

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CORRELAÇÃO, PREDIÇÃO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E CALORIMÉTRICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

AUTORES:

Marcelo da Silva Pedro¹, José Daladiê Barreto da Costa Filho¹, Mariana Caroline Góis¹, Marcell Santana de Deus¹, Osvaldo Chiavone Filho¹, José Ewerton Ângelo Matias Silva², Matheus Almeida da Silva²

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Laboratório de Energia Alternativa e Fenômenos de Transporte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ²Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Energia Alternativa e Fenômenos de Transporte, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

CORRELAÇÃO, PREDIÇÃO E ANÁLISE ESTATÍSTICA DE PROPRIEDADES VOLUMÉTRICAS E CALORIMÉTRICAS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Abstract

Hydrogen sulfide (H₂S) is a highly toxic colourless gas, denser than air, soluble in water and ethanol proven by the natural decomposition of organic compounds with sulfur in its composition. Constantly found in the daily life of the chemical industry, especially in activities related to the petroleum activity, its corrosive nature reduces the life span of the equipment, being necessary to know its properties and avoid the wear process. The study of thermodynamic properties aims to understand the behavior of pure substances (or mixtures) when applied in chemical processes. In the present article, we used experimental data from the literature and used correlation and prediction to determine the properties of density, vapor pressure and heat capacity of hydrogen sulfide (H₂S). The Peng-Robinson State Equation was used to predict the net density and vapor pressure and the correlation of Reid and Poling to the heat capacity. The experimental data were plotted and a statistical analysis model in terms of deviations (relative percentage) is performed. For vapor pressure, it was observed that the farther the ideal distance, that is, out of the low pressure range, a Peng-Robinson equation gives better results, with an error of less than 1% in the experimental value. As for vapor pressure, the Peng-Robinson equation can efficiently predict H₂S density for temperatures. Thus, it is permissible to conclude that this equation of state is applicable to describe the behavior of the substance in the actual gas state. Reid correlation was the most adequate to determine the heat capacity, with lower error compared to Poling correlation.

Introdução

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor altamente tóxico, mais denso que o ar, solúvel em água e etanol proveniente da decomposição natural de compostos orgânicos com enxofre em sua composição. Encontrado constante no cotidiano da indústria química principalmente nas relacionadas a atividade petrolífera, sua natureza corrosiva reduz o tempo de vida dos equipamentos (Molino et al., 2013), sendo, necessário conhecer suas propriedades a fim de evitar esse processo de desgaste. A tabela 1 mostra as propriedades do H₂S.

Tabela 1 – Propriedades físicas do sulfeto de hidrogênio.

MM (g/mol)	T _{fusão} (K)	T _{ebulição} (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)
34,08	187,62	212,8	373,2	89,63	98,5
Z _c	w	ΔH _o formação (kJ/mol)	ΔG _o formação (kJ/mol)	ΔH _{ebulição} (kJ/mol)	ΔH _{fusão} (kJ/mol)
0,284	0,1	-20,63	-33,43	18,68	2,38

Fonte: autor

O estudo de propriedades termodinâmicas tem como finalidade compreender o comportamento de substâncias, sejam essas puras ou misturas quando aplicadas em processos químicos. Diferentemente da lei dos gases ideais, a equação de estado de Peng-Robinson – Equação 1 – (PR), proporciona resultados mais realistas para propriedades termodinâmicas. Essa equação leva em consideração os efeitos atrativos e repulsivos provenientes das interações intermoleculares. Assim, o comportamento dos gases reais pode ser avaliado para qualquer faixa de temperatura e pressão. A equação de Clausius-

Clapeyron – Equação 2 – pode ser utilizada na representação de dados de pressão de vapor em pequenos intervalos de temperatura, em que os parâmetros A e B dependem do componente.

$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V}+b)+b(\bar{V}-b)} \quad (1)$$

$$\ln(P) = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

O objetivo do trabalho é a partir de dados da literatura e empregado correlação e predição determinar as propriedades densidade, pressão de vapor e capacidade calorífica do sulfeto de hidrogênio.

