

ANÁLISE DE COMPOSTOS SULFURADOS EM EFLUENTES GASOSOS DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Júlio Carlos Afonso*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Kátia da Silva Pereira#

Petróleo Brasileiro S. A., Refinaria Duque de Caxias, Av. Washington Luis, km 113,7, 25213-005 Duque de Caxias – RJ, Brasil

Tabela 1S. Conjunto completo de reações que ocorrem em uma URE^{3,12}

Estágio	Reações	Comentários
Conversão térmica na câmara de combustão	$H_2S \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} S_2$	Decomposição direta
	$2 H_2S + O_2 \rightarrow S_2 + 2 H_2O$	Oxidação
	$2 H_2S + 3 O_2 \rightarrow 2 SO_2 + 2H_2O$	Oxidação
	$2 H_2S + SO_2 \rightarrow \frac{3}{2} S_2 + 2H_2O$	Reação de Claus
	$S_2 \rightarrow \frac{1}{3} S_6 \rightarrow \frac{1}{4} S_8$	Condensação
	$CH_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO + 2 H_2O$	Oxidação
	$CO + \frac{1}{2} S_2 \rightarrow COS$	Geração de compostos sulfurados
	$CH_4 + 2 S_2 \rightarrow CS_2 + 2 H_2S$	
	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	Oxidação
	$NH_3 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$	Decomposição
Conversão catalítica nos reatores	$2 H_2S + SO_2 \rightarrow \frac{3}{2} S_2 + 2 H_2O$	Reação de Claus
	$S_2 \rightarrow \frac{1}{3} S_6 \rightarrow \frac{1}{4} S_8$	Condensação
	$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S$	Hidrólise
	$CS_2 + 2 H_2O \rightarrow CO_2 + 2 H_2S$	Hidrólise
Resfriamento	$S_2 \rightarrow \frac{1}{3} S_6 \rightarrow \frac{1}{4} S_8$	Condensação

Tabela 2S. Informações sobre os tubos de permeação usados na calibração e na identificação dos compostos sulfurados

Composto sulfurado	Geometria do tubo	Tipo de tubo	Identificação do certificado	Taxa de permeação
Sulfeto de hidrogênio (H ₂ S)	Comprimento: 1,4 cm	Tubo de vida útil estendida	10-16251	682 ng min ⁻¹ ± 2% a 30 °C
	90F3	Tubo de massa em gel	F-22303	28,5 ng min ⁻¹ ± 5% a 40 °C
Sulfeto de carbonila (COS)	30F3	Tubo de massa em gel	F-22240	641 ng min ⁻¹ ± 5% a 30 °C
	90F3	Tubo de massa em gel	F-18851	227 ng min ⁻¹ ± 5% a 40 °C
Metanotiol (CH ₃ SH)	Comprimento: 2,3 cm	Tubo de alta emissão	89-15082	1113 ng min ⁻¹ ± 2% a 30 °C
	Comprimento: 4,0 cm	Tubo de emissão padrão	33-22934	335 ng min ⁻¹ ± 2% a 40 °C
Dióxido de enxofre (SO ₂)	Comprimento: 3,9 cm	Tubo de baixa emissão	56-16134	1293 ng min ⁻¹ ± 2% a 30 °C
	50T3	Tubo de massa em gel	T-21945	192 ng min ⁻¹ ± 5% a 40 °C
Dimetilsulfeto ((CH ₃) ₂ S)	Comprimento: 4,5 cm	Tubo padrão de emissão	19-22243	214 ng min ⁻¹ ± 2% a 30 °C
Dimetildissulfeto ((CH ₃) ₂ S ₂)	Comprimento: 2,0 cm	Tubo de alta emissão	89-22935	469 ng min ⁻¹ ± 5% a 40 °C

Fonte: Certificados dos tubos de permeação MRC, fornecidos por VICI Metronics. Tubo de vida útil estendida = *Extended life tube*; Tubo de massa em gel = *wafer device*; Tubo de alta emissão = *High emission*; Tubo de emissão padrão = *Standard device*; Tubo de baixa emissão = *Low emission*. (Os termos em inglês são informados nos certificados dos tubos de permeação).

*e-mail: julio@iq.ufrj.br

#Atualmente no Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS)

Tabela 3S. Lista de densidades e de pontos de ebulição de diversos compostos sulfurados¹⁹⁻²¹

Pico e composto sulfurado	Densidade	Ponto de ebulição, °C
1- sulfeto de hidrogênio	1,1857 (gás)	-60,7
2- sulfeto de carbonila	1,24 a -87 °C	-49,9
3- dióxido de enxofre	1,434 a 0 °C	-10,0
4- metanotiol	0,8665 a 20/4 °C	6,2
5- etanotiol	0,8391 a 20/4 °C	35,0
6- dimetilsulfeto	0,8483 a 20/4 °C	37,3
7- dissulfeto de carbono	1,261 (20/20 °C)	46,5
8- 2-propanotiol	0,8143 a 20/4 °C	52,6
9- 2-(2-metil)propanotiol	0,8002 a 20/4 °C	65,0
10- 1-propanotiol	0,8415 a 20/4 °C	67,0
11- metiletilsulfeto	0,8422 a 20/4 °C	67,0
12- 2-butanotiol	0,8299 a 20/4 °C	85,0
13- 2-metil-1-propanotiol	0,8343 a 20/4 °C	88,7
14- dimetildissulfeto	1,0625 a 20/4 °C	109,7
15- dietildissulfeto	0,9931 a 20/4 °C	154,0

Tabela 4S. Sumário de FC obtidos na calibração do SCD-DP usando tubos de permeação

Composto sulfurado	Temp. de geração (°C)	Replicatas	Maior valor	Mediana	Menor valor
H ₂ S	30	44	0,05	0,05	0,04
H ₂ S	40	39	0,05	0,05	0,04
COS	30	27	0,03	0,02	0,02
COS	40	63	0,02	0,02	0,02
MESH	30	44	0,04	0,04	0,03
MESH	40	62	0,05	0,04	0,04
SO ₂	30	28	0,04	0,04	0,03
DMS	30	40	0,04	0,03	0,03
DMDS	40	22	0,06	0,05	0,03

Tabela 5S. Composição típica (% vol) dos gases da URE da REDUC, obtida por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (DCT)

Carga	% vol	Gás de saída	% vol
Sulfeto de hidrogênio	75,85	Sulfeto de hidrogênio	1,55
Dióxido de carbono	23,23	Dióxido de carbono	18,47
Oxigênio	0,16	Oxigênio	0,45
Nitrogênio	0,32	Nitrogênio	79,02
Metano	0,01	Dióxido de enxofre	0,46
Etano	0,02	Sulfeto de carbonila	0,05
Eteno	0,04	-	-
Propano	0,37	-	-