

DETERMINAÇÃO DO BTX NO GÁS DE COQUERIA DA COSIPA
PELO MÉTODO DE AMOSTRAGEM INSTANTÂNEA (1)

Sérgio Luiz Bittencourt de Souza (2)
Sérgio Firmino de Oliveira (3)
Francisco Sérgio Perez (4)

R E S U M O

São apresentados a metodologia aplicada e suas vantagens analíticas e operacionais em relação ao método de amostragem acumulativa em óleo absorvente.

-
- (1) Contribuição Técnica para ser apresentada no I Encontro de Carboquímica da COQUIM, a realizar-se em agosto de 1988 - Vitória/ES.
 - (2) Químico da Gerência de Laboratórios da COSIPA.
 - (3) Químico da Gerência de Laboratórios da COSIPA.
 - (4) Coordenador da Gerência de Laboratórios da COSIPA.

1 - INTRODUÇÃO

O gás produzido nas baterias de coqueificação é aproveitado como combustível em várias unidades de uma usina siderúrgica.

Este gás entretanto, possui uma grande quantidade de materiais maléficos a rede de distribuição, tais como naftaleno e sólidos em suspensão (causadores de obstrução e entupimento em tubulações e maçaricos), amônia e gás sulfídrico (causadores de corrosão), além de outros, que são retirados do gás em unidades de tratamento específicas.

O gás de coqueria contém ainda cerca de 30 g/Nm^3 de BTX, que se constitui na matéria prima básica para a Usina de Óleos Leves na qual este BTX após um processo de separação e tratamento dará origem ao Benzol, Toluol e Xilol de larga aplicação na indústria química.

2 - SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE BTX DO GÁS DE COQUERIA DA COSIPA

A recuperação de BTX do gás de coqueria da COSIPA é efetuado no TRATAMENTO DE GÁS nº 1, através de 2 lavadores cilíndricos verticais de 19 m de altura por 4.6 m de diâmetro em série, utilizando como recheio grades de madeira, sendo que cada uma conta com 5 pratos giratõrios a fim de produzir um maior contacto óleo/gás.

A absorção é feita por ÓLEO CREOSOTO através de chuveiros em contra fluxo com o gás. O sistema em operação normal opera com uma alimentação de $30 \text{ Nm}^3/\text{hora}$ de gás com um volume de ÓLEO CREOSOTO em circulação de 60 m^3 .

A Figura 1 mostra um Fluxograma Simplificado do Processo.

3 - AMOSTRAGEM ACUMULATIVA

Até a metade do ano de 1987 o teor de BTX no gás de coqueria da COSIPA era analisado somente pelo método de acumulação de amostra, o qual pode ser dividido em 2 partes: coleta da amostra e análise da amostra.

Um certo volume de gás passa através de 2 frascos borbulhadores tipo Dreschell contendo ambos Óleo Creosoto isento de BTX. Na saída do último frasco este gás é enviado a um medidor a fim de registrar o volume passado.

4 - AMOSTRAGEM INSTANTÂNEA

A partir do 2º semestre de 1987 iniciou-se o desenvolvimento de uma técnica de coleta e análise alternativa para determinar o teor de BTX no gás de coqueria que viesse otimizar a técnica utilizada em uma série de itens tanto analíticos como operacionais. Esta técnica denominada de Amostragem Instantânea foi dividida em 2 partes: coleta e análise.

4.1 - Coleta da Amostra

Um certo volume de gás é recolhido em uma ampola de vidro de 500 ml com septo de silicone previamente aferida após passar através de um filtro para remoção da água. Esta ampola contendo o gás de coqueria é enviado ao laboratório para análise. O tempo gasto nesta operação de coleta é de 15 minutos.

A Figura 3 mostra a Ampola Utilizada para Amostragem

4.2 - Análise da Amostra

A amostra enviada ao laboratório é analisada por cromatografia gasosa em detector de ionização de chama, sob temperatura isotérmica onde são separados o Benzol, Toluol e Xilol, calculados pelo método de padronização externa. O tempo total de análise é de 10 minutos.

