da Eq (15):

$$G = H - TS \quad (15)$$

Onde:

G; é a energia livre de Gibbs,

H; é a entalpia,

S; é a entropia.

O fator pré-exponencial da Eq.(14) é dado por:

$$K = \Theta \alpha_c v_s N^2 \left[\frac{2\sigma}{k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Onde:

Θ , é o fator não-isotermal (=1 para misturas diluídas);

α_c , é o fator de condensação (m/s);

v_s , é o volume molecular do soluto (m³);

N , é o número de moléculas condensáveis (cm⁻³);

σ , é a tensão interfacial do soluto (N/m).

O volume molecular do soluto pode ser calculado para cada ponto em função das condições de temperatura, dado por:

$$v_s = \frac{1}{\left[M \cdot \left(3 - 2 \cdot \left[\frac{T}{T_b} \right] \right)^{0,31} \cdot N_A \right]} \quad (17)$$

Onde:

M, é o volume molar do enxofre (mol/m³);

N_A , é o número de Avogadro (mol⁻¹);

T_b , é a temperatura no ponto de bolha (K).

O número de moléculas condensáveis é calculado pela Equação (18):

$$N = \rho_M \cdot y_E \cdot N_A \quad (18)$$

Em que:

ρ_M ; é a densidade da mistura (mol/cm³);

y_E ; fração molar do soluto em condições de extração.

A tensão interfacial do enxofre pode ser expressa como:

$$\sigma = P_c^{2/3} \cdot T_c^{1/3} \left[0,1207 x \left(1 + \frac{T_{br} \cdot \ln P_c}{1 - T_{br}} \right) - 0,281 \right] \cdot (1 - T_r)^{1,222} \quad (19)$$

Onde:

P_c ; é a pressão crítica (MPa);

T_c ; é a temperatura crítica (K);

T_{br} ; é a temperatura reduzida no ponto de bolha;

T_r ; é a temperatura reduzida.

A massa de enxofre que pode ser depositada através do processo de nucleação/dessublimação, para um determinado ponto, a partir da taxa do número de núcleos formados pode ser obtida através da equação (20):

$$m = n \cdot MM \quad (20)$$

onde:

m , é a massa da substância;

n , é o numero de moles;

MM , é a massa molecular da substância.

Para a resolução das Equações (de 14 a 19), em cada segmento do duto, por onde a corrente de gás está escoando, foi desenvolvida uma rotina de programação em MATLAB (Anexo III). Como o campo de Fazenda Mamoeiro não possui gasoduto para a entrega do gás produzido ao cliente, para efeitos de aplicação do cálculo da taxa de nucleação considerou-se como um duto de transporte, a linha que sai da cabeça do poço e vai até o vaso separador. O campo é produtor de óleo e gás, e como o escoamento multifásico afetaria nos cálculos da taxa de nucleação foi considerada uma situação hipotética onde só esteve fluindo a corrente de gás no duto. Desta forma, através desta rotina computacional foram calculadas, para cada condição de pressão e temperatura ao

longo do duto, as seguintes variáveis: fator pré-exponencial, densidade da mistura, volume do soluto, número de moléculas condensáveis, temperatura reduzida, tensão interfacial e, conseqüentemente, a taxa de nucleação para cada condição. Como a queda de pressão ocorrida na linha leva a uma redução no valor da temperatura, foi admitido nos cálculos, para efeitos de simplificação, uma relação linear entre a pressão e temperatura ao longo do escoamento da corrente de gás no duto (baseado na lei dos gases). Logo, a partir do valor de temperatura, para cada segmento, todos os demais parâmetros foram calculados pela rotina computacional.

5. Resultados e Discussões

Neste capítulo é apresentada a validação da equação de Peng-Robinson, usada pelo *HYSYS*®, através da comparação dos resultados preditos com os dados obtidos através das correlações experimentais de DePriester (1953). Também serão apresentados os diagramas de fases para diferentes composições de gás natural, bem como a avaliação do mecanismo de condensação e nucleação na formação e deposição do enxofre elementar nos dutos.

5.1. Equação de Peng-Robinson x Correlações Experimentais de DePriester

Conforme discutido anteriormente, na seção 4.2, existe a necessidade de se confrontar os dados calculados pelo *HYSYS*® com dados experimentais. Como para o transporte do gás natural a região de ELV mais importante envolve a curva dos pontos de orvalho, a comparação dos dados preditos com os experimentais foram realizados para esta curva. Desta forma, foram escolhidas duas composições de gás natural, somente com os componentes hidrocarbonetos, visto que as correlações experimentais de DePriester (1953) só estão disponíveis para estes componentes. Estas composições depois de normalizadas são mostradas nas Tabelas 6 e 7, sendo respectivamente, a composição do gás natural do Projeto Campo-Escola (que apresenta uma maior proporção de componentes pesados) e a do gás natural do Espírito Santo (com uma fração menor de componentes pesados).

A partir da informação das frações molares dos componentes gasosos (y_i) é possível utilizar as correlações experimentais de DePriester (Anexo I e II) para obtenção dos valores das constantes de equilíbrio (K). Para verificar se os valores preditos pela equação de estado de Peng-Robinson estão de acordo com os valores experimentais torna-se necessário verificar se os pontos da curva de orvalho traçada pelo simulador *HYSYS*® se comportam segundo o apresentado na Eq. (13).

De acordo com Smith *et al.* (2007) quando o sistema encontra-se no seu ponto de orvalho, somente uma quantidade insignificante de líquido está presente, e as frações molares fornecidas são valores de y_i . Para a temperatura e pressão das curvas do *HYSYS*®, os valores de K foram retirados das correlações experimentais de DePriester,

e por tentativa e erro, encontraram-se os valores que satisfaz a Eq.(13) e os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Cálculos dos valores de K para o gás natural com composição equivalente do Projeto Campo-Escola/UFBA/ANP.

		P= 28 (psia) e T= -6 (°F)		P=72 (psia) e T=17 (°F)		P=145 (psia) e T= 43 (°F)		P= 290 (psia) e T= 70 (°F)		P= 590 (psia) e T= 95 (°F)	
Componentes	y_i	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K
Metano	0,734864	50	0,014697	23	0,031950	13,5	0,055252	7,4	0,099306	4,6	0,159753
Etano	0,150890	5,5	0,027343	3,1	0,051258	2,15	0,070181	1,6	0,094306	1,2	0,125742
Propano	0,065705	1,1	0,059732	0,76	0,086453	0,60	0,109508	0,50	0,131410	0,42	0,156440
i-Butano	0,012109	0,34	0,035615	0,265	0,045694	0,235	0,051527	0,22	0,055041	0,21	0,057662
n-Butano	0,019269	0,21	0,091757	0,175	0,110108	0,16	0,120431	0,16	0,120431	0,148	0,130196
n-Pentano	0,012004	0,043	0,279162	0,044	0,272818	0,046	0,261739	0,051	0,235372	0,051	0,235372
n-Hexano	0,005160	0,010	0,516000	0,0125	0,412800	0,0155	0,332903	0,0195	0,264615	0,022	0,234545
$\Sigma=$ 1,000000		$\Sigma=$ 1,025205	$\Sigma=$ 1,011103	$\Sigma=$ 1,001541	$\Sigma=$ 1,000481	$\Sigma=$ 1,099710					

Os resultados da Tabela 6 mostram que a Eq.(13) é satisfeita para as condições de pressão e temperatura verificada. Logo, estes pontos fazem parte da curva de orvalho e os dados preditos pelo simulador *HYSYS*® podem ser comparados para validação dos resultados. Esta comparação pode ser verificada plotando-se o gráfico dos valores calculados pelo *HYSYS*® e os pontos que atenderam a Eq.(13) usando os valores experimentais conforme Figura 25.

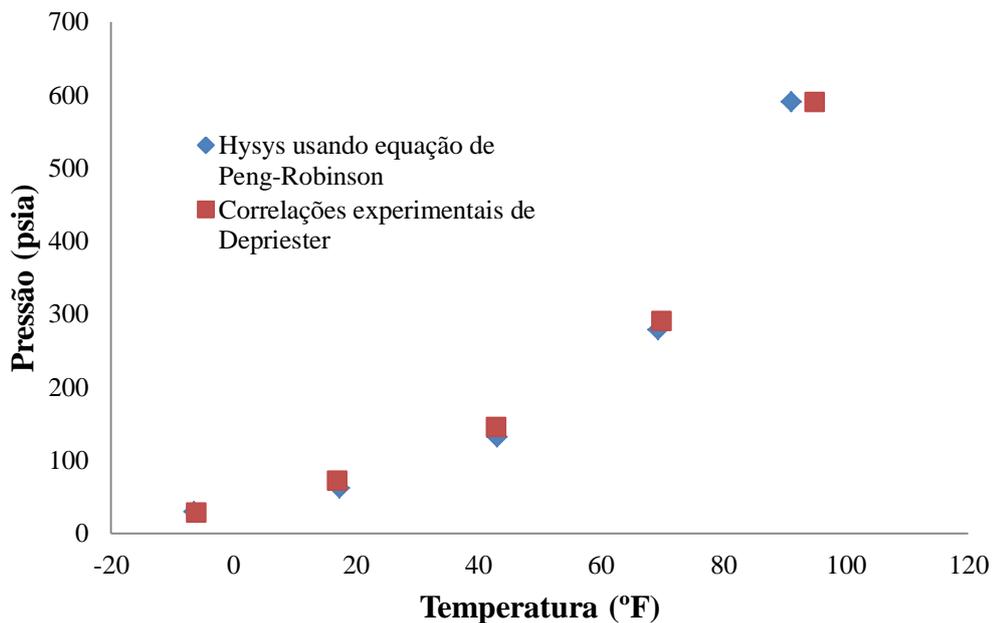


Figura 25 – Comparação das curvas de orvalho preditas pelo *HYSYS*® e os valores obtidos das correlações experimentais de DePriester para o gás natural com composição equivalente a do PCE.

Como pode ser observado na Figura 25, as curvas de orvalho obtidas de pontos simulados e valores que atendem as correlações experimentais, praticamente se sobrepõem. Desta forma, pode-se concluir que os valores que estão sendo calculados pelo simulador representam com boa aproximação o equilíbrio de fases misturas de hidrocarbonetos que contém uma maior fração de pesados. Além disso, os diagramas de fases são adequados para que se avalie a influência da composição do gás natural na formação e deposição do enxofre elementar.

Todo o procedimento foi repetido utilizando-se a composição do gás natural equivalente a do gás do Espírito Santo. Pelo fato deste gás apresentar uma composição com menor fração de pesados, será possível mostrar que os valores obtidos pelo simulador são representativos para uma ampla faixa de composição de gás natural. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Cálculos dos valores de K para o gás natural com composição equivalente a do Espírito Santo.

		P= 29 (psia) e T= -18 (°F)		P=70 (psia) e T= 3 (°F)		P=170 (psia) e T= 25 (°F)		P= 300 (psia) e T= 46 (°F)		P= 600 (psia) e T= 61 (°F)		P= 680 (psia) e T= 62 (°F)	
Componentes	y_i	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K	K	y_i/K
Metano	0,898309	46	0,019528	22	0,040832	10,5	0,085553	6,4	0,140361	3,9	0,230336	3,6	0,249530
Etano	0,048910	4,7	0,010406	2,65	0,018456	1,60	0,030569	1,25	0,040758	0,90	0,054344	0,84	0,058226
Propano	0,028021	0,9	0,031134	0,59	0,047493	0,42	0,066716	0,35	0,080060	0,28	0,100075	0,28	0,100075
n-Butano	0,015794	0,16	0,098712	0,125	0,126352	0,10	0,157940	0,094	0,168021	0,086	0,183651	0,088	0,179477
n-Pentano	0,004483	0,031	0,144613	0,029	0,154586	0,029	0,154586	0,031	0,144613	0,032	0,140094	0,033	0,135848
n-Hexano	0,004483	0,064	0,700469	0,0073	0,614109	0,0088	0,509432	0,0105	0,426952	0,0115	0,389826	0,012	0,373583
$\Sigma=$ 1,000000		$\Sigma=$ 1,004862	$\Sigma=$ 1,001828	$\Sigma=$ 1,098326	$\Sigma=$ 1,000765	$\Sigma=$ 1,098326	$\Sigma=$ 1,096739						

Conforme foi verificado para a composição do gás natural com composição equivalente a do Projeto Campo-Escola, as condições da Eq.(13) também foram satisfeitas para o gás natural do Espírito Santo, gás este que contém uma menor fração de pesados. Com isso, pode-se garantir que estes pontos fazem parte da curva de orvalho para esta composição. Desta forma, a comparação pode ser feita entre os valores calculados e os obtidos pelas correlações experimentais, conforme pode ser visto na Figura 26.

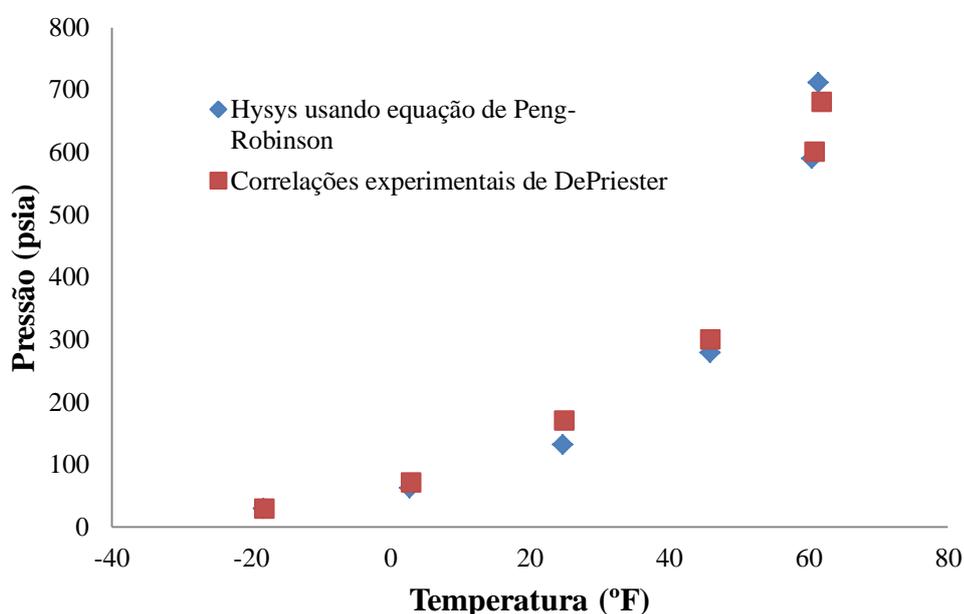


Figura 26 – Comparação das curvas de orvalho preditas pelo *HYSYS*® e os valores obtidos das correlações experimentais de DePriester para o gás natural com composição equivalente a do Espírito Santo.

