

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CONTROLE DA QUALIDADE DO GÁS NATURAL PARA O MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DE GERADORES

AUTORES:

Elizabeth de S. M. Mothé ^{1,2}, Camila C. Lopes ²,

Shayane P. de Magalhães ², Elizabeth da S. Figueiredo ²

INSTITUIÇÃO:

Bolsista CNPq, elizabeth.mothe@int.gov.br, ¹Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

²Divisão de Energia, Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, Instituto Nacional de Tecnologia

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8ºPDPETRO.

CONTROLE DA QUALIDADE DO GÁS NATURAL PARA O MONITORAMENTO DO DESEMPENHO DE GERADORES

Abstract

The natural gas is a fossil fuel whose chemical composition depends on its origin, association to the oil or not and the processes on which it was subordinated. There is a predominance of hydrocarbons regardless its source. It may be found in an associated form, dissolved in oil, or non-associated, free or with small quantity of oil. To be sold, the natural gas must attend to some specifications set by the Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Thus, it is mandatory the removal of impurities and the separation of heavy hydrocarbons through processing at UPGNs (Natural Gas Processing Units). Gas turbines are equipments widely used to generate energy. They can be stocked using non-processed natural gas after a primary process to eliminate water and others contaminants. The determination of the natural gas chemical composition is very important to evaluate parameters as dew point and calorific value, the content of H_2S , the content of total sulfur and the quantity of inert gases, related to its specification, guaranteeing a good performance and safety of energy generators that use gas. The goal of this work is to determine the composition of non-processed natural gas used in turbines, through comparison between this fuel and the processed one, proving the necessity to monitor the quality parameters assuring safety in the non-processed natural gas utilization. Due to some compounds removal as CO_2 and inert gases for example, it was verified that the processing increases natural gas calorific value, increasing its Wobbe index, even though no significant difference related to the density before and after the process was noted. Thus, through the chromatographic analyses performed, it was possible to observe that regardless of the excessive quantity of contaminants in the non-processed natural gas allowed by ANP; this fuel can be used to provide energy requiring the monitoring of the critical contaminants.

Palavras chaves: gás natural, cromatografia a gás, gás natural processado, gás natural não processado.

Introdução

A questão ambiental tornou-se discussão importante para os pesquisadores apenas no final do século XX. A primeira grande reunião organizada pelas Nações Unidas ocorreu em 1972 em Estocolmo e foi denominada Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente Humano (ALVES, 2001). Foi nesse cenário que combustíveis menos poluentes ganharam destaque, dentre eles o gás natural (MONFORT e ENRIQUE, 1996). Segundo a ANP, gás natural é todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos que se mantém gasoso em suas condições originais permanecendo nesse estado nas condições atmosféricas normais (Lei 9.479/1997) (BRASIL, 1997).

A composição química do gás natural não é constante, variando em função de fatores como origem da jazida e associação ou não ao óleo (SANTOS, 2001). No entanto, é sabido que seu principal componente é o metano (KIDNAY, 2011 e VAZ, 2007). A composição básica do gás natural encontrado no Brasil é apresentada na Tabela 1.

O gás natural não processado contém alguns compostos inertes como dióxido de carbono e nitrogênio além de algumas impurezas como água e compostos de enxofre (SANTOS, 2001). A presença do sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros compostos de enxofre dentre eles as mercaptanas ($R-SH$), sulfetos de carbonila (COS) e dissulfetos de carbono (CS_2) não são desejáveis na composição do gás natural, pois em contato com água podem formar soluções corrosivas (VAZ, 2007).

A presença de compostos inertes no gás natural como o dióxido de carbono (CO_2) e nitrogênio (N_2) também são um problema uma vez que em grande quantidade diminuem seu poder calorífico

(AUGUSTO, 2011). Sendo assim, a retirada dessas impurezas é de suma importância, pois aumenta seu valor de venda e prolonga a vida útil dos equipamentos (SANTOS, 2001).

Tabela 1: Composição do gás natural tipicamente encontrado no Brasil. Adaptado de RANP n°16/2008.

Componente (%mol)	Limite		
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Metano, min.	68,0	85,0	85,0
Etano, máx.	12,0	12,0	12,0
Propano, máx.	3,0	6,0	6,0
Butanos e mais pesados,	1,5	3,0	3,0
O ₂ , máx.	0,8	0,5	0,5
Inertes (N ₂ + CO ₂), máx.	18,0	8,0	8,0
CO ₂ , máx.	3,0	3,0	3,0
Enxofre total (mg/m ³), máx.	70,0	7,0	7,0
H ₂ S (mg/m ³), máx.	10,0	13,0	10,0

Para a comercialização do gás natural no Brasil é importante conhecer sua composição química para a determinação do ponto de orvalho, poder calorífico, e teor de gases inertes (AMARAL, 2009).