4.3 - Padrão Externo

Um padrão externo é preparado em uma ampola de vidro de 500ml com septo de silicone, previamente aferida, injetando-se no interior da mesma através de micro-seringa, volumes conhecidos de Benzol, Toluol e Xilol de modo a compor um padrão com concentração o quanto mais próximo possível do gás de coqueria. Este material é vaporizado e então injetado em cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama, ocorrendo a separação do Benzol, Toluol e Xilol.

Sendo este um processo físico de simples absorção, está consequentemente sujeito a uma série de outros fenômenos físicos que interferem no bom rendimento da absorção tais como, a temperatura do Óleo Creosoto, a temperatura do gás, a vazão de gás no borbulhamento, a superfície de contato gás/líquido, etc..

Visando aumentar a superfície de contato gás/líquido é usado um difusor de vidro sinterizado de porosidade fina o que obriga o uso de uma vazão de borbulhamento baixa (0,7 L/minuto). Considerando que se faz necessário a passagem média de 120 litros de gás por coleta, o tempo total da mesma oscila em torno de 3 horas, havendo ainda a necessidade da presença frequente do analista para verificação das condições do sistema.

Pode-se ressaltar ainda a danificação bastante rápida dos medidores de gás pela ação corrosiva do gás de coqueria o que obriga a constantes paradas para manutenção dos mesmos.

A Figura 2 mostra o Conjunto de Amostragem Acumulativa.

3.1 - Análise da Amostra

Uma vez passado o volume de gás nos frascos borbulhadores com Óleo Creosoto, os mesmos retornam ao laboratório onde são misturados e homogeneizados em agitador magnético compondo uma amostra única. É então analisada por cromatografia gasosa, em detector de ionização de chama com programação linear de temperatura, onde são separados o Benzol, Toluol, Xilol e demais componentes do Óleo Creosoto, calculados em porcentagem de área. O tempo total de eluição dos componentes é de 50 minutos.

3.2 - Cálculos dos Resultados

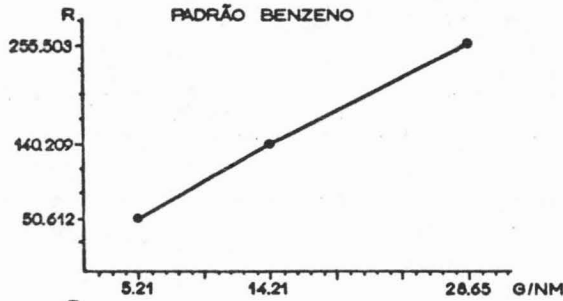
Os resultados de BTX no gás são expressos em g/Nm^3 através da seguinte fórmula:

$$g/Nm^3 \text{ } i = (Ax + B \cdot 216 \cdot 1000) / VRG \cdot 100$$

onde:

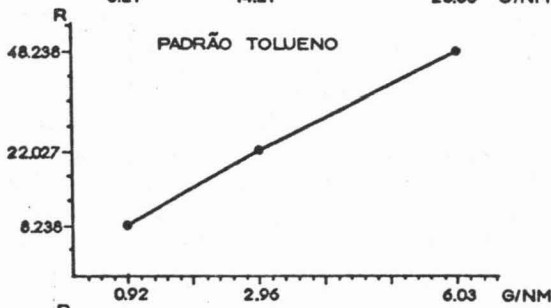
- i = Componente a Quantificar.
- A = Coeficiente Angular.
- x = Porcentagem de Área Ref. A i.
- B = Ponto de Intersecção de Y.
- VRG = Volume Real de Gás nas T.P.N.