Da Figura 26 é possível constatar, conforme visto anteriormente para a outra composição, que as duas curvas praticamente se sobrepõem. Isto corrobora com a situação anterior e pode-se concluir que, independente da composição do gás natural, os valores calculados pela equação de Peng-Robinson estão de acordo com os obtidos pelas correlações experimentais. Logo, o uso da ferramenta *HYSYS*® torna-se de grande relevância para a construção dos diagramas de fases para estes tipos de sistemas.

As correlações de DePriester (1953) estão disponíveis apenas para hidrocarbonetos. Visando avaliar a influência da presença de outros compostos, não-

hidrocarbonetos, na corrente de gás e se essa presença altera a boa concordância obtida entre os dados calculados pela equação de Peng-Robinson e os obtidos experimentalmente, utilizou-se também os valores obtidos por Chvidchenko (2008).

Chvidchenko (2008) estudou o equilíbrio líquido/ vapor no sistema $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$. O autor realizou seu estudo em duas etapas, onde na primeira ele estudou separadamente as misturas binárias. Desta forma, como o metano é o principal componente presente na corrente de gás natural, a comparação entre os dados experimentais e os calculados pela equação de Peng-Robinson será feita dando ênfase aos resultados obtidos pelo autor e levando-se em consideração os compostos binários $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ e $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$. A Figura 27 apresenta os dados de equilíbrio líquido/vapor, experimentais e calculados, para o sistema $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ na condição de temperatura de 277,59 K, usando-se as equações CPA (*Cubic-Plus-Association*), SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) e Peng-Robinson.

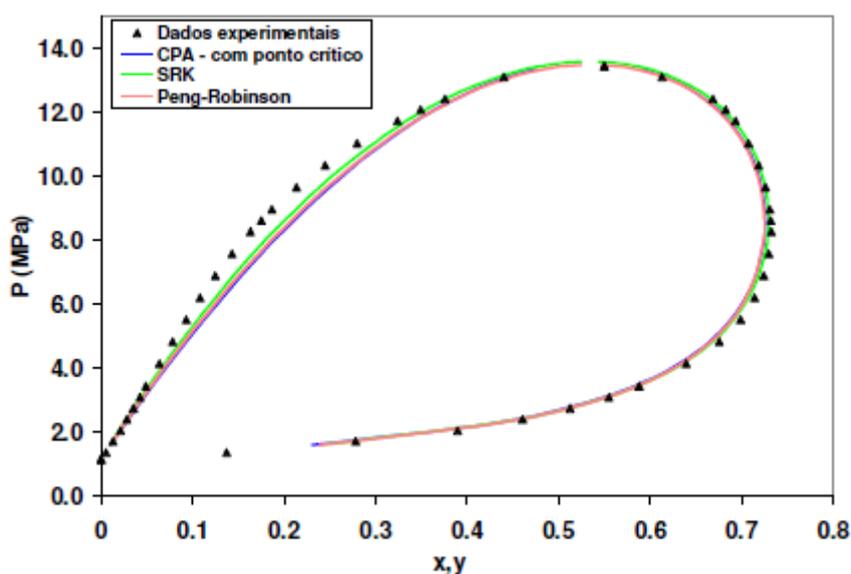


Figura 27 - Curvas de equilíbrio líquido-vapor, experimentais e calculadas, para o sistema $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{S}$ a 277,59 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson Chvidchenko (2008).

Nota-se, da Figura 27, que os dados obtidos pela equação de Peng-Robinson estão muito próximas dos obtidos experimentalmente. Logo, pode-se concluir que a equação de estado de Peng-Robinson representa de forma satisfatória as condições reais para obtenção dos diagramas de equilíbrio para gás natural contendo H_2S na sua

composição. Além disso, vale ressaltar que as condições de pressão e temperatura utilizadas nos experimentos estão dentro da faixa de condições operacionais dos gasodutos.

Outro componente, não-hidrocarboneto, geralmente presente na composição do gás natural é o CO_2 . Chvidchenko (2008) também estudou se a presença deste composto associado ao CH_4 acarretaria em alguma alteração na concordância entre os dados preditos pela equação de Peng-Robinson e os dados experimentais (Figura 28).

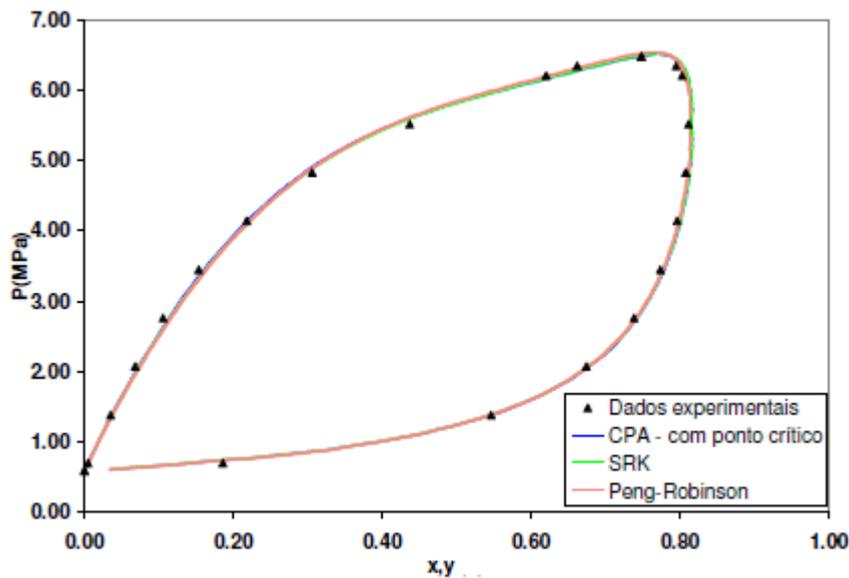


Figura 28 - Curvas de equilíbrio, experimentais e calculadas, para o sistema $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ a 219,26 K com as equações CPA, SRK e Peng-Robinson Chvidchenko (2008).

Da Figura 28, mais uma vez verifica-se que a curva obtida pela utilização da equação de estado de Peng-Robinson apresenta excelente concordância com os pontos experimentais. Como na situação anterior, as condições de pressão e temperatura utilizadas experimentalmente para este sistema binário estão dentro da faixa de condições operacionais dos gasodutos. Os valores obtidos por Chvidchenko (2008) corroboram com os dados obtidos por Sun e Chen (2003) que também obtiveram boa concordância entre dados experimentais e calculados pela equação de estado de Peng-Robinson para misturas envolvendo os mesmos gases, conforme foi apresentado na Figura 8.

5.2. Influência dos Componentes na Solubilidade do Enxofre no Gás Natural

Na seção 3.1.2., foi mostrado que Cézac *et al.* (2007) estudaram a influência de alguns componentes no processo de deposição de enxofre nos gasodutos. No entanto, estes autores se concentraram em obter o percentual de enxofre que precipitava da fase gasosa para formar a fase sólida e não foram obtidas curvas de solubilidade comparativas para diferentes composições. Neste tópico serão apresentados resultados para diferentes correntes de gás natural, com diferentes composições, e as curvas obtidas serão de grande relevância para se constatar se a variação da composição do gás natural pode modificar significativamente a solubilidade do enxofre.

5.2.1. Influência da Composição do Gás Natural

Para avaliar o efeito da composição do gás natural foi utilizada uma corrente de gás cuja composição é semelhante à encontrada no Campo de Fazenda Mamoeiro do Projeto Campo-Escola, além de mais três correntes com composição identificada na Tabela 1. Estas outras três correntes apresentam composições semelhantes às encontradas nos campos do Ceará/Rio Grande do Norte (CE/RN), Espírito Santo (ES) e Rio de Janeiro (RJ). O critério de escolha destas correntes foi baseado na quantidade de H₂S presente, que pelo fato de serem diferentes, permitiu que fosse feita uma análise da influência deste componente nos envelopes de fases do gás natural. Outra análise que pode ser feita é que estas composições se diferenciam pela quantidade dos componentes mais pesados em cada uma das correntes, permitindo assim que seja feita uma avaliação destes componentes nas condições de equilíbrio.

Os valores das propriedades pseudocríticas da mistura gasosa foram mantidas constantes em todas as simulações, bem como os parâmetros de interação binária, que já são calculados pelo simulador. Os resultados das simulações referentes às composições estudadas estão apresentados nas Figuras de 29 a 32.

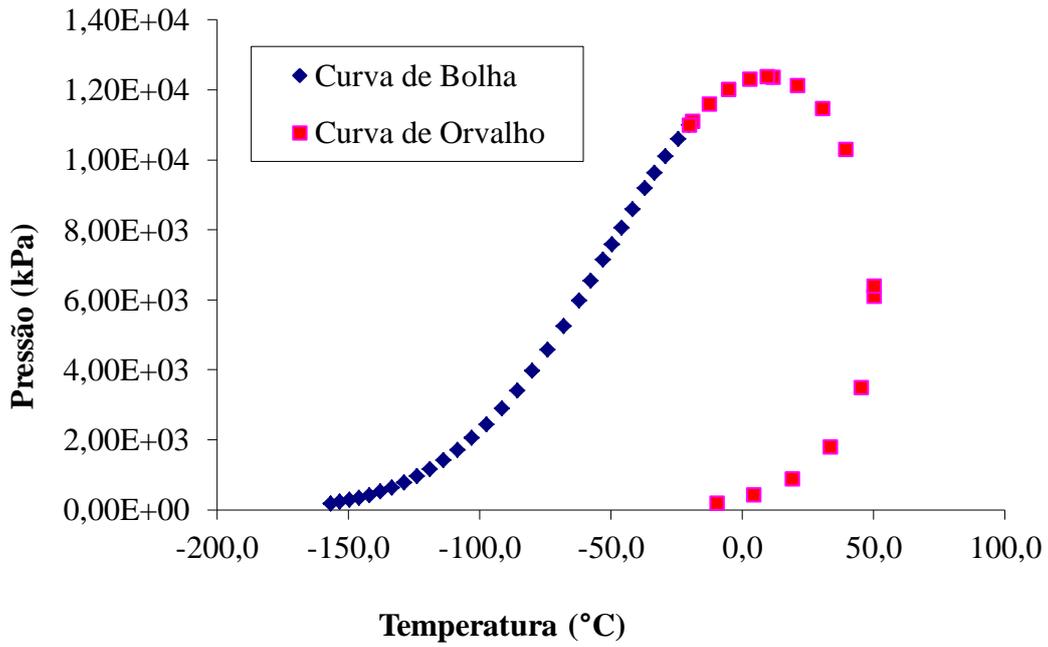


Figura 29 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do CE/RN.

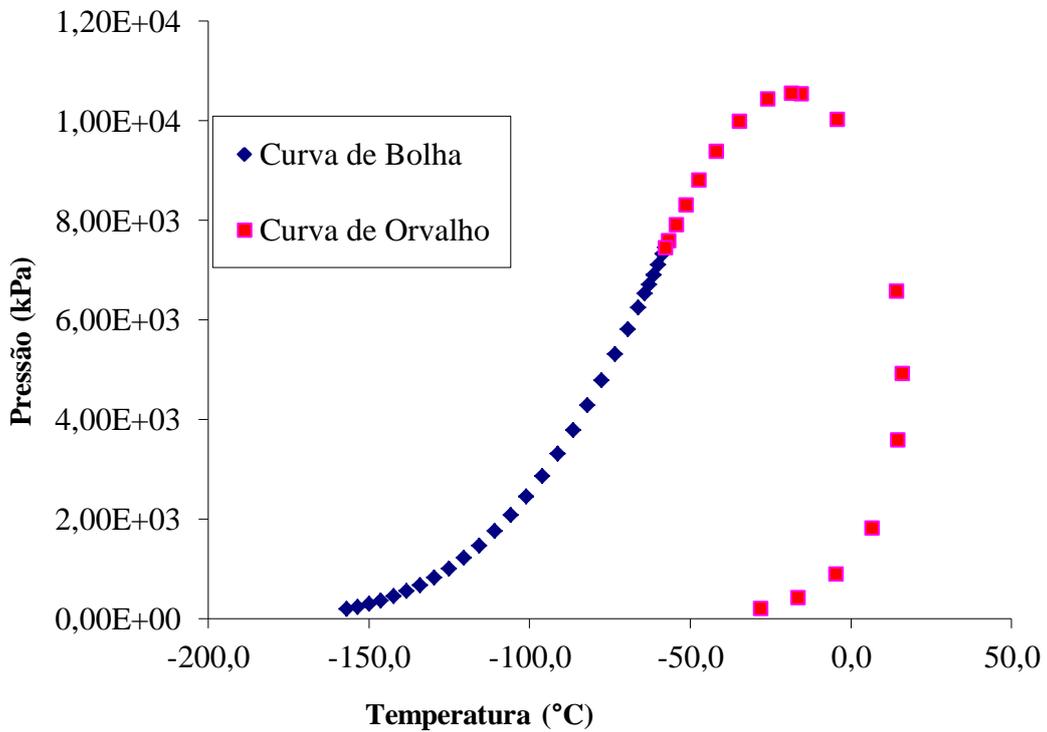


Figura 30 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do Espírito Santo.