A principal utilização do gás natural é a geração de energia. Um dos fatores mais importantes é o poder calorífico, que é definido como a quantidade de energia liberada na forma de calor em uma reação de combustão. O índice de Wobbe é a medida da quantidade de energia na forma de calor liberada na queima do combustível.

Nesse cenário, o objetivo deste trabalho foi analisar a composição do gás natural não processado demonstrando a importância do seu monitoramento em comparação com o processado.

Metodologia

Foram empregadas duas amostras de gás natural, sendo uma de gás natural não processado e outra de gás processado, a última de postos de combustíveis respeitando as exigências da ANP.

Preliminarmente, as amostras foram verificadas de acordo com a norma ABNT NBR 15631:2008 para determinação de compostos sulfurados. Para essa análise foi empregado um cromatógrafo a gás da marca Agilent modelo 6890N, equipado com detector específico para enxofre (CG-DQE), SCD 355-Sievers, válvula de 6 vias com alça de amostragem e loop de 3 mL.

O gás de arraste utilizado foi hélio a um fluxo constante de 45 mL.min⁻¹. O detector foi mantido a temperatura constante de 250 °C, e os gases utilizados pelo detector foram hidrogênio, com fluxo de 60 cm³.min⁻¹ e ar sintético, com fluxo de 45 cm³.min⁻¹ e faixa de pressão de 370 a 380 Torr.

O controle do volume de amostra introduzido no sistema foi realizado através de uma válvula micrométrica e a vazão medida por um “bolhômetro”, localizado na entrada do cromatógrafo; o tempo de purga foi de 2 minutos para uma vazão de 60 mL.min⁻¹. O injetor foi utilizado no modo *Split* com razão 3:2, fluxo de 22,1 mL.min⁻¹ e sua temperatura foi mantida em 250 °C. Foi utilizada uma coluna capilar específica para determinação de compostos sulfurados, modelo WASSON 3048, de 60 m de comprimento, 530 µm de diâmetro interno e 0,00 µm de espessura de filme.

As análises cromatográficas de compostos sulfurados foram realizadas utilizando-se uma rampa de temperatura no forno, sendo: a temperatura inicial de 45 °C mantida por 1 minuto, elevada até 110 °C a uma taxa de 15 °C.min⁻¹ e, por fim, elevada até 230 °C, mantida por 5,0 minutos, a uma taxa de 20 °C min⁻¹.

A calibração do equipamento foi realizada com padrão fornecido pela White Martins Praxair, contendo 7 ppm de H₂S. Foram realizadas 5 replicatas do padrão e foi aplicado o teste estatístico de Grubbs para descartar valores discrepantes.

Na determinação da composição química, foi empregada a norma ABNT NBR 14903:2014. Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo a gás da marca Agilent modelo 6890, equipado com um detector de ionização por chama e outro de condutividade térmica (CG-DIC/DCT). Nessa conformação, o DIC analisa os compostos que contêm três átomos de carbono ou mais, enquanto o DCT analisa os compostos inertes e hidrocarbonetos contendo no máximo dois átomos de carbono.

Para o DIC o hidrogênio foi utilizado como oxidante para a chama do detector, com fluxo de 35 mL.min⁻¹ e o hélio foi usado como gás de arraste a um fluxo constante de 25 mL.min⁻¹. Enquanto que para o DCT utilizou-se o mesmo gás de arraste a um fluxo de 10 mL.min⁻¹. A temperatura de ambos os detectores foi mantida fixa em 250 °C, e o ar sintético foi usado para acionamento de válvulas, com fluxo de 350 mL.min⁻¹. Dois injetores foram adotados: um para o DIC, mantido a 150 °C e com razão *Split/Splitless* 20:1 e o outro para o DCT, mantido a 150 °C, com razão *Split/Splitless* 1,5:1.

Foram utilizadas três colunas capilares: uma *HP-PLOT Al₂O₃ “S” deactivated*, de 50 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 15 µm de espessura de filme, alinhada diretamente ao DIC e as demais alinhadas em série ao DCT: *HP-PLOTQ*, de 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 40 µm de espessura de filme e *HP-PLOT - Molecular Sieve 5A*, de 15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 25 µm de espessura de filme. O controle do volume de amostra introduzido no sistema foi realizado através sistema de injeção por válvula micrométrica e controle de vazão por “bolhometro”, com tempo de purga de 1 minuto para uma vazão entre 25-30 mL.min⁻¹.