Metodologia

A equação cúbica de estado descrita por Peng-Robinson (PR) visa obter dados de equilíbrio líquido-vapor. Nesse sentido, escolheu-se demonstrar o comportamento da substância pura em estudo, o H₂S, através de um diagrama pressão *versus* volume, a temperatura constante. As informações das propriedades termodinâmicas do H₂S, inclusive propriedades críticas, são fornecidas na Tabela 1. Os dados de vapor e a densidade líquida do H₂S, foram obtidos na literatura (Goodwin, 1983). A equação de Clausius-Clapeyron foi utilizada para linearizar os dados experimentais de pressão de vapor e obter os coeficientes linear e angular (A e B) e, a partir dessa informação, estimar a pressão de vapor do H₂S. Dados experimentais de capacidade calorífica reportados por Goodwin (1983) em diferentes temperaturas foram utilizados. Foi construído o código em MATLAB para determinação das propriedades volumétricas e calorimétricas.

O cálculo do erro relativo é necessário para análise dos dados obtidos, pois nos fornece um parâmetro acerca da qualidade do processo de medida e nos permite decidir, nesse caso, o quão bom é o modelo para prever as características termodinâmicas da substância H₂S. A Equação 3 nos mostra como esse cálculo é realizado, relacionando os dados obtidos pelo modelo (Dm) com os dados obtidos experimentalmente (De).

$$ER = \frac{|Dm-De|}{De} \times 100 \quad (3)$$

Resultados e Discussão

Diagrama Pressão versus Volume molar

Pelo programa Peng-Robinson equation of state® foi possível obter os dados de volume molar para ser aplicado na equação PR. A partir dos dados das propriedades críticas do H₂S e volume molar, uma análise qualitativa foi realizada. Os cálculos foram feitos para uma faixa de pressão determinada, a diferentes temperaturas, e o comportamento desse composto foi demonstrado através do diagrama de pressão versus volume (Figura 1). Analisando a Figura 1, percebe-se que a equação de PR pode ser empregada para prever o comportamento da substância em estudo, gás sulfeto de hidrogênio (H₂S). Logo, é possível realizar os cálculos para pressão de vapor e densidade líquida.

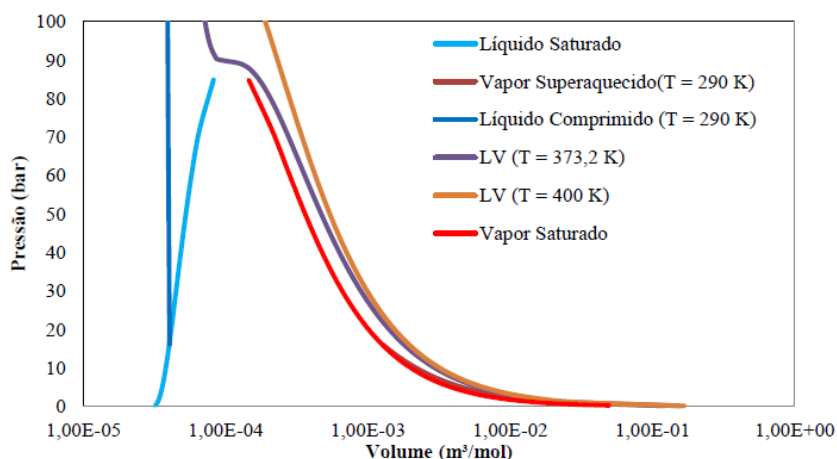


Figura 1 – Diagrama de pressão versus volume, a temperatura constante, para o H_2S .

Equação de Estado de Peng-Robinson

Com base na equação de PR a mesma faixa de temperatura dos dados experimentais, foi possível estimar os valores de pressão de vapor. Os resultados calculados para a pressão de vapor e o respectivo erro relativo estão apresentados na Figura 2. Analisando graficamente – Figura 2(a) – os resultados obtidos para a pressão de vapor pela equação de PR em comparação aos dados experimentais, observa-se que o modelo apresenta capacidade satisfatória de prever os dados experimentais, apesar de apresentar um erro relativo em torno de 17% para a temperatura de 190K.