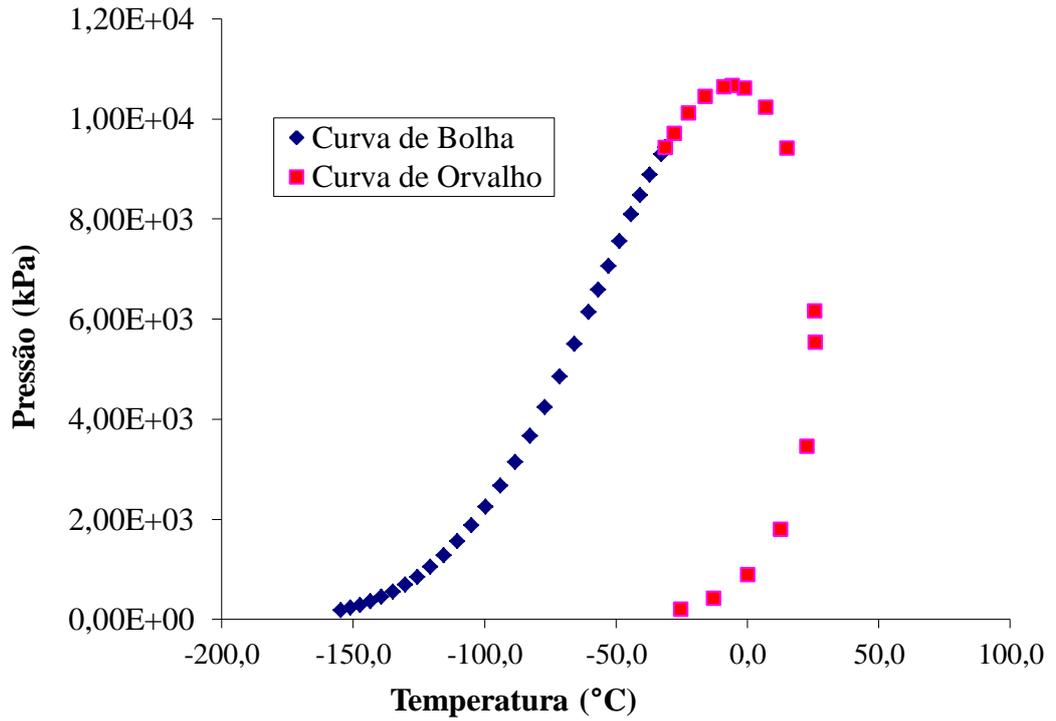


Figura 31 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do RJ.

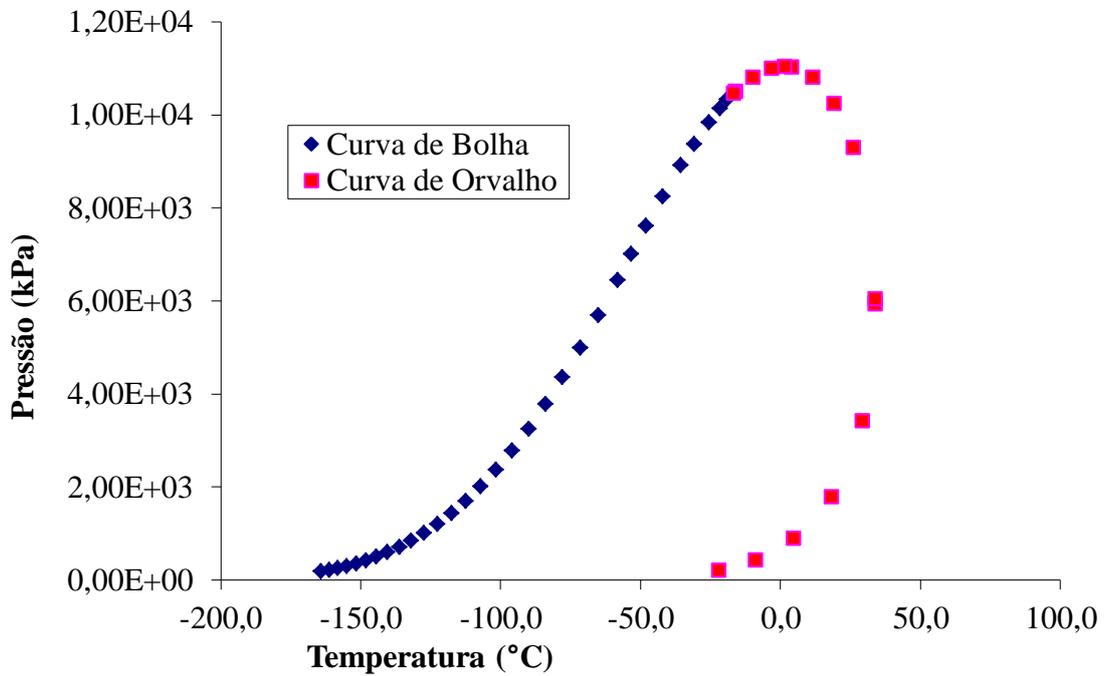


Figura 32 - Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do Campo-Escola/UFBA.

Conforme discutido anteriormente, a condensação retrógrada é um dos fatores que contribui para a formação e deposição do enxofre elementar e tem maiores chances de ocorrer quando o gás natural possui uma maior quantidade de hidrocarbonetos pesados (frações C_{3+}) em sua composição. Desta forma, a influência da composição na condensação pode ser melhor entendida em um mesmo diagrama P x T. As curvas dos pontos de orvalho para as quatro composições forem representadas, conforme apresentado na Figura 33.

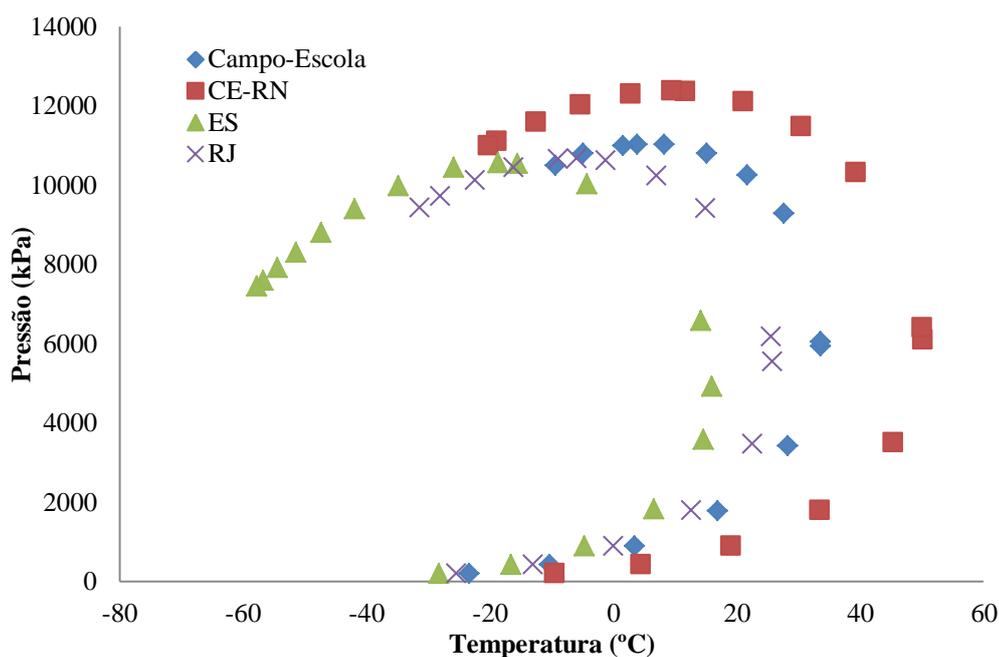


Figura 33 – Comparação entre as curvas de pontos de orvalho para as quatro composições de gás natural.

Pela Tabela 1 pode-se verificar que o gás natural CE/RN apresenta uma maior quantidade de componentes pesados e para as condições de operação assumidas no item 4.1 ($T = 27\text{ °C}$ e $P = 4000\text{ kPa}$), pode-se verificar da Figura 33 que o ponto de operação encontra-se na região de duas fases, onde estaria ocorrendo o fenômeno de condensação. Desta forma, as condições ideais de operação deveriam ser localizadas na faixa de altas pressões e altas temperaturas, pois, a cricondenterna, temperatura máxima acima da qual líquido não pode ser formado; é de $51,16\text{ °C}$. Com isso evitaria-se trabalhar na região de duas fases e evitaria-se a ocorrência do fenômeno de condensação retrógrada e, conseqüentemente, a formação de enxofre. O comportamento é o mesmo observado para o gás natural do Campo de Fazenda Mamoeiro do Projeto Campo-

Escola, visto que, este gás também apresenta uma maior quantidade de componentes mais pesados.

Para a composição do gás do Rio de Janeiro, o valor encontrado para a cricondenterma na Figura 30 é de 25,79 °C. Apesar deste ponto ainda não ter sido atingido, para as condições operacionais admitidas, ele está bem próximo da região de duas fases. Com isso, deve-se evitar trabalhar nestas condições operacionais, visto que, ocorrendo quedas de pressão e temperatura o fenômeno de condensação começaria a ocorrer. Para a composição do gás natural do Espírito Santo, em que a quantidade de componentes pesados do gás natural é menor, percebe-se um maior deslocamento da curva de solubilidade para a esquerda, o que faz com que o valor da cricondenterma seja menor (15,97 °C). Logo, a região de duas fases já não fica tão próxima das condições operacionais admitidas.

5.2.2. Influência do H₂S nos Diagramas de Equilíbrio do Gás Natural

Neste tópico foi avaliada a influência do teor de H₂S, presente na composição das correntes de gás, nas curvas de equilíbrio do gás natural. As simulações para se avaliar a influência do H₂S, foram realizadas adicionando-se os valores médios deste componente em cada corrente selecionada, conforme Tabela 1. Os valores de H₂S adicionados foram de $7,2 \times 10^{-7}$; 5×10^{-6} ; $4,3 \times 10^{-6}$ e 5×10^{-6} ; em fração molar, nas correntes de gás dos campos CE/RN, ES, RJ e Campo-Escola, respectivamente. Para todas as composições definidas, as amostras foram normalizadas antes das simulações. Logo, foi avaliado se a presença do H₂S no gás natural poderia alterar suas curvas de solubilidade, o que poderia ser um dos fatores responsáveis pela formação, e conseqüentemente, deposição do enxofre. Nas Figuras de 34 a 37 são apresentados os diagramas de fases para as composições simuladas na presença de H₂S.

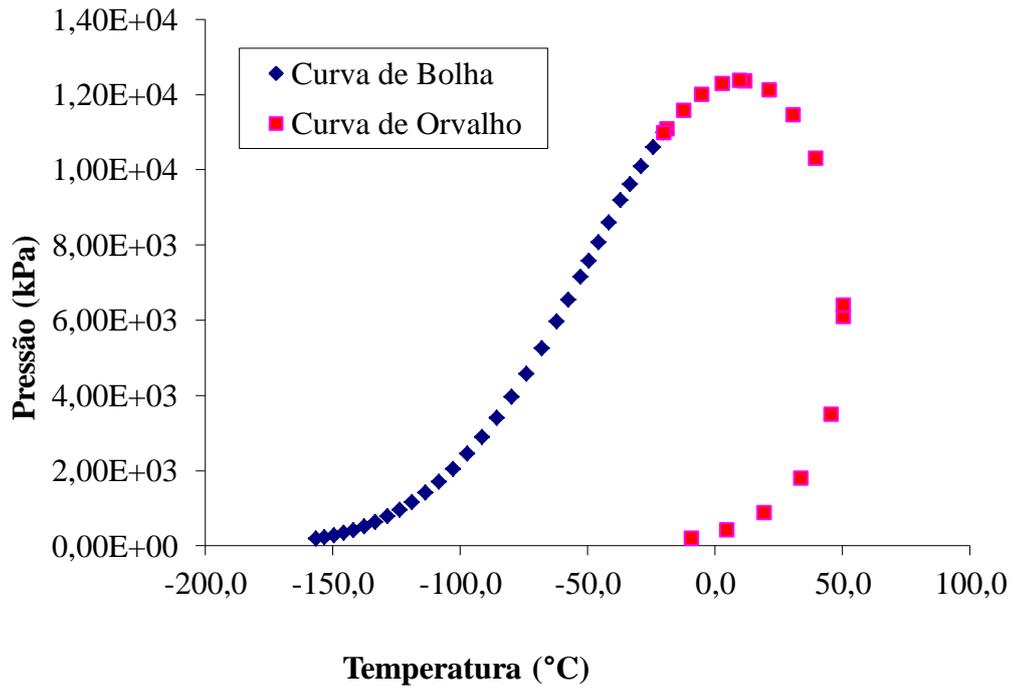


Figura 34 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do CE/RN com H₂S.