Na análise cromatográfica dos demais compostos presentes no gás natural foi programada uma rampa de temperatura do forno, onde a temperatura inicial de 40 °C era mantida por 5 minutos, elevada até 70 °C a uma taxa de 60 °C.min⁻¹, mantida por 7 minutos e, por fim, elevada até 200 °C, a uma taxa de 120 °C min⁻¹, mantida por 31,42 minutos. A amostra de gás não processado era previamente aquecida por 2 horas a uma temperatura de 10 °C a 30 °C, acima da temperatura de amostragem, para garantir que os compostos condensáveis permanecessem no estado gasoso. A calibração do equipamento foi feita utilizando uma mistura padrão fabricada pela *White Martins Praxair* contendo 82,81% de metano, 6,05% de etano, 5,015% de propano, 1,991% de CO₂, 1,793% de N₂, 1,027% de n-butano, 0,8047% de isobutano, 0,2061% de O₂, 0,2006% de n-pentano, 0,05% de isopentano e 0,501% de n-hexano.

Para cálculo do poder calorífico dentre outras propriedades requeridas foi utilizada a norma específica ABNT NBR 15213:2008. A mesma norma foi utilizada no cálculo do poder calorífico superior e inferior e o índice de Wobbe das amostras.

Resultados e Discussão

Gás Natural Não Processado

Primeiramente foi feita a análise de compostos sulfurados e H_2S no gás natural não processado seguindo a norma ABNT NBR 15631:2008. A Figura 1 expõe os resultados.

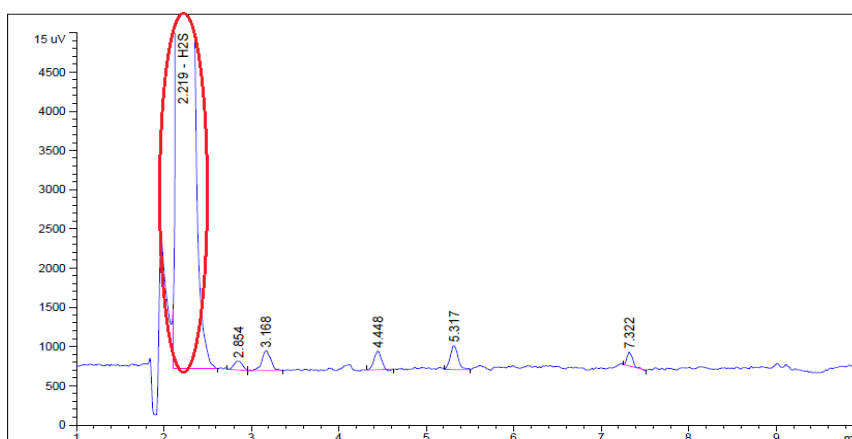


Figura 1: Cromatograma do gás natural não processado analisado pelo CG-DQE.

A importância da análise de compostos sulfurados ser inicial ocorre devido ao limite máximo de sulfeto de hidrogênio permitido pela norma ABNT NBR 14903:2014 ser de 300 mg/kg (0,03% em massa). Respeitando esse valor máximo, não há necessidade de a amostra passar por tratamento a fim de remover tal composto, evitando danos ao sistema cromatográfico.

No cromatograma apresentado na Figura 1, a amostra de gás não processado apresentou $42,9 \mu\text{mol.mol}^{-1}$ de H_2S e $0,59 \mu\text{mol.mol}^{-1}$ de compostos organossulfurados totais estando dentro do limite de segurança estipulado pela norma de referência. Posteriormente, a amostra foi analisada a fim de determinar sua composição química. Os resultados são apresentados na Figura 2.