4.4 - CÁLCULO DO FATOR E RESULTADOS



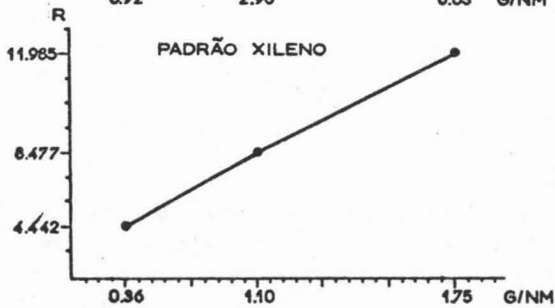
$$r = 0.9997$$

$$X = \frac{R - 6827.56}{8720.895}$$



$$r = 0.9979$$

$$X = \frac{R - 42718}{7954.81}$$



$$r = 0.9999$$

$$X = \frac{R - 2494.21}{5427.217}$$

O RESULTADO É EXPRESSO EM G/NM

5 - ANÁLISE COMPARATIVA

A técnica de amostragem instantânea, se comparada a de amostragem acumulativa em Óleo Creosoto apresenta inúmeras vantagens tanto analíticas como operacionais que viabilizam sua utilização em rotina. Algumas destas vantagens são mostradas no quadro abaixo:

P A R Â M E T R O	A. ACUMULADA	A. INSTANTÂNEA
Tempo Coleta	4 horas	15 minutos
Tempo Análise	1 hora	10 minutos
Tempo Total	5 horas	25 minutos
Número Análises Possíveis por Período de 8 horas	1	16
Interferentes Externos	Vários	Nenhum
Controle Operacional do Processo de Remoção do BTX do Gás	Regular	Ótimo
Controle da Produção de BTX na Usina de Benzol	Regular	Ótimo
Custo Análise (OTN)	5,00	1,63
Desvio Analítico	0,5 g/Nm ³	0,3 g/Nm ³

6 - DADOS COMPARATIVOS

Um acompanhamento estatístico dos resultados obtidos utilizando-se ambos os métodos por um período de 30 dias, mostram com clareza que o método de amostragem instantânea apresenta uma precisão bastante superior ao método de amostragem acumulada em Óleo Creosoto, supostamente pela inexistência de interferentes agindo sobre a amostragem.

O Gráfico 1 Demonstra Numericamente uma Parcial deste Acompanhamento.

7 - REPITIBILIDADE DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos de uma mesma amostra apresentaram um desvio analítico bastante satisfatório.

O Gráfico 2 mostra os dados obtidos.

8 - CONCLUSÕES

Pelos dados obtidos ficou caracterizado que a amostragem instantânea, apresenta uma acentuada vantagem em relação a acumulada. Devido a não sofrer ação de interferentes no processo de amostragem, ter um desvio analítico menor e principalmente rapidez na emissão do resultado à fábrica, permite um controle preciso do sistema operacional de remoção do BTX do gás de coqueria, bem como, um melhor controle do rendimento na Usina de Óleos Leves.