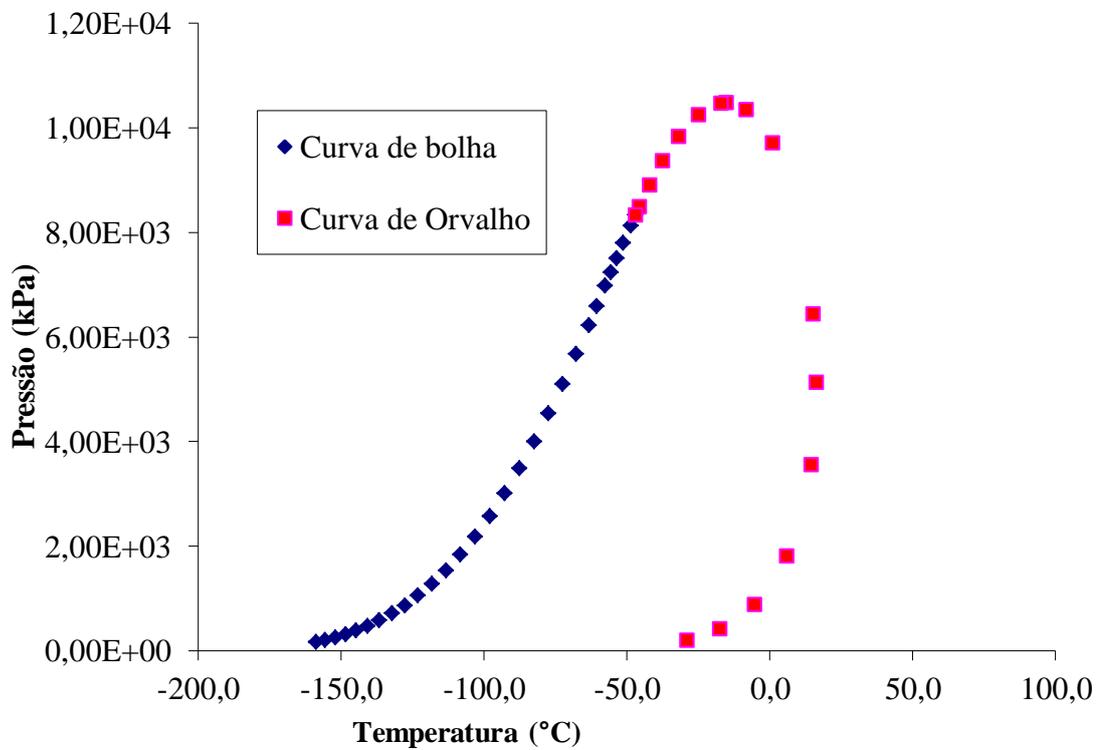


Figura 35 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do ES com H₂S.

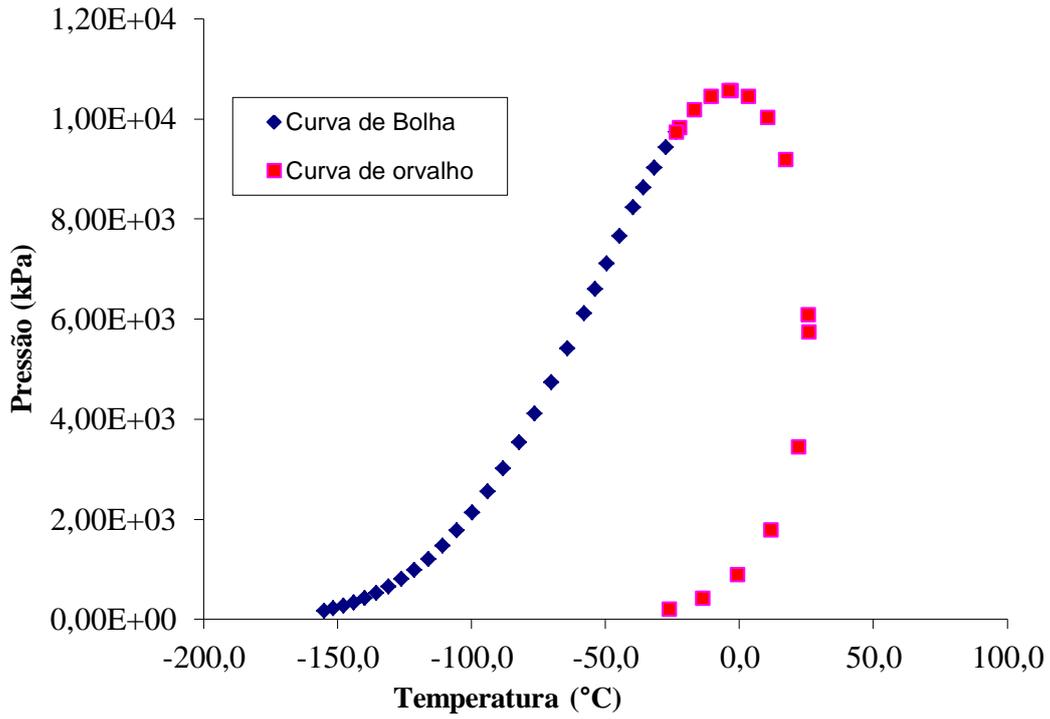


Figura 36 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do RJ com H₂S.

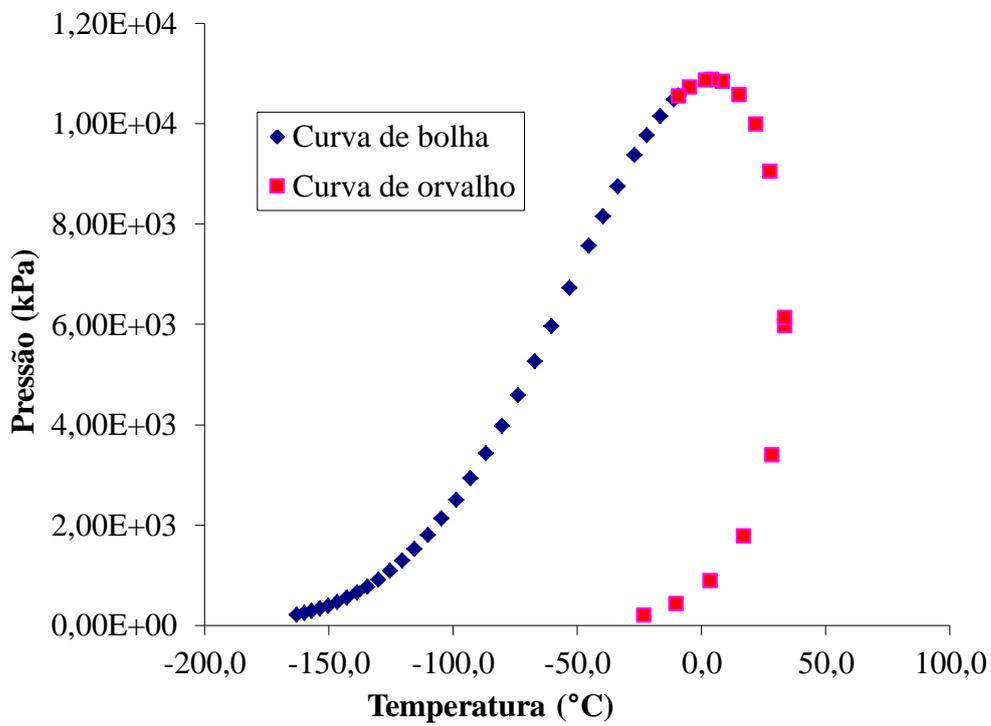


Figura 37 – Curva de equilíbrio para a composição do gás natural do Campo-Escola com H₂S.

Os resultados obtidos mostram que a presença do H_2S não influencia, de forma significativa, as curvas de solubilidade do gás natural. Estes diagramas apresentam o comportamento semelhante com e sem a presença de H_2S . Pode-se fazer uma comparação mais significativa, assim como no item anterior, juntando-se todas as curvas dos pontos de orvalho (Figura 38) das quatro composições, com e sem a presença de H_2S .

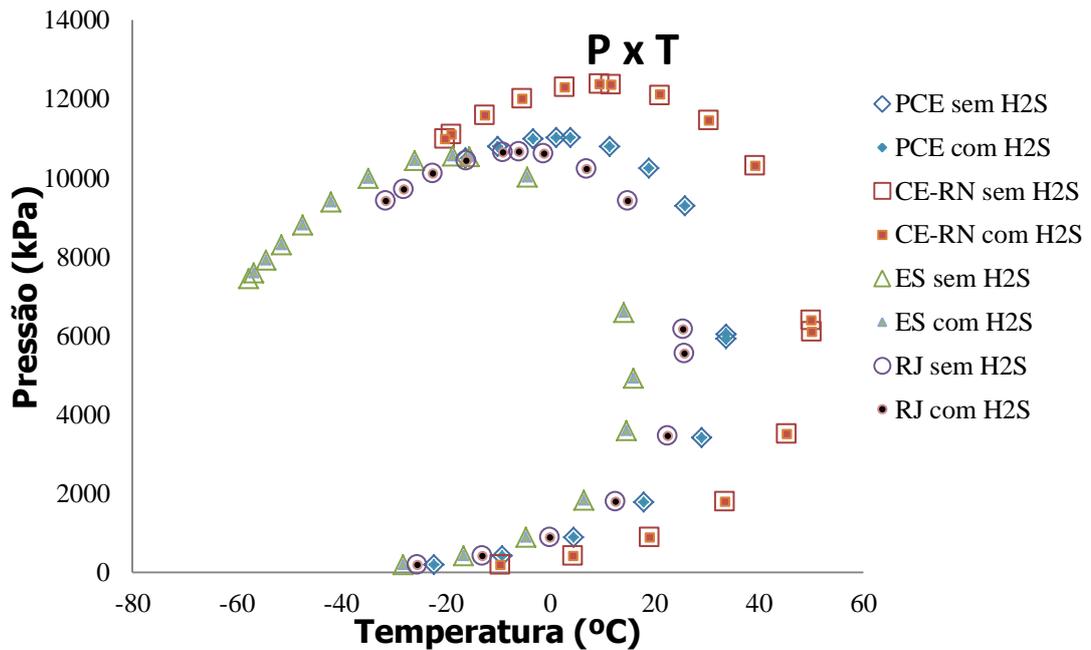


Figura 38 – Comparação entre as curvas dos pontos de orvalho para as quatro composições de gás natural, com e sem a presença de H_2S .

A análise da Figura 38 mostra que mesmo para teores de H_2S maiores, como nas correntes de gás dos campos do ES, RJ e Campo-Escola, as curvas de solubilidade não apresentam mudança de comportamento nas regiões de equilíbrio entre as fases. Em cada caso, os pontos sem a presença de H_2S (símbolos vazios) coincidem com os pontos com presença de H_2S (símbolos cheios). Desta forma, pode-se verificar que a influência deste componente nas curvas de equilíbrio das correntes de gás estudadas é desprezível.

5.2.3. Influência da Presença de N_2 na Composição do Gás Natural

Sabe-se que, dependendo da região, a composição do gás natural pode apresentar quantidades expressivas de componentes não-hidrocarbonetos como por exemplo, o nitrogênio, gás carbônico e gás sulfúrico. Desta forma, torna-se importante avaliar o efeito destes componentes na composição do gás natural.

Mesmo que o nitrogênio não tenha nenhum tipo de interação com o enxofre, situação imposta quando se admite que o coeficiente de interação entre os dois é nulo, a presença do N_2 altera as propriedades da mistura gasosa, influenciando a estimativa da solubilidade do S_8 na corrente de gás. Isto ocorre porque os parâmetros de interação binária entre o N_2 e os demais componentes não são nulos. Desta forma, foram realizadas simulações, com e sem a presença de N_2 , escolhendo-se duas composições da Tabela 1, a primeira da corrente de gás natural representativa do Campo de Fazenda Mamoeiro do Projeto Campo-Escola (fração de N_2 baixa) e a segunda composição representativa do campo do Amazonas (fração de N_2 muito elevada), conforme Figura 39.

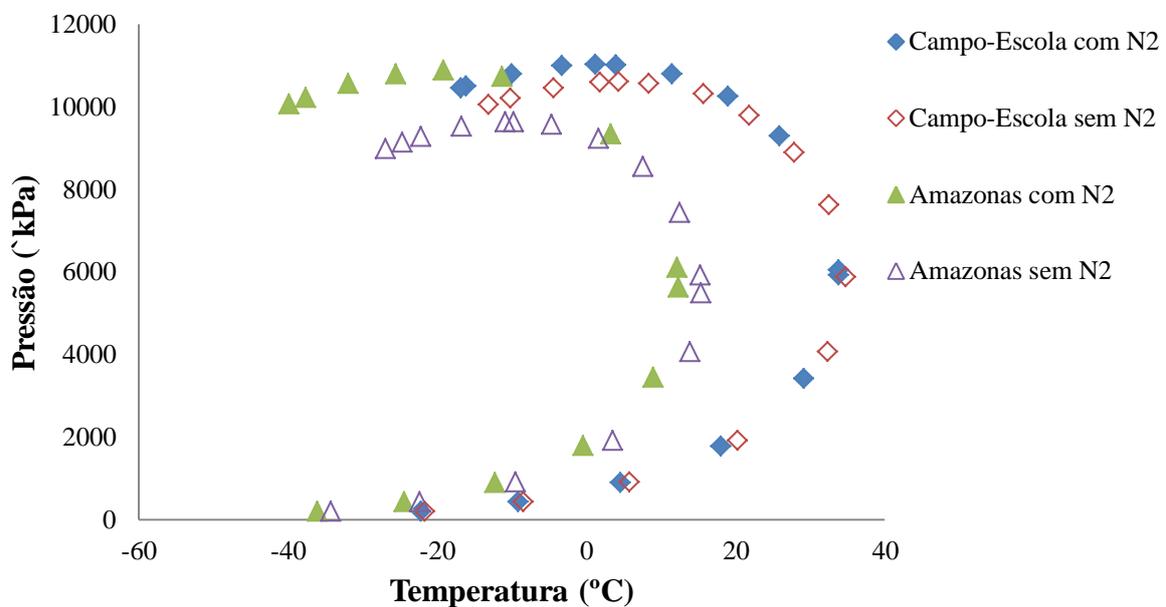


Figura 39 – Comparação das curvas de orvalho do gás natural com e sem a presença de N_2 .