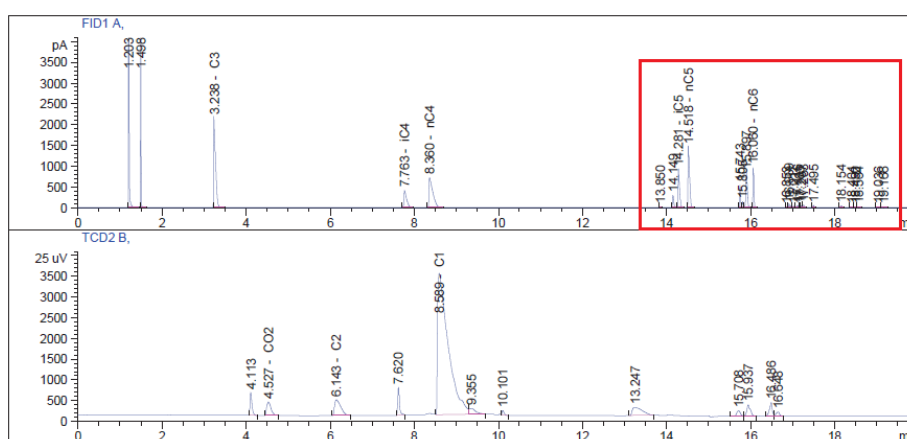


Figura 2: Cromatograma do gás natural não processado analisado pelo CG DCT/DIC.

Na parte superior da Figura 2 identificam-se os hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono identificados pelo DIC. Na parte inferior, identificados pelo DCT, encontram-se metano e etano além dos compostos inertes: CO_2 , N_2 e O_2 . Analisando os cromatogramas obtidos, no FID nota-se uma maciça presença de compostos com mais de 5 átomos de carbono nos maiores tempos de retenção.

As Tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, as composições obtidas e as propriedades físico-químicas calculadas a partir destas para a amostra de gás natural não processado.

De acordo com a tabela 2, pode-se observar que na composição do gás natural não processado a maior quantidade é de metano, todavia, também se podem encontrar compostos mais pesados com mais número de átomos de carbono.

Tabela 2: Resultados da análise do gás natural não processado.

Componente	Concentração (%)
Metano	88,59
Etano	3,55
Propano	2,378
i-Butano	0,4238
n-Butano	1,0115
i-Pentano	0,4
n-Pentano	0,5765
nC ₆	0,1395
C6+	0,19310
nC ₇	0,00856
C7+	0,45343
N ₂	0,216
CO ₂	2,095
O ₂	0,0000

Tabela 3: Propriedades do gás natural não processado.

Propriedades físico-químicas	Condições de Referência		
	0 °C	15 °C	20° C
PCS _{molar} (kJ.mol ⁻¹)	1010,56	1009,03	1008,52
PCS _{massico} (MJ.Kg ⁻¹)	51,63	51,55	51,52
PCS _{volumetrico} (MJ.m ⁻³)	45,18	42,79	42,12
PCI _{molar} (kJ.mol ⁻¹)	913,11	912,96	912,92
PCI _{massico} (MJ.kg ⁻¹)	46,65	46,64	46,64
PCI _{volumetrico} (MJ.m ⁻³)	40,83	38,72	38,13
Densidade relativa	0,6759	0,6777	0,6776
Índice de Wobbe (MJ.m ⁻³)	54,88	51,98	51,17
Massa Molar (kg.kmol ⁻¹)	19,575		

Gás Natural Processado

A amostra de gás natural processado utilizada foi obtida comercialmente, sendo compatível com as características determinadas pela ANP tendo, dessa forma, teor de H₂S e compostos sulfurados totais entre 10 mg/m³ e 70 mg/m³, respectivamente.

Assim como no gás natural não processado, no processado também foram utilizados dois detectores: DIC e DCT. A Figura 3 apresenta os cromatogramas obtidos na análise de composição química do gás natural processado.

Na Figura 2, observou-se a presença de compostos mais pesados nos tempos finais do cromatograma, diferentemente do que acontece na Figura 3. Comparativamente, neste caso, os picos de CO₂ e N₂ são de menor intensidade e há uma menor quantidade de compostos com mais de 5 átomos de carbono nos tempos de retenção finais do método.

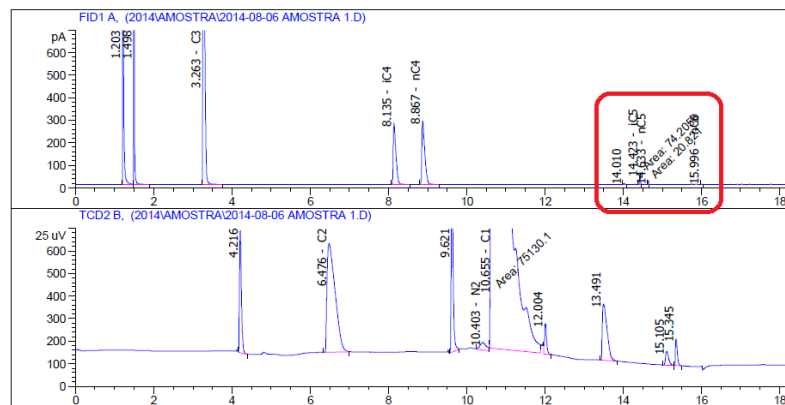


Figura 3: Cromatograma do gás natural processado analisado pelo CG DIC/DCT.