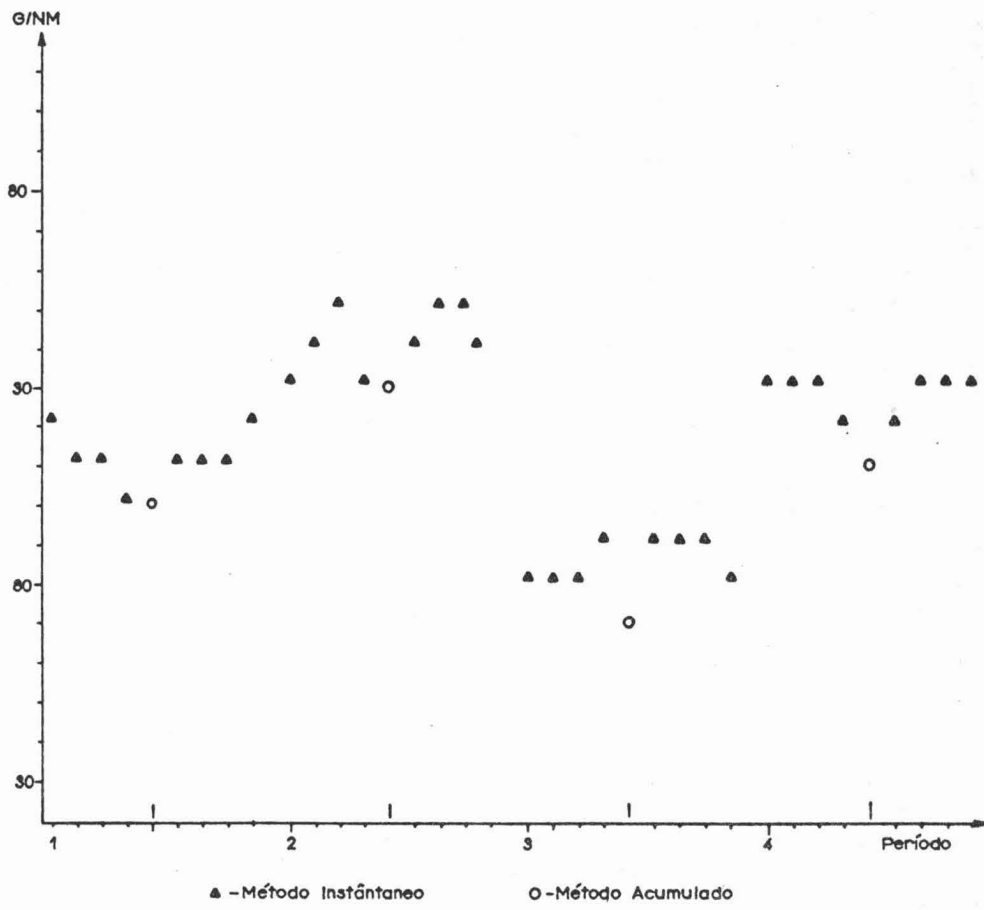


GRÁFICO 1 - PARCIAL COMPARATIVO DO B.T.X. NO GÁS DE COQUERIA.