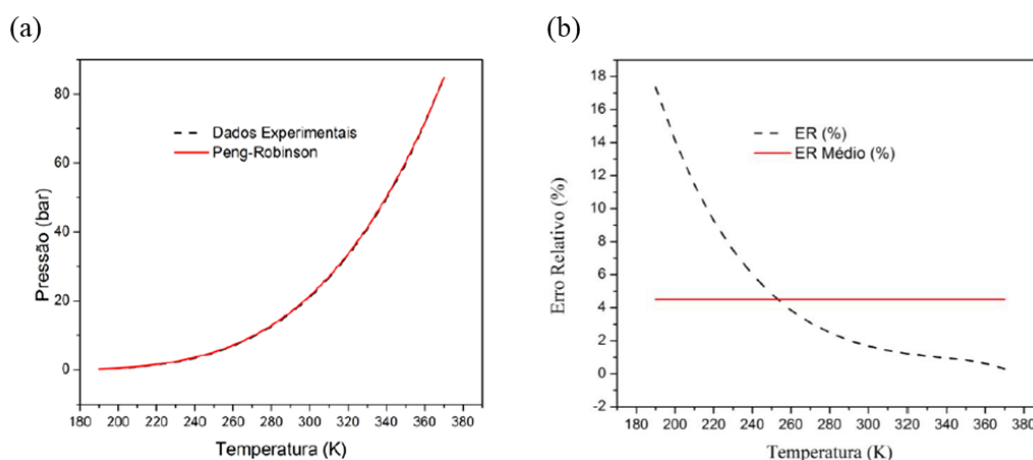


Figura 2 – (a) Dados experimentais e os valores calculados pela equação de PR para a pressão de vapor do H_2S . (b) Erro percentual entre os dados experimentais e os dados calculados.

Observando o gráfico dos erros da Figura 2(b), percebe-se que o erro relativo diminui à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento ocorre porque os parâmetros da equação de estado são calculados a partir dos valores elevados das propriedades críticas de pressão e temperatura.

Equação de Clausius-Clapeyron

Com base nos dados experimentais para a pressão de vapor, calculou-se o inverso da temperatura e o logaritmo neperiano da pressão de vapor. Aplicando a equação de Clausius-Clapeyron, obteve-se o gráfico da Figura 3.

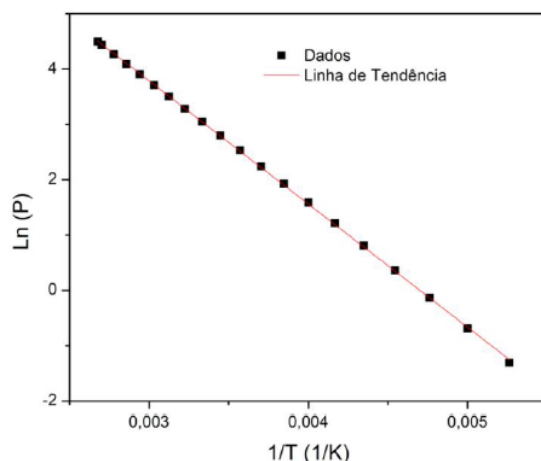


Figura 3 – Linearização dos dados experimentais de P_{vap} (bar) e T (K).

Com auxílio da equação da reta obtida, a pressão de vapor é calculada usando o mesmo intervalo de temperatura – Figura 4(a). Em seguida, calculou-se o erro relativo percentual entre o valor da pressão de vapor calculado e o valor do vapor de pressão experimental. Os erros relativos mostrados na Figura 4(a) apresentaram oscilações de baixa magnitude, o que era esperado, uma vez que as constantes da equação de Clausius-Clapeyron foram determinadas pela linearização dos próprios dados experimentais.