A partir da Figura 39 é possível constatar que para a corrente representativa do gás do Projeto Campo-Escola, onde a fração de nitrogênio é pequena (1,24%), em fração molar, as curvas são bem próximas. Pelo fato do percentual de N_2 retirado ser pequeno, isto não afetou muito na nova curva após a normalização. Já na composição do gás representativa do campo do Amazonas o percentual de nitrogênio é muito alto (11,12%), em fração molar e, ao retirá-lo da composição, ocorreu uma modificação significativa da composição global depois de normalizada. Com isso ocorre uma modificação na posição da curva de orvalho para situação de altas pressões. No entanto,

a região de equilíbrio para as condições de transporte do gás admitidas não é afetada, e, portanto, o N_2 atua como um componente inerte, onde a mudança nas regiões de equilíbrio pode ter como causa a mudança nas propriedades da mistura gasosa ocasionada pela retirada de uma fração muito significativa deste componente da mistura.

5.2.4. Influência da Presença de CO_2 na Composição do Gás Natural

O gás carbônico também é um dos componentes que, na maioria das vezes, ocorre na composição do gás natural. Com isso foi verificado se a ausência deste componente na mistura implicaria em alguma alteração significativa nas regiões de equilíbrio da corrente de gás. Desta forma, as simulações foram realizadas para as correntes de gás representativa do Projeto Campo-Escola e do campo do Rio de Janeiro, com e sem a presença de CO_2 , e os resultados são apresentados na Figura 40.

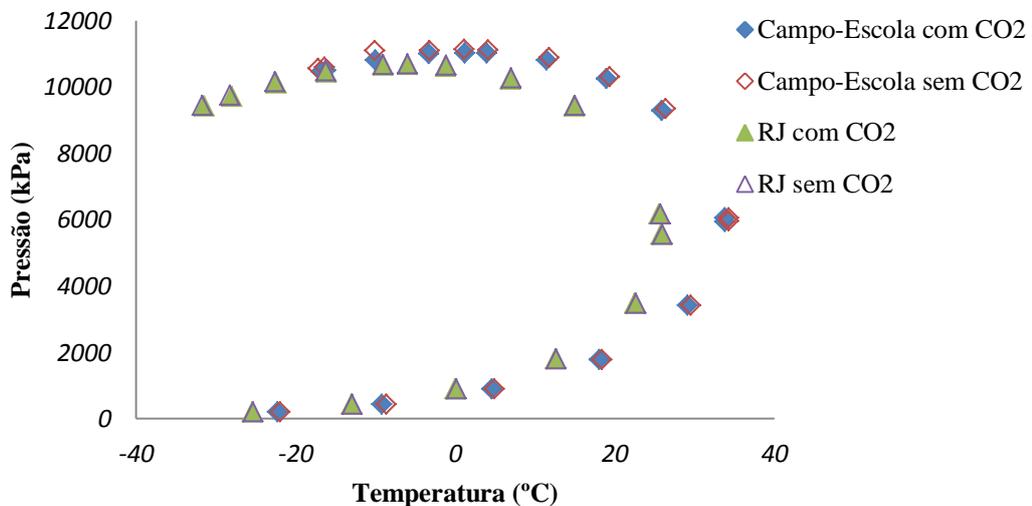


Figura 40 – Comparação entre as curvas de orvalho com e sem a presença de CO_2 .

Da Figura 40 é possível verificar que a presença do CO_2 na mistura não altera as regiões de equilíbrio líquido-vapor. Para as duas composições consideradas as curvas de orvalho com e sem a presença de CO_2 são praticamente coincidentes e pode-se concluir que a presença deste componente também não altera o equilíbrio.

5.2.5. Influência da Presença de Oxigênio na Composição do Gás Natural

Na seção 3.1.1., foi visto que a presença de oxigênio na corrente de gás pode levar à formação do enxofre elementar a partir da oxidação do H_2S . Nesta seção foi avaliado se a presença de oxigênio na composição do gás natural poderia implicar em alguma modificação nos diagramas de equilíbrio. Desta forma, de todas as composições disponíveis apenas a corrente de gás do Projeto Campo-Escola apresenta fração de O_2 e foi avaliada com e sem a presença deste componente, conforme apresentado na Figura 41.

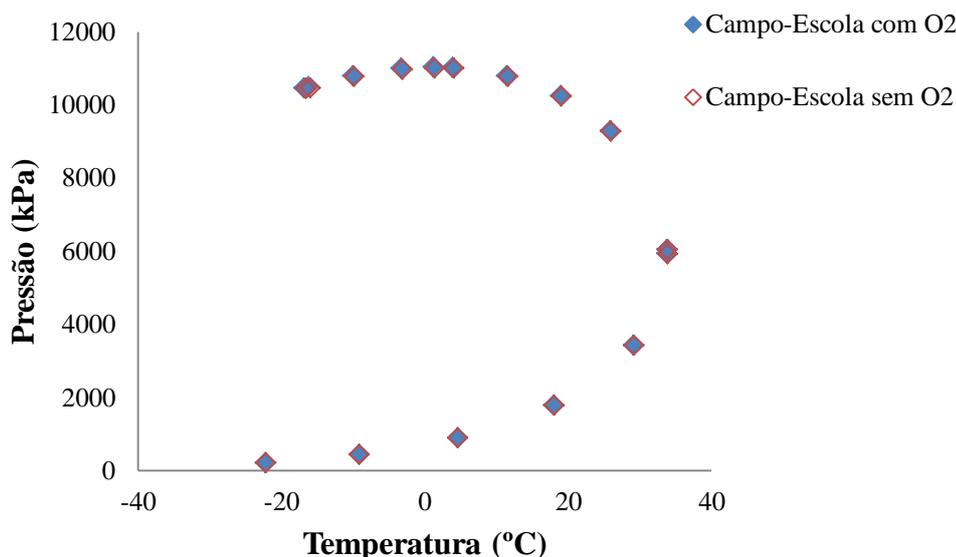


Figura 41 – Comparação entre as curvas de pontos de orvalho do gás do Projeto Campo-Escola com e sem a presença de O_2 .

Assim como para os demais não-hidrocarbonetos avaliados, da Figura 41 pode-se constatar que a presença do oxigênio na corrente de gás não causa alterações significativas nas regiões de equilíbrio líquido-vapor. Como a quantidade de oxigênio retirada da corrente gasosa foi muito pequena (0,33 %), em fração molar, a curva não sofreu alterações significativas na composição depois de normalizada, portanto, as duas curvas com e sem oxigênio ficaram sobrepostas.

5.2.6. Influência da Presença de Enxofre nas Curvas de Equilíbrio do Gás Natural

Em função da quantidade de enxofre elementar (S_8) presente no gás natural ser pequena, torna-se muito difícil sua detecção por cromatografia. Estima-se que os teores de enxofre elementar presente na corrente de gás transportada estão em níveis de ppm (parte por milhão) ou até mesmo ppb (parte por bilhão). Para avaliar a influência deste composto na solubilidade do gás natural foi adicionado à composição do gás natural do PCE alguns percentuais de enxofre em níveis de ppm. Quatro simulações foram realizadas adicionando a esta composição os valores de 0,01 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm e 5 ppm, respectivamente. Para fins de comparação, realizou-se também a simulação sem a presença de enxofre, conforme resultados apresentados na Figura 42.

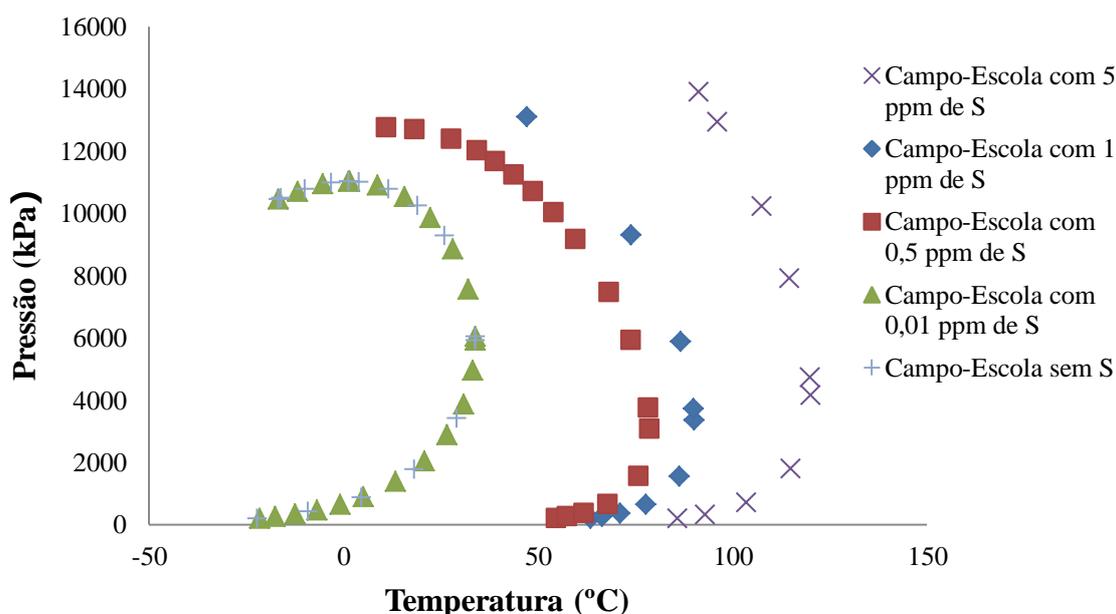


Figura 42 – Comparação entre as curvas dos pontos de orvalho para o gás natural do Projeto Campo-Escola variando a fração molar de enxofre.

Da análise da Figura 42 é possível constatar que a presença de enxofre na composição do gás natural, mesmo em níveis muito baixos, altera as curvas de equilíbrio do gás. À medida que os percentuais de enxofre aumentam, ocorre um deslocamento da curva para a direita. Isto mostra que seriam necessárias condições mais elevadas de pressão e temperatura para evitar que o transporte da corrente de gás não ocorresse na região de duas fases. Como durante o escoamento os valores das condições

de pressão e de temperatura poderiam cair abaixo dos valores apresentados na Figura 42, a consequência seria a formação de gotículas de líquidos que serviriam de sementes para formação e, conseqüentemente, dessublimação da quantidade de enxofre supersaturada na corrente gasosa.

Dentre os componentes não-hidrocarbonetos avaliados (H_2S , N_2 , CO_2 , O_2 e S), que podem estar presentes na corrente de gás, apenas o enxofre causa variação significativa nas regiões de equilíbrio do gás natural. Desta forma, mesmo em pequenas proporções na composição do gás, a presença deste composto é extremamente relevante, visto que pode ocorrer alteração no equilíbrio da corrente de gás levando à sua dessublimação.

5.3. Taxa de Nucleação

A partir da Equação (14) é possível determinar a taxa de nucleação em um determinado ponto da tubulação por onde escoar a corrente de gás. Ao contrário da metodologia adotada por Pack (2005), que realizou o cálculo da taxa de nucleação apenas para um ponto do gasoduto onde ocorria o estágio de redução de pressão na corrente de gás, neste estudo determinou-se um perfil de taxa de nucleação no segmento da tubulação estudado, onde este segmento foi subdividido em partes.

Para determinar o perfil de nucleação ao longo da linha de produção do campo de Fazenda Mamoeiro, por onde escoar a corrente de gás, foram utilizadas as condições de pressão e temperatura a partir do *choke*, na cabeça do poço, até a válvula que restringe a pressão no separador. O duto que faz a ligação da cabeça do poço até o vaso separador tem cerca de 40 metros de comprimento e foi admitido a passagem apenas de gás por este trecho da tubulação. Desta forma, as perdas de carga ao longo da tubulação são muito pequenas, não acarretando grandes variações de pressão. A Figura 24 apresenta as condições operacionais do campo de Hasbah, na Arabia Saudita, que tem uma pressão no *choke* exatamente igual a existente no *choke* do campo de Fazenda Mamoeiro 1700 psia (11617 kPa). Na Figura 24 também é possível verificar que no campo de Hasbah a queda de pressão do *choke* (ponto A) até a restrição seguinte (ponto B) é muito pequena apresentando um comportamento similar ao verificado no poço de Fazenda Mamoeiro do Projeto Campo-Escola.

Como as condições de pressão e temperatura, a partir do *choke*, para os dois campos são próximas e não se dispõe da informação do percentual de enxofre na

corrente de gás para o campo de Fazenda Mamoeiro, foi adotado que a quantidade máxima de enxofre presente neste gás, na cabeça do poço, é igual ao apresentado pelo campo de Hasbah no ponto A (Figura 24) que é de 0,5 ppm e, para as condições a montante da válvula reguladora do separador igual a solubilidade máxima no ponto B (0,01 ppm). Ao chegar às condições da restrição (ponto B), a mistura que sai do ponto A estará supersaturada em enxofre e irá dessublimar. Isto leva a crer que a quantidade de enxofre dessublimado seja a diferença entre a quantidade de enxofre presente na corrente de gás (0,5 ppm) e a condição de saturação de enxofre no ponto B (0,01 ppm), levando com isso a dessublimação de 0,49 ppm de enxofre.

Para o cálculo das variáveis envolvidas na taxa de nucleação foi utilizada a rotina em MATLAB (Anexo III). A partir desta rotina foi possível calcular os valores de cada variável, em função das condições de pressão e temperatura, para cada segmento da linha que vai da cabeça do poço até o separador. Neste caso, foi dimensionado um vetor temperatura com 100 pontos de forma que todas as demais variáveis fossem calculadas a partir do conhecimento desta variável. Os parâmetros de entrada para a resolução das Equações de 14 a 18 são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de entrada na rotina do MATLAB para cálculo do perfil de taxa de nucleação do campo de Fazenda Mamoeiro.