As Tabelas 4 e 5 demonstram as composições obtidas e as propriedades físico-químicas para a amostra de gás natural processado.

Tabela 4: Resultados da análise do gás natural processado.

Componente	Concentração (%)
Metano	91,61
Etano	5,69
Propano	1,77
i-Butano	0,29
n-Butano	0,32
i-Pentano	0,011
n-Pentano	0,003
n-Hexano	0,000
N ₂	0,31
CO ₂	0,000
O ₂	0,0000

De acordo com as Tabelas 6 e 7, comprova-se que a quantidade de hidrocarbonetos mais pesados e de compostos inertes diminuiu em relação ao gás natural não processado comprovando a eficiência do processamento na remoção de contaminantes. Devido à diminuição dos compostos inertes, o poder calorífico do gás natural processado aumentou. Isso era esperado já que os compostos inertes reduzem a quantidade de energia liberada na oxidação do combustível.

Tabela 5: Propriedades do gás natural processado

Propriedades físico-químicas	Condições de Referência		
	0°C	15°C	20°C
PCS _{molar} (kJ.mol ⁻¹)	966,0	964,20	963,70
PCS _{massico} (MJ.Kg ⁻¹)	55,31	55,20	55,16
PCS _{volumetrico} (MJ.m ⁻³)	43,09	40,82	40,10
PCI _{molar} (kJ.mol ⁻¹)	871,0	870,6	870,5
PCI _{massico} (MJ.kg ⁻¹)	49,80	49,77	49,76
PCI _{volumetrico} (MJ.m ⁻³)	38,90	36,86	36,22
Densidade relativa	0,61	0,61	0,61
Índice de Wobbe (MJ.m ⁻³)	70,88	70,73	70,69
Massa Molar (kg.kmol ⁻¹)		17,640	

O processamento do gás natural é responsável pela retirada de seus componentes mais pesados fazendo com que sua massa molar média seja menor, consequentemente reduzindo sua densidade relativa quando comparado com o gás natural não processado. No entanto, o índice de Wobbe, que é o quociente do poder calorífico e a raiz quadrada da densidade relativa sob as mesmas condições de temperatura e pressão, foi consideravelmente maior para o gás processado.

Com base nos resultados obtidos mostrou-se que o monitoramento da qualidade do gás natural não processado é de suma importância, a fim de assegurar a melhor operação dos equipamentos que o utilizam como fonte de energia.

Conclusões

A partir dos resultados das análises feitas foi viável determinar a composição química do gás natural não processado, possibilitando a comparação com o gás processado. Dessa forma, foi possível constatar que a remoção das impurezas é necessária não somente para comercialização do gás, mas também para evitar o desgaste ou entupimento dos equipamentos gerando acidentes.

As respostas obtidas não descartam a utilização do gás natural não processado como fonte de energia, mas ressaltam que o monitoramento periódico é fundamental a fim de garantir segurança e confiabilidade na utilização de instrumentos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao INT e ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- ALVES, J. A. L. *Relações Sociais e Temas Sociais: a década das conferências*. IBRI, 2001.
- AMARAL, R. A. *Remoção de CO₂ e H₂S do gás natural por contactores com membranas*. 2009, 119p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro-RJ.
- AUGUSTO, C. R. *Validação de metodologia analítica para determinação da composição química do gás natural por cromatografia em fase gasosa aliada à estimativa dos parâmetros de precisão através da comparação laboratorial*. 2011, 175p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro - RJ.
- BRASIL. Lei nº 9.478, de 6 de Agosto de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19478.htm>. Acessado em 22 de julho de 2015.
- KIDNAY J.A.; PARRISH, W. R.; McCARTNEY D. G. *Fundamentals of Natural Gas Processing*. CRC Pressing, 2011.
- MONFORT, E.; ENRIQUE J. E. *Economia Energética e Vantagens Meioambientais da Reutilização de Resíduos*. Cerâmica Industrial, v. 01, p. 14-20, 1996.
- SANTOS, E. et al. *Gás Natural: Estratégias para uma Energia Nova no Brasil*, Annablume, 2001.
- VAZ, A. P. M., *Metano como Fonte de Olefinas Leves: um Estudo Técnico-Econômico dos Processos MTO (Methanol to Olefins)*, 2007. 78 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.