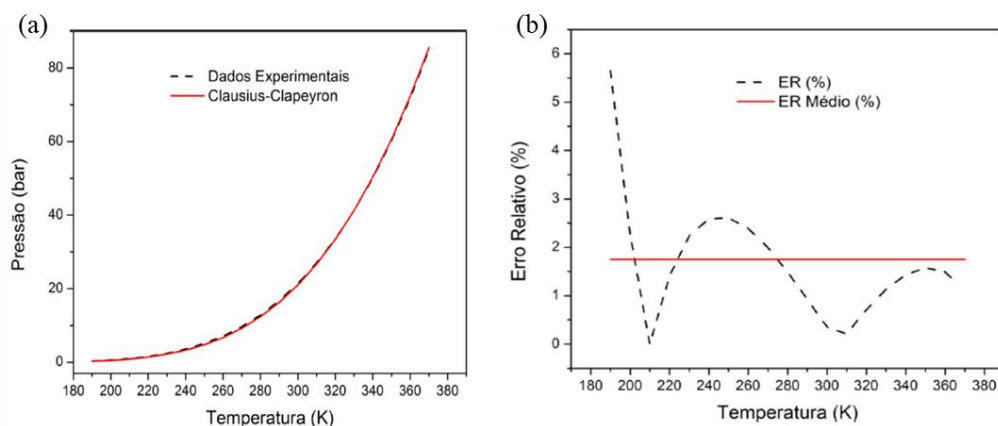


Figura 4 – (a) Dados experimentais e os valores calculados pela equação de Clausius-Clapeyron para a pressão de vapor do H_2S . (b) Erro percentual entre os dados experimentais e os dados calculados pela equação de Clausius-Clapeyron.

Densidade

Os dados experimentais de densidade líquida foram comparados com valores calculados pela equação de PR. A Figura 5 compara os resultados experimentais com os dados calculados para a densidade líquida do H_2S . A Figura 6 mostra o gráfico dos erros relativos em relação à temperatura. À medida que a temperatura cresce, os erros diminuem. Esse comportamento é devido aos parâmetros da equação de PR, uma vez que estes são determinados em pressões e temperaturas elevadas.

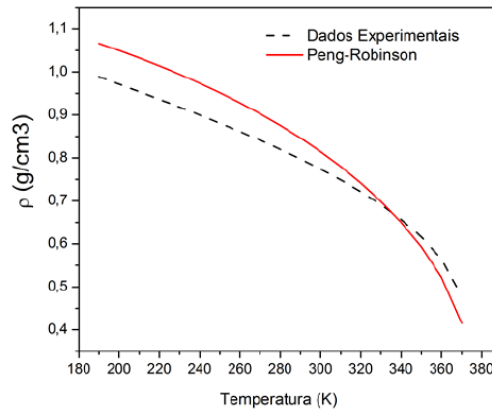


Figura 5 – Comparação entre os dados experimentais e os calculados para a densidade do H₂S pela equação de PR.

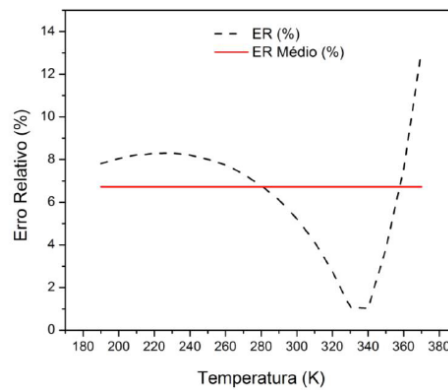


Figura 6 – Erro percentual entre os dados experimentais e os dados calculados de densidade pela equação de PR.

Capacidade Calorífica do H₂S ajustada para gás ideal

Com base em Reid (1986), o cálculo da capacidade calorífica do gás ideal é proposto (Eq. 4):

$$C_p^{gi} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (4)$$

As constantes A, B, C e D do H₂S foram estimadas e seus valores foram respectivamente: 31,94; $1,44 \cdot 10^{-3}$; $2,43 \cdot 10^{-5}$ e $-1,18 \cdot 10^{-8}$.

Poling, Prausnitz e O'Connel, por sua vez, desenvolveram a Equação 5, para o mesmo caso. As respectivas constantes a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , e a_4 estimadas, para o gás H₂S, foram 4,266; -0,003438; $1,319 \cdot 10^{-5}$; $-1,331 \cdot 10^{-8}$ e $4,88 \cdot 10^{-12}$ respectivamente.

$$\frac{C_p^{gi}}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (5)$$

Assim, a capacidade calorífica foi calculada pelas Equações 4 e 5. A faixa de temperatura utilizada e os dados obtidos, bem como os dados experimentais, foram comparados, como mostra a Figura 7(a). Comparando os dados obtidos pelos modelos propostos em relação aos dados experimentais, percebe-se que o modelo de Reid apresentou melhor capacidade de predição. Essa conclusão pode ser reforçada observando o gráfico dos erros da Figura 7(b).