Parâmetros de entrada	Valores
Variação da energia livre de Gibbs (J)	$-738,3 \times 10^{-23}$
Constante de Boltzmann (J/K)	$1,38 \times 10^{-23}$
Pressão na cabeça do poço (kPa)	11617,6
Pressão a montante do separador (kPa)	10928,2
Temperatura na cabeça do poço (K)	333
Temperatura a montante do separador (K)	293
Fração molar do enxofre em condições de extração (adimensional)	$4,9 \times 10^{-7}$
Numero de Avogadro (mol^{-1})	$6,023 \times 10^{23}$
Temperatura crítica do enxofre (K)	1314
Temperatura de bolha do enxofre (K)	717,7
Pressão crítica do enxofre (MPa)	11,75
Volume molar do enxofre (mol/m^3)	$6,45 \times 10^4$
Fator não isotérmico (adimensional)	1
Fator de condensação (m/s)	0,1

A partir dos dados da Tabela 8 juntamente com a rotina desenvolvida para resolver as Equações de 14 a 18, foi possível obter um perfil da taxa de nucleação ao longo da tubulação. Este perfil de nucleação para o conjunto de segmentos da linha é apresentado na Figura 43.

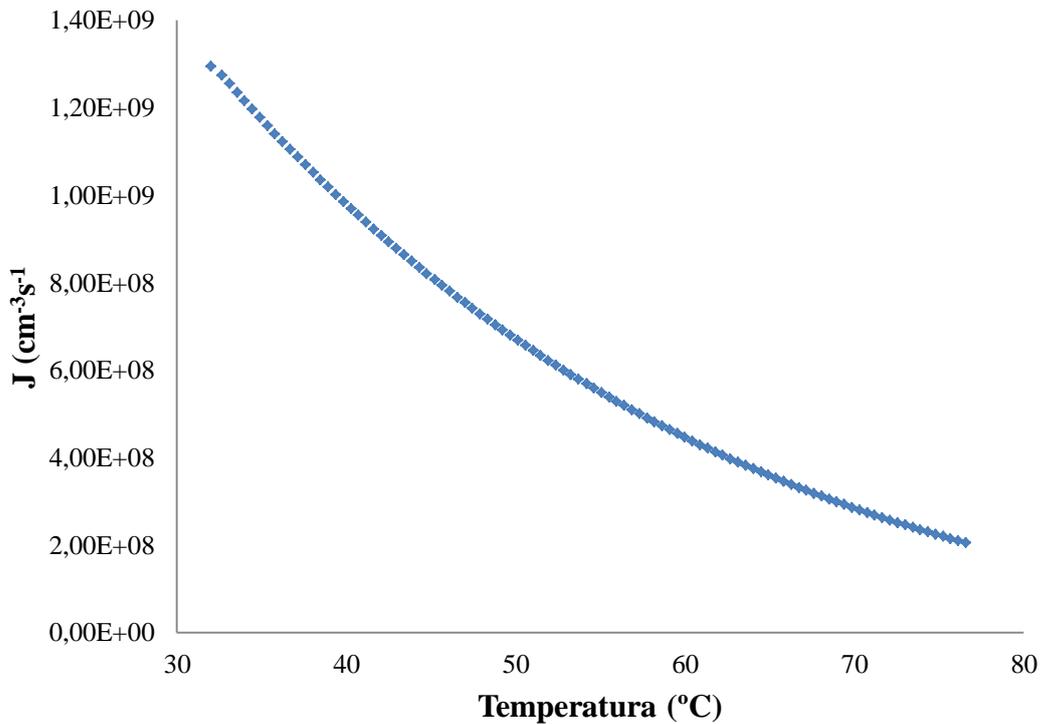


Figura 43 - Perfil da taxa de nucleação em função da temperatura ao longo do duto.

Da análise da Figura 43 é possível verificar como se comporta a taxa de nucleação ao longo do escoamento da corrente de gás para o duto do campo de Fazenda Mamoeiro. À medida que ocorre a queda de temperatura na linha, as condições de solubilidade do enxofre na corrente de gás são alteradas. Para temperaturas maiores, por exemplo, a 350 K, a corrente de gás está próxima da condição de solubilidade máxima do enxofre no gás natural para este ponto (0,5 ppm), e por isso a maior parte do enxofre permanece solubilizado. Desta forma, é possível verificar que as taxas de nucleação a altas temperaturas são menores, fazendo com que a quantidade de enxofre elementar depositado seja pequena. No entanto, à medida que a temperatura vai diminuindo, devido ao resfriamento ocorrido no escoamento da corrente de gás, a condição de solubilidade da mistura vai sendo modificada e a corrente de gás começa a ficar

supersaturada em enxofre. Portanto, a quantidade de enxofre que pode ser dessublimado vai aumentando e isto acarreta no aumento da taxa de formação das partículas conforme pode ser observado na Figura 43.

Vale ressaltar que o intervalo considerado para determinar o perfil de nucleação não apresenta restrições na linha, que possa levar a temperatura a atingir valores próximos ou menores que 0 °C. No entanto, em condições de redução de pressão, por exemplo, nas válvulas PCVs temperaturas muito baixas podem ser alcançadas e as taxas de nucleação podem atingir valores muito maiores. Isto pode ser observado pelo comportamento apresentado pela curva mostrada na Figura 43 que, para temperaturas muito baixas, caso das reduções de pressão, a curva tende exponencialmente para valores muito maiores de taxa de nucleação. Segundo Pack (2005), as taxas de nucleação nas restrições podem atingir valores da ordem de $10^{13}/\text{cm}^3.\text{s}$, o que justifica ser estes os locais que apresentam a maior quantidade de enxofre elementar depositado à jusante destas válvulas.

A partir do perfil de taxa de nucleação obtido pode-se fazer uma estimativa da massa de enxofre que seria depositada ao longo da tubulação. Desta forma, foram utilizados os valores calculados para os 100 pontos ao longo do duto para estimar a taxa de nucleação média. O valor obtido para a taxa de nucleação média foi de $6,26 \times 10^8/\text{cm}^3.\text{s}$ para um intervalo de cerca de 100 metros de linha. Usando a taxa de nucleação média, as condições operacionais da linha, a vazão de produção de gás do campo de Fazenda Mamoeiro ($7000 \text{ m}^3/\text{dia}$) e a composição do gás dado na Tabela 5, a quantidade transcrita será de $1,49 \times 10^{22}$ núcleos/dia. Usando na Equação (20) a massa molecular do enxofre ($32,06 \text{ kg/kmol}$), a quantidade de massa de enxofre depositada na tubulação é:

$$m = (1,49 \times 10^{22}/6,023 \times 10^{23}) \times 32,06 = 0,291 \text{ kg/ano}$$

A quantidade de enxofre depositada na tubulação pode ser considerada pequena quando comparada com os valores que podem ser depositados a jusante das restrições. No entanto, esta pequena quantidade de enxofre depositado pode ser justificada por dois motivos: o primeiro deles é que a extensão da linha é muito pequena (cerca de 100 m) e, conseqüentemente, a queda de pressão, o que expõe a corrente de gás a menores chances de supersaturação em enxofre. O segundo motivo é que a taxa de nucleação foi determinada para um trecho do duto sem a presença de restrições. Logo, a corrente de

gás está escoando em um local com mais espaço e sujeito a condições menos turbulentas. Desta forma, a quantidade de choque entre as moléculas dentro do duto é menor e as partículas que são formadas são muito pequenas, e conseguem ser transportadas junto com a corrente de gás para distâncias maiores, com uma pequena deposição na tubulação. O objetivo desse cálculo foi mostrar que a quantidade de enxofre depositada em trechos sem restrições realmente é muito pequena, não acarretando problemas significativos de perda de área aberta ao fluxo. No entanto, mesmo em pequenas quantidades essa massa depositada ao longo do duto pode causar problemas de corrosão na tubulação e afetar a segurança operacional do transporte.

Conforme foi discutido anteriormente, os maiores problemas de deposição de enxofre elementar ocorrem à jusante das restrições nos dutos. Nestes locais, devido ao efeito Joule-Thompson, a corrente de gás pode atingir valores de pressão e de temperatura muito baixos. Para avaliar o efeito da taxa de nucleação nestas condições foi considerada uma situação onde a composição do gás do Projeto Campo-Escola fosse entregue em uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) com as condições similares a planta de recebimento do gás produzido do campo de Hasbah, conforme indicado no ponto C da Figura 24. Desta forma, a taxa de nucleação foi calculada para a condição de pressão e temperatura à jusante da válvula de recebimento do gás na planta 800 psia (5414,4 kPa) e 35 °F (1,7 °C), respectivamente.

Da aplicação da rotina em MATLAB, para a condição a jusante da restrição, a taxa de nucleação obtida foi de $1,03 \times 10^{13}/\text{cm}^3.\text{s}$. Este valor corrobora com Pack (2005), visto que é exatamente na mesma ordem de grandeza da afirmação dada pelo autor que em restrições a taxa de nucleação pode ser da ordem de $10^{13}/\text{cm}^3.\text{s}$. Desta forma, repetindo o procedimento anterior, a massa de enxofre que seria depositada para esta taxa de nucleação foi calculada. Vale ressaltar que a quantidade de enxofre que poderia ser dessublimado para este ponto foi considerado igual a 0,0099 ppm, que é a diferença entre as curvas de solubilidade anterior ao ponto C da Figura 24. A taxa de nucleação obtida transcrita para número de núcleos por dia é $4,77 \times 10^{23}$. Da aplicação da Equação (20) a massa de enxofre depositada a jusante da válvula fica:

$$m = (4,77 \times 10^{23}/6,023 \times 10^{23}) \times 32,06 = 9,7 \text{ kg/ano}$$

O valor encontrado está na mesma ordem de grandeza do cálculo realizado por Pack (2005) que, utilizando uma corrente de gás com 0,009 ppm de enxofre, estimou

que a massa de enxofre que poderia depositar a jusante de um ponto era 1,5 kg/ano. Vale ressaltar que o autor encontrou uma quantidade de massa maior para uma concentração de enxofre menor, pois as condições de pressão e temperatura eram distintas. O valor da temperatura no estágio de redução adotado pelo autor foi de 15,5 °C; sendo maior que o valor no ponto C que é de 1,7 °C.

Os valores obtidos para a linha e restrição servem para confirmar as afirmativas feitas, anteriormente, que a maior quantidade de enxofre depositado é encontrada a jusante dos pontos de restrições. Nestes locais, as moléculas estão sofrendo maior quantidade de choque partícula-partícula e possibilita a maior aglutinação das mesmas formando-as em tamanhos maiores que também é auxiliado pelo efeito da queda de pressão e temperatura que torna a corrente supersaturada em enxofre. Portanto, os resultados obtidos para o fenômeno da nucleação para diferentes condições de pressão e temperatura fornecem uma melhor compreensão dos motivos pelos quais alguns locais apresentam uma visível deposição de enxofre elementar e em outros não.

Os resultados obtidos para a taxa de nucleação durante o escoamento da corrente de gás, através da linha e da restrição, permitiu avaliar o efeito das condições operacionais de pressão e temperatura na deposição. No entanto, conforme discutido anteriormente, outro parâmetro que pode influenciar na deposição de massa de enxofre nos dutos é a composição da corrente de gás. Desta forma, mantendo as mesmas condições operacionais de pressão, temperatura, vazão de produção e quantidade de enxofre na corrente de gás do Projeto Campo-Escola, calculou-se também, o perfil da taxa de nucleação para as correntes de gás dos campos do CE/RN, ES e RJ. Para cada campo, a única variável que necessita ser modificada na rotina é a variação da energia livre de Gibbs, visto que as demais são calculadas em função das condições de temperatura. Os resultados comparativos da influência da composição do gás natural no perfil de taxa de nucleação estão apresentados na Figura 44.

Da análise da Figura 44 é possível verificar que, mesmo sendo transportada nas mesmas condições operacionais, a composição da corrente de gás influencia no perfil de taxa de nucleação. Para altas temperaturas, onde a concentração de enxofre está próxima da sua condição de solubilidade na corrente de gás o valor da taxa de nucleação é próximo para todas as composições. No entanto, quando os valores de temperatura vão sendo reduzidos, devido ao efeito do resfriamento na linha, as curvas vão se afastando. Desta forma, para condições operacionais onde a temperatura pode atingir valores muito baixos, caso das restrições, esta influência da composição do gás torna-se mais

significativa. Comparando as curvas para a composição do gás do Espírito Santo e do gás do Ceará/Rio Grande do Norte, que possui composições bem distintas, é possível verificar que em baixas temperaturas o gás do ES cresce exponencialmente para valores de taxas de nucleação que pode ser bem maiores que no caso da corrente de gás do CE/RN.

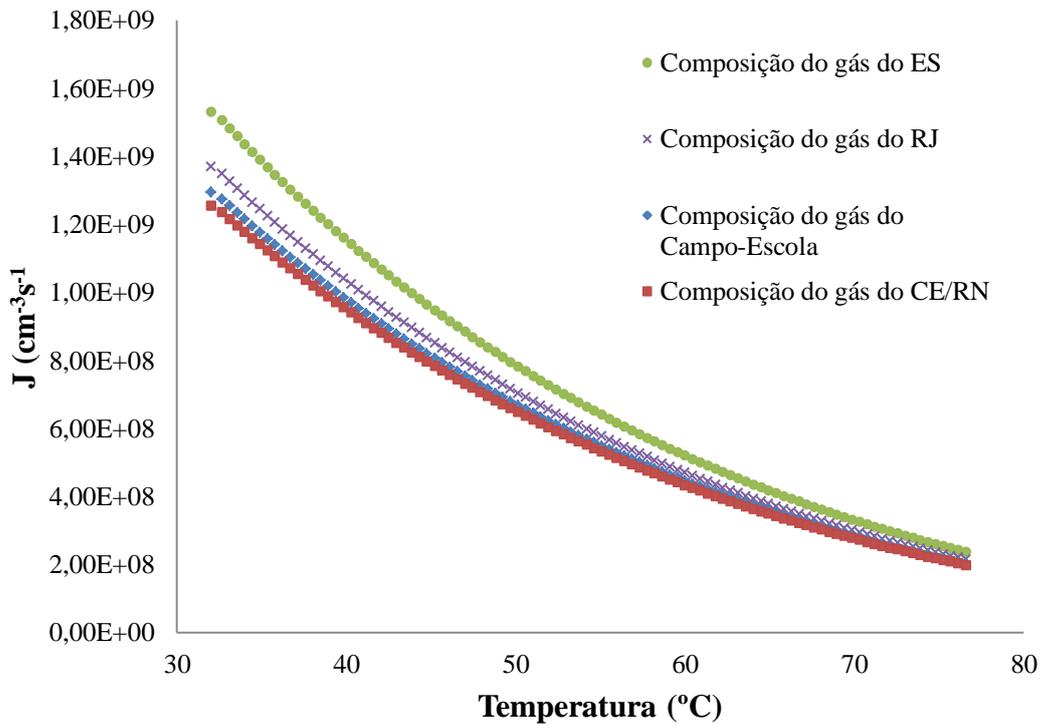


Figura 44 – Comparativo da influência da composição da corrente de gás no perfil de taxa de nucleação.