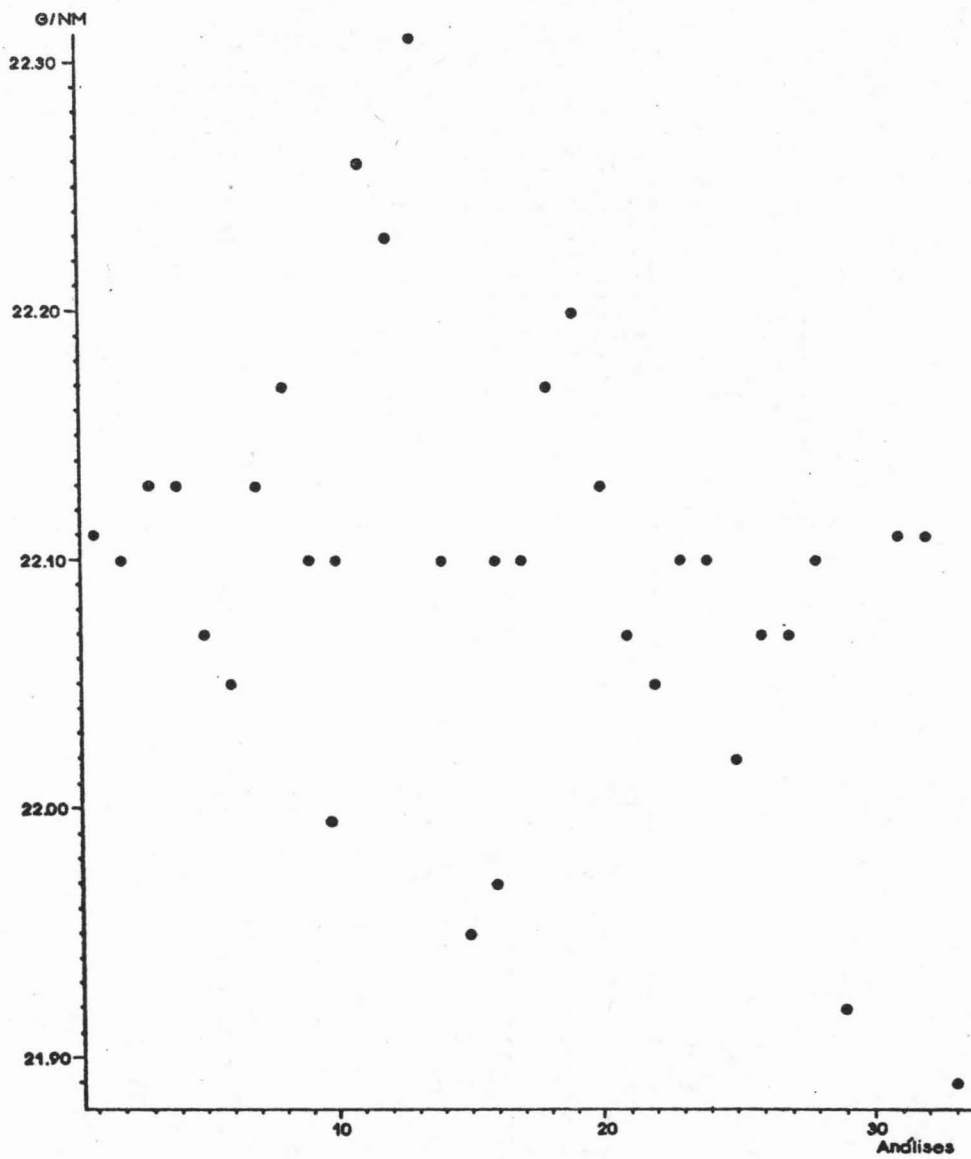


GRÁFICO 2 - DESVIO ANALÍTICO

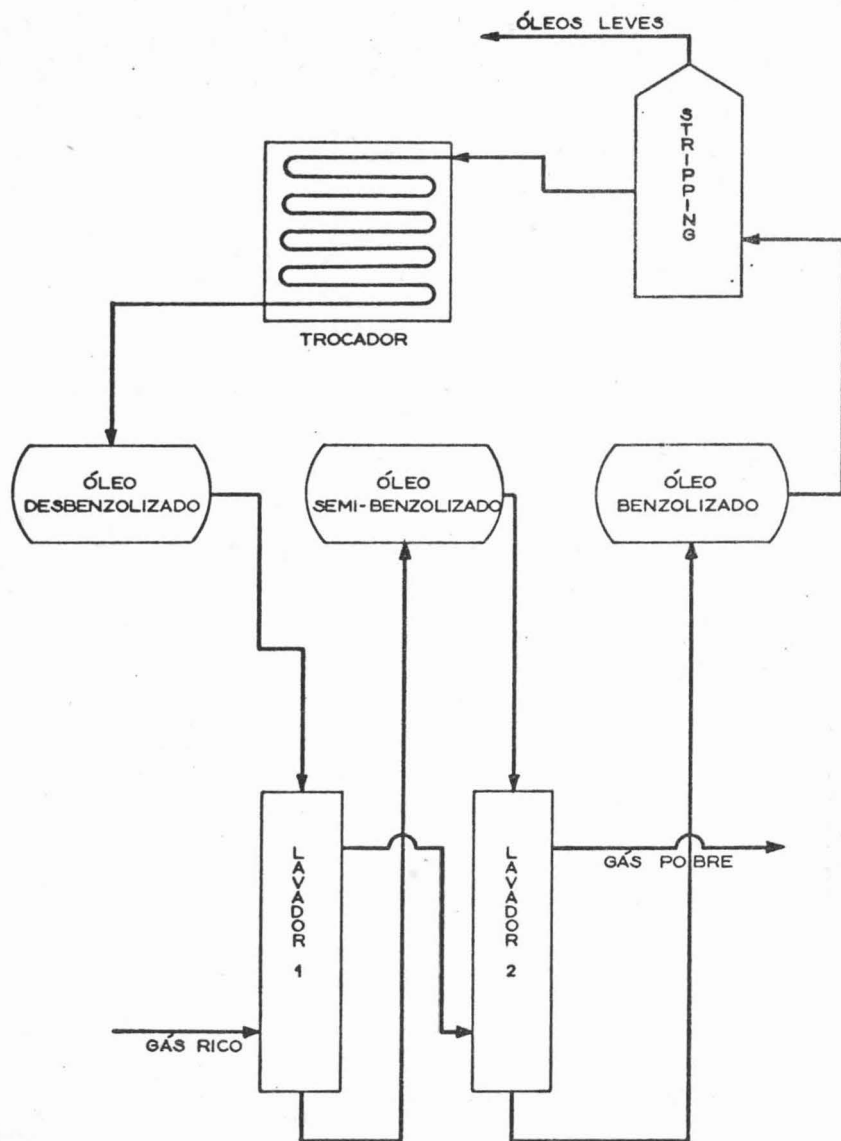


FIG. 1- FLUXO SIMPLIFICADO DO SISTEMA DE REMOÇÃO DE ÓLEOS LEVES NO TRATAMENTO DE