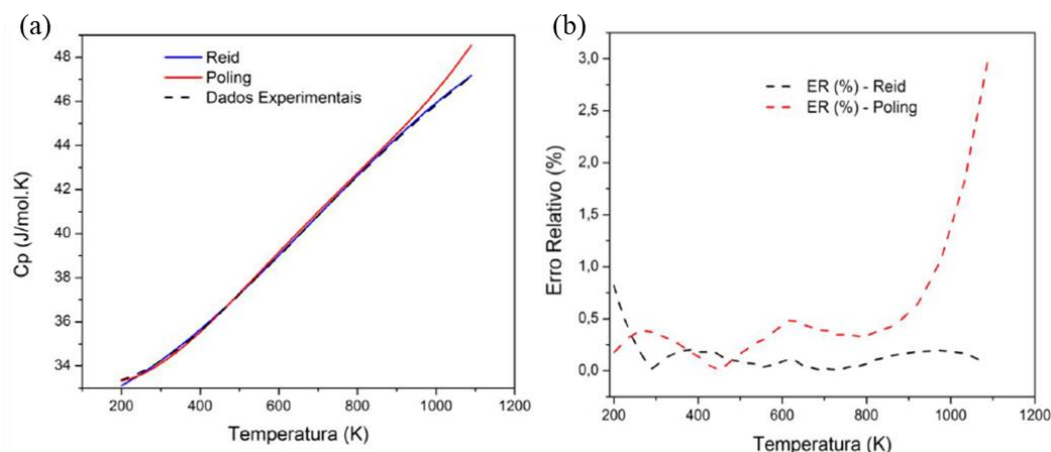


Figura 7 – (a) Comparação entre os dados de capacidade calorífica do gás ideal calculados pelas Equações 4 e 5 e os dados experimentais. (b) – Erro percentual entre os dados experimentais e os dados calculados de capacidade calorífica pelas correlações de Reid (1986) e Poling (2001).

Conclusões

Foi possível observar para a pressão de vapor, que quanto mais à substância se distancia da idealidade, ou seja, sai da faixa de pressões muito baixas, a equação de Peng-Robinson começa a fornecer melhores resultados, com erros menores que 1% do valor obtido experimentalmente. Desse modo, é admissível concluir que a equação de estado de Peng-Robinson é eficaz para descrever substâncias no estado de gás real. Do mesmo modo, para a densidade, a equação de Peng-Robinson fornece melhor predição para condições de temperaturas elevadas. As correlações para o cálculo da capacidade calorífica foram satisfatórias, sendo a correlação de Reid mais adequada.

Agradecimentos

Agradeço, de modo especial, ao Prof. Dr. Osvaldo Chivone Filho, pelos ensinamentos e contribuição para a realização desse trabalho.

Referências Bibliográficas

Goodwin, R. D. Hydrogen Sulfide Provisional Thermophysical Properties from 188 to 700K at Pressures to 75 Mpa. National Bureau of Standards, SBSIR83-1694, Chemical Engineering Science Division, National Engineering Laboratory, Boulder, CO, 1983.

Molino, A; Nanna, F; Ding, Y. B; Braccio, G. B. Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. Fuel Processing Technology, v. 103, p. 1003-1009, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.070>

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'connell, J.P.. The property of gases and liquids. 5º Ed., McGraw-Hill, 2001.

Reid, R.C.; Prausnitz, B. E.; Poling, B. E. The property of gases and liquids. 4º Ed., McGraw-Hill, New York, 1986.

Silva Filho, L. F. Avaliação e Modelagem da Absorção do H₂S do Gás Natural em uma Coluna de Leito Estagnado. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Natal: UFRN, 2013.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

Wieckowska, J. Catalytic and adsorptive desulfurization of gases. *Catalysis Today*. v. 24 (4). p. 405-465, 1995.