Esta diferença no comportamento das curvas pode ser explicada pela tendência da corrente de gás formar gotículas quando em temperaturas menores. Quando a corrente de gás apresenta uma maior fração de pesados, caso do gás do CE/RN, ela possui uma maior chance de formar gotículas e, conseqüentemente, favorece a nucleação heterogênea. Desta forma, a barreira de energia a ser vencida se torna menor e a quantidade de partículas para formar o núcleo crítico também diminui, o que leva a uma menor taxa de nucleação homogênea para este gás quando comparada com outro gás que apresenta menor fração de pesados, caso do gás do ES. Portanto, os resultados do comparativo entre os perfis de taxa de nucleação, para as quatro correntes de gás estudadas, confirmam que realmente o parâmetro composição do gás natural influencia

na quantidade de massa de enxofre que pode ser depositada ao longo dos dutos de transporte.

6. Conclusões

Através deste estudo foi possível chegar as seguintes conclusões:

- ✓ Os dados preditos pela equação de estado de Peng-Robinson apresentam boa concordância com os valores obtidos pelas correlações experimentais de DePriester.
- ✓ Dentre os fatores que estão relacionados com a formação do enxofre elementar, a dessublimação e a nucleação são os mecanismos mais prováveis que levam à deposição de enxofre nos dutos de transporte de gás natural.
- ✓ O processo de deposição do enxofre nas linhas se inicia com a supersaturação da corrente de gás. Quando ocorre a supersaturação da corrente de gás, isto leva à dessublimação do enxofre, presente no GN em níveis de ppm, onde este é transferido da fase gasosa para a geração dos primeiros núcleos (fase sólida).
- ✓ A propagação do mecanismo de nucleação se dá pelo processo de coagulação/aglomeração das partículas que leva a formação dos núcleos. Os núcleos de enxofre que são gerados, juntamente com outras partículas suspensas, se aglomeram, aumentando de tamanho e, após atingir um determinado estágio, chamado núcleo crítico, podem se depositar na tubulação por gravidade.
- ✓ O perfil de escoamento da corrente de gás também influencia no fenômeno da nucleação e, conseqüentemente, na massa de enxofre que irá ser depositada nos dutos.
- ✓ A condensação retrograda tem maior chance de ocorrer quando o gás natural possui uma maior quantidade de componentes pesados (C_{3+}).
- ✓ Pack (2005) e Cézac *et al.* (2007) mostraram em seus estudos reações químicas possíveis de ocorrerem nas linhas de transporte do gás como favoráveis a formação de enxofre. No entanto, estas reações apesar de possíveis não se tornam o mecanismo dominante, visto que os locais mais favoráveis para a ocorrência delas é no interior da rocha reservatório, onde as condições de temperatura são mais elevadas.
- ✓ Dentre os componentes não-hidrocarbonetos avaliados (H_2S , N_2 , CO_2 , O_2 e S), apenas o último causa variação significativa nas regiões de equilíbrio do gás natural.
- ✓ A obtenção de um perfil de taxa de nucleação ao longo da linha e o cálculo desta taxa em um estágio de redução foi de grande relevância para compreender o fenômeno da nucleação.

7. Sugestões de Trabalhos Futuros

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que a formação e deposição do enxofre elementar nas linhas são influenciadas pela composição do gás natural e condições operacionais de pressão e de temperatura durante o transporte. Medidas mitigadoras, visando eliminar ou minimizar a deposição do enxofre, devem ser tomadas de forma a buscar modificações nestas variáveis que venham a solucionar o problema. Como a quantidade de enxofre presente na corrente de gás é muito pequena, em níveis de ppm ou ppb, torna-se difícil a realização de estudos em laboratório. Uma alternativa pode ser buscar parcerias com empresas transportadoras de gás natural para realização de estudos em campo. Desta forma, sugere-se:

- ✓ Continuar estudos sobre o processo de quebra de pressão em estágios, antes das restrições, de forma que a corrente possa se tornar supersaturada em enxofre levando a deposição em filtros e pré-pilotos, conforme proposto por Nicioka e Saavedra (2012) e verificar se o processo de remoção não causa impactos significativos na operação das linhas.
- ✓ Buscar melhorias no processo de aquecimento catalítico do gás natural, a montante das restrições, de forma a manter o enxofre solubilizado na corrente de gás e evitar a sua deposição na linha.
- ✓ Estudar filtros químicos que possam utilizar malhas filtrantes que possam reter o enxofre presente na corrente de gás, para ser removido posteriormente, ou que promova reações que altere a solubilidade do enxofre de forma a mantê-lo solubilizado.
- ✓ Recomendam-se novos estudos experimentais do fenômeno da nucleação heterogênea para o escoamento de correntes de gás, visto que é um campo com poucos trabalhos. Para a nucleação heterogênea deve procurar desenvolver estudos experimentais que possam determinar a composição das partículas formadas, sua massa e o tipo de interação ocorrido entre elas na linha para ter uma estimativa da quantidade de massa depositada.

8. Referências Bibliográficas

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Lei do gás. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/cciv/il_03/_ato2007-2010/2009/lei/111909.htm. Acesso em 19 de outubro de 2012.

Alami, I. A.; Al-Haji, M. N.; Al-Adel, S. I. *Saudi Aramco Offshore Sour Gas Production: Elemental Sulfur Deposition Mitigation*. Saudi Aramco Journal of Technology. Arábia Saudita, 2012.

Albuquerque, G. A. S. C.; Azambuja, R. S. L.; Lins, F. A. F. Rochas e Minerais Industriais. CETEM. 1ª Edição. 2005.

Aspentech, HYSYS 3.1 User's Guide, 2003. In: Sant'Anna, A. A. Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Off-shore. Monografia. UFRJ, Escola de Química. Rio de Janeiro, 2005.

Barbosa, W. C.; Farias, F.; Filho, R. M.; Gratieri, E.; Lima, N. M. N.; Maciel, M. R. W.; Medina, L. C. Desenvolvimento de Metodologia para o Cálculo de Propriedades Termodinâmicas de Petróleos Pesados. 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

Barki, L. Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural. Dissertação de Mestrado, UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.

Boivin, J.; Oliphant, S. *Sulfur Corrosion Due to Oxygen Ingress*, NACE corrosion 2011.

Bojes, J.; Lerbscher, J.; Wamburi, W.; Dilley, C. Elemental Sulfur in 3-Phase Sour Gas Systems – Is Condensate Really Your Ally? Northern Area Western Conference, Alberta, Canadá, 2010.

Brunner, E.; Woll, W. Solubilidade of Sulfur in Hydrogen Sulfide and Sour Gases. Society Petroleum Engineering. 1980. In: Karan, K.; Heidemann, R. A.; Behie, L. A.

Sulfur Solubility in Sour Gas: Predictions with a Equation of State Model. American Chemical Society. Canadá, 1998.

Carroll, J. J. *Solubility of Sulfur in Sour Gas Mixtures*. 1st Annual Gas Processing Symposium. Canadá, 2009.

Cézac, P.; Serin, J. P.; Reneume, J.M. *Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission and Distribution Networks*. *Supercritical Fluids J*, 2007.

Chesnoy, A.B.; Pack, D.J. *S₈ Threatens Natural Gas Operations*. *Oil Gas J.* 95, 74–79. 1997. In: Pack, D. J.; Parks, D. W.; Chesnoy, A. B. *Gas Pipeline Preferential Site Selection Occurrence for Elemental Sulphur & Other Particle Matter Formation & Deposition*. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 94–95, 2012.

Chvidchenko, V. *Estudo Comparativo do Desempenho das Equações de Estado CPA, SRK e PR na Modelagem de Sistemas de Interesse para a Indústria do Gás Natural*. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

Cloarec, E.; Serin, J. P.; Cézac, P. Contamine, F.; Jacques Mercadier, J.; Louvat, A.; Lopez, A. C.; Caneghem, P. V.; Forster, R.; Kim, U. *Experimental Studies of Solubility of Elemental Sulfur in Methane at 363.15 K for Pressure Ranging from (4 to 25) MPa*. *Journal of Chemical & Engineering Data*. France, 2012.

DeHoff, R. T. *Thermodynamics in Materials Science*. Second Edition. 2006.

DePriester, C. L. *Chem Eng Prog.*, Symposium Ser, 7. 79. 1953.

Ferreira, R. S. *Desenvolvimento de Materiais Poliméricos Uretânicos para Purificação de Gás Natural: remoção de mercúrio e compostos à base de enxofre*. Dissertação de mestrado. UFPR. Curitiba/ PR, 2006.

Freitas, D. S.; Núñez, M. G.; Moraes, C.; Silva, J. M. *Enxofre Elementar em Sistemas de Transporte de Gás Natural*. 28^o Congresso brasileiro de corrosão. 2nd International Corrosion Meeting, Recife, 2008.

Gentil, V.; *Corrosão*. 6ª ed. rev. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., 2011.

Gu, M. X.; Li, Q.; Zhou, S. Y.; Chen, W. D.; Guo, T. M. *Experimental and Modeling Studies on the Phase Behavior of High H₂S-Content Natural Gas Mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 82, 173 – 182. 1993.

Guo, X.; Du, Z.; Yang, X.; Zhang, Y.; Dekui, F. *Sulfur Deposition in Sour Gas Reservoirs: laboratory e simulation study*. Pet. Sci, nº 6, 2009.

Gutzow, I.; Schmelzer, J. *The Vitreous State*. Germany. Springer, 1995. In: Pasqua, N. H. Sobre o Fenômeno da Nucleação. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos, 2003.

Hyne, J. B.; Derald, G. *Sulfur deposition in reservoirs and production equipment: sources and solutions*. Gas Conditioning Conference. Calgary, Alberta, 1980.

Hyne, J. B.; Muller, E., ASRL Quartely Bulletin, Vol. 6, nº3, 1969. In: Barki, L. Avaliação da Corrosividade do Enxofre Elementar em Linhas de Produção e Transporte de Gás Natural. Dissertação de Mestrado, UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.

Karan, K.; Heidemann, R. A.; Behie, L. A. *Sulfur Solubility in Sour Gas: Predictions with a Equation of State Model*. American Chemical Society. Canadá, 1998.

Kennedy, H. T.; Wieland, D. R. *Equilibrium in the Methane–Carbon Dioxide–Hydrogen Sulfide–Sulphur System*. Pet. Trans. AIME, 219, 166–169. 1960.

Lima, R.; Dias, J. S. Relatório de Análises Cromatográficas do Gás Natural do Campo de Fazenda Mamoeiro. LAPEG/UNIFACS. Salvador, 2008.

Lopes, F. W. B. Dessulfurização do Gás Natural Utilizando Sistemas Microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-14. Natal/RN, 2003.

Mainier, F. B.; Viola, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, 2005.

Maktouf, S. *Down-hole sulphur removal and recovery*. In: Proceedings of the International Petroleum Technology Conference, vol. 5, 2009.

Mattiusi, E. M.; Kaminari, N. M. S.; Ponte, M. J. J. S.; Ponte, H. A. P. Aplicação da oxidação eletroquímica de sulfeto para tratamento de efluentes industriais. 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 6º PDPETRO. Santa Catarina, 2011.

Mei, H.; Zhang, M.; Yang, X. *The Effect of Sulfur Deposition on Gas Deliverability*. SPE Gas Technology Symposium Held. Canadá, 2006.

Nicioka, J. S. K.; Saavedra, A. *Elemental Sulphur: A Study of its Formation in Natural Gas, Adoption of an Operational Solution and First Conclusions*. Rio Oil & Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 2012.

Nickless, G. *Inorganic Sulphur Chemistry*. Elsevier Publishing Company, London, 1968.

Nóbrega, G. A. S. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Natal/RN, 2011.

Nunes, J. S. Estudos, Modelagem e Simulação de Instalações de Produção de Petróleo no Simulador Pipesim com Ênfase na Otimização de *Gas-lift* Contínuo. Projeto de Graduação. Vitória, Espírito Santo, 2008.

Pack, D. J. *Elemental Sulphur Formation in Natural Gas Transmission Pipelines*. Doctor of Philosophy Thesis – The University of Western, Australia, 2005.

Pack, D.; Smith, R. B.; Chesnoy, A.; Venton, P. *The Mechanisms for the Formation Elemental Sulphur in Natural Gas Pipelines*. 17th JTM. Milan, 2009.

Pack, D. J.; Parks, D. W.; Chesnoy, A. B. *Gas Pipeline Preferential Site Selection Occurrence for Elemental Sulphur & Other Particle Matter Formation & Deposition*. Journal of Petroleum Science and Engineering 94–95, 2012.