GÁS DE COQUERIA Nº 1 DA COSIPA.

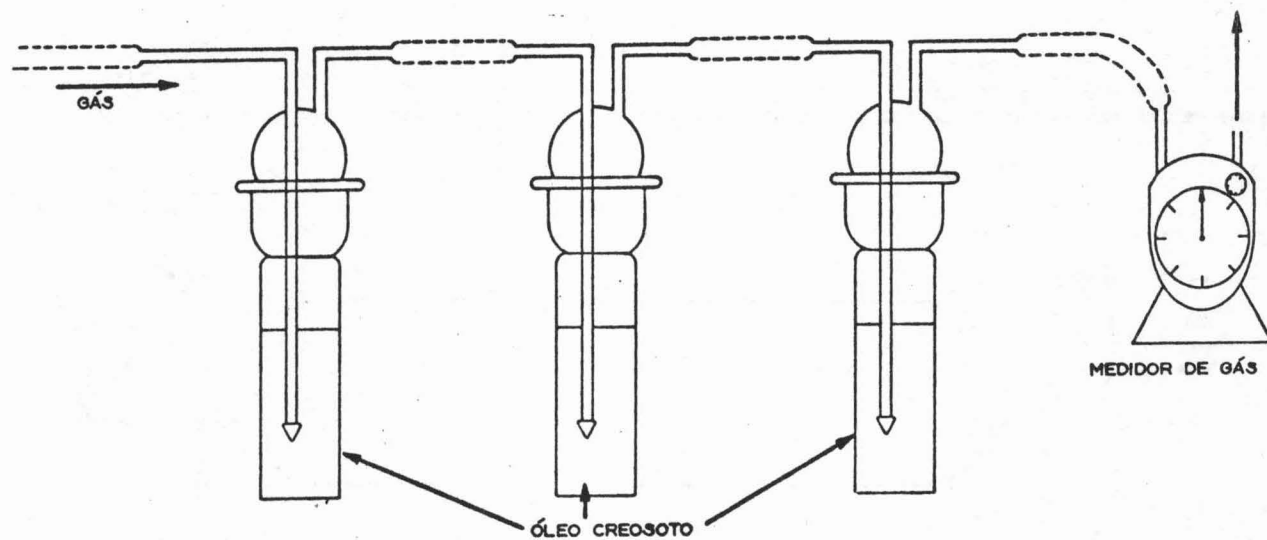


FIG:2 - SISTEMA DE AMOSTRAGEM DO GÁS DE COQUERIA COM ABSORÇÃO DOS ÓLEOS LEVES EM ÓLEO CREOSOTO (AMOSTRAGEM ACUMULATIVA).