Pasqua, N. H. Sobre o Fenômeno da Nucleação. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos, 2003.

Runyan, R. *An Operating Case Study: Elemental Sulfur Deposition on Gas Regulator Internals*. Pipeline & Gas Journal. Houston, 2010.

Serin, J. P.; Cezac, P.; Broto, F.; Mouton, G. *Modeling of Sulphur Deposition in Natural Gas*. European Symposium on Computer Aided Process Engineering. France, 2005.

Shuai, X.; Meisen, A. Oil Gas Journal. Ed 93, p 50-55. 1995. In: Cézac, P.; Serin, J. P.; Mercadier, J.; Mouton, G. *Modeling Solubility of Solid Sulphur in Natural Gas*. Chemical Engineering Journal 133. Pag. 283 – 291. France, 2007.

Silveira, V. R. Estudo do Desempenho de Resinas Poliméricas para Remoção de H₂S do Gás Natural. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal, RN, 2006.

Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbot, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7^a edição, editora LTC, 2007.

Sun, C.Y.; Chen, G.J., *Experimental and Modeling Studies on Sulfur Solubility in Sour Gas*. Fluid Phase Equilibria, 2003.

Tekin, E.; Varol, B.; Fiedmam, G. M.; Dogan, A. U. *Elemental Sulfur Formation Related to Celestine Reduction: an Example of Biomineralization of Bacterial Origin*. Carbonates & Evaporites, v. 14, no. I, 1999.

Thomas, J. E. Organizador. Fundamentos da Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: editora Interciência, 2001.

Trica, D. J.; Tavares, A.; Guimarães, J. Formação de Enxofre Elementar em Dutos de Gás Natural. Projeto Final de Curso. Escola de Química/ UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.

Turk, M. *Influence of Thermodynamic Behaviour and Solute Properties on Homogeneous Nucleation in Supercritical Solutions*. Journal of Supercritical Fluids 18, 169–184. 2000.

Vaz, C. E. M.; Maia, L. P.; Santos, W. G., Tecnologia da Indústria do Gás Natural. Editora Blucher e Petrobras, 1ª ed, Rio de Janeiro, 2008.

Vieira, P. L.; Garcia, C. B.; Guimarães, H. B.; Torres, E. A.; Pereira, O. L. S. Gás Natural: benefícios ambientais no estado da Bahia. Bahia gás Documenta. Salvador, 2005.

Wei, Y. S.; Sadus, R. J. *Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria*. AIChE Journal, v. 46, p. 169-196, 2000. In: Barbosa, W. C.; Farias, F.; Filho, R. M.; Gratieri, E.; Lima, N. M. N.; Maciel, M. R. W.; Medina, L. C. Desenvolvimento de Metodologia para o Cálculo de Propriedades Termodinâmicas de Petróleos Pesados. 4º PDPETRO, Campinas, SP, 2007.

Wilkes, C. Sulfur Deposition Control Method and Related Control Algorithm. Patent N° US 7.055.395 B2. New York, US, 2006.

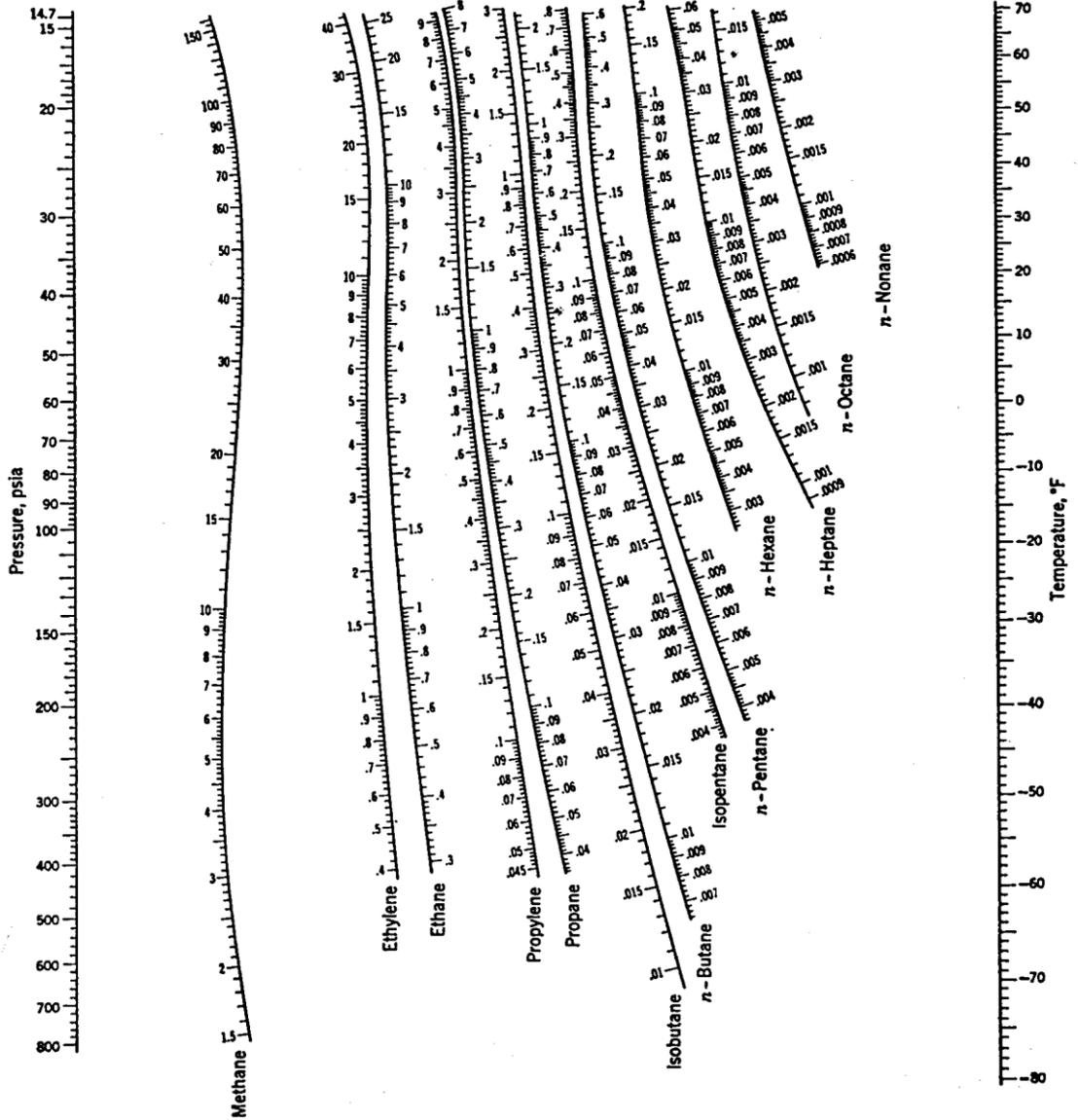
Wilkes, C.; Pareek, V. Energy-Tech Online (2001). In: Cézac, P.; Serin, J. P.; Reneume, J.M. *Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission an Distribution Networks*. Supercritical Fluids J, 2007.

Zhang, L.; Wen, Z.; Li, X.; Ding, J.; Lu, M. *Effects of Depositing Characteristic and Temperature on Elemental Sulfur Corrosion*. Corrosion Conference and Expo. China, 2011.

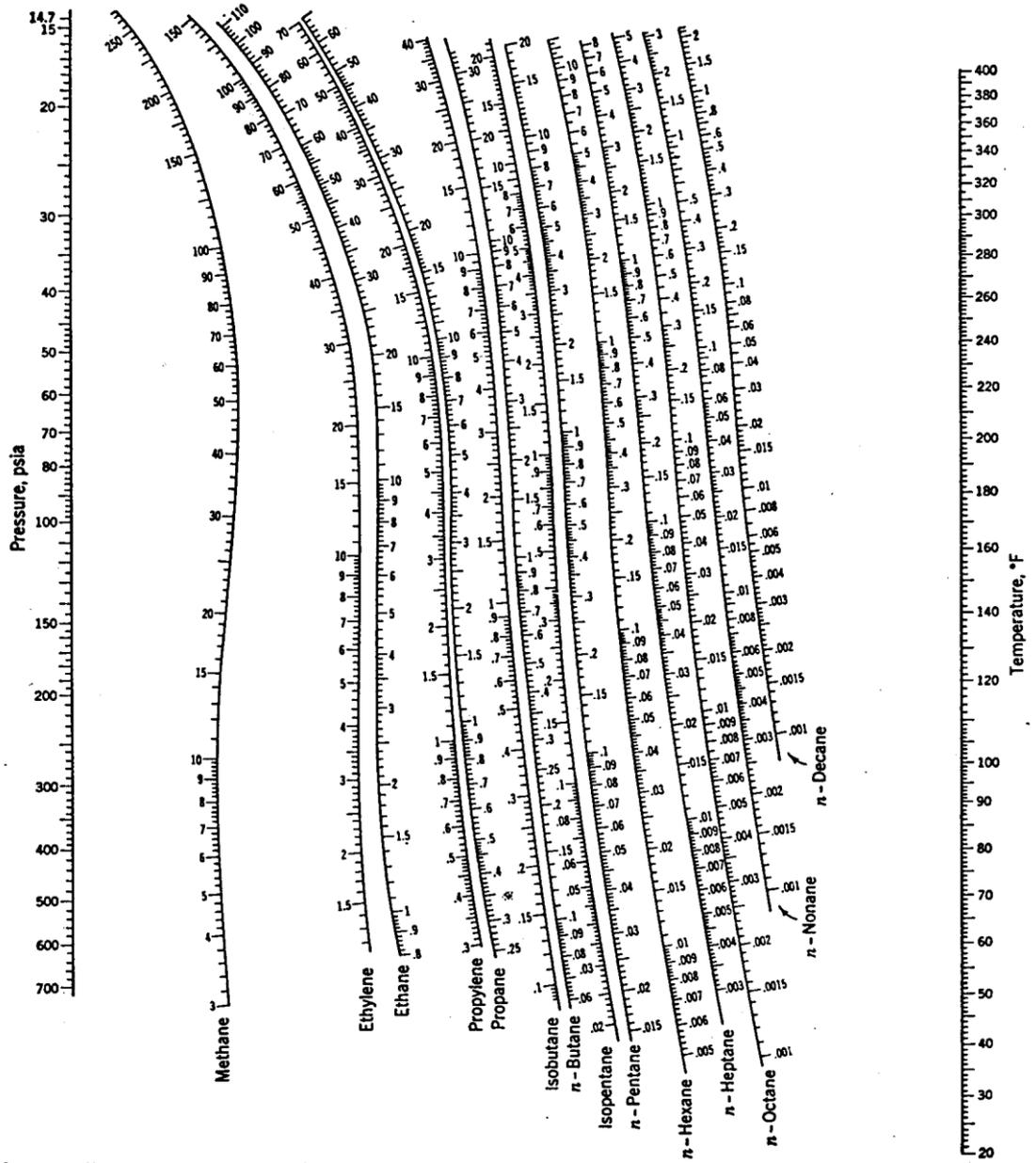
Zhu, Z.; Tajallipour, N.; Teevens, P. J. *Modeling of Elemental Sulfur Deposition in Sour-Gas Petroleum Pipelines*. Corrosion Conference and Expo. Canadá, 2011.

9. Anexos

Anexo I – Correlações Experimentais de DePriester (1953) para Hidrocarbonetos Leves na Faixa de Baixas Temperaturas.



Anexo II – Correlações Experimentais de DePriester (1953) para Hidrocarbonetos Leves na Faixa de Altas Temperaturas.



Anexo III – Rotina de Cálculo do Perfil de Taxa de Nucleação Desenvolvido em MATLAB.

```

function joao_2

% ----- Vetor temperatura -----

T0 = 349.6; P0 = 11617.6;
Tf = 305.2; Pf = 10928.2;

T = linspace(305.2,349.6,100);

% ----- Dados de entrada -----

G = -738.3*10^(-23); % Variação da energia livre de Gibbs (J)
B = 1.38*10^(-23); % Constante de Boltzmann (J/K) [Joule/Kelvin]

%----- Determinação da densidade da mistura (rm)-----

P = ((Pf - P0)/(Tf - T0))*T - ((P0 - ((P0 - Pf)/(T0 - Tf))*T0));

rm = (P./((0.81*8.31)*T))*10^(-3);

% ----- Determinação Número de moléculas condensáveis (1/cm3)-----

ye = 0.49*10^(-6); % Fração molar do soluto em condições de
extração(adimensional)

Na = 6.023*10^(23); % Número de Avogrado (1/mol)

N = rm*ye*Na;

% --- Determinação da temperatura reduzida e reduzida no ponto de
bolha ---

Tc = 1314; % Temperatura crítica (K)
Tb = 717.7; % Temperatura no ponto de bolha (K)

Tbr = Tb/Tc;
Tr = T/Tc;
Ta = T/Tb;

% ----- Determinação da Tensão interfacial do soluto (N)-----

Pc = 11.75; % Pressão crítica (MPa)

d = (((Pc)^(2/3))*((Tc)^(1/3))*(0.1207*(1 + ((Tbr*log(Pc))/(1 - Tbr))
- 0.281)))*((1 - Tr).^((1222/1000)))*10^(-3);

%-----Determinação do volume do soluto-----

M = 6.45*10^(4); % Volume molar do enxofre

c = (1./(M*(3 - 2*((Ta))).^(0.31)*Na));

```

```

% ----- Determinação do Fator pré-exponencial -----

a = 1; % Fator não isotérmico (adimensional)
b = 0.1; % Fator de condensação (m/s)

K = (a*b)*(c).*(N.^2).*((2*d)./(B*T)).^(0.5));

% -----
J = K.*(exp((-G)./(B*T)));
plot(T,J)
xlabel('Temperatura, T (K)');
ylabel('Nucleação, J (cm-3.s-1)');
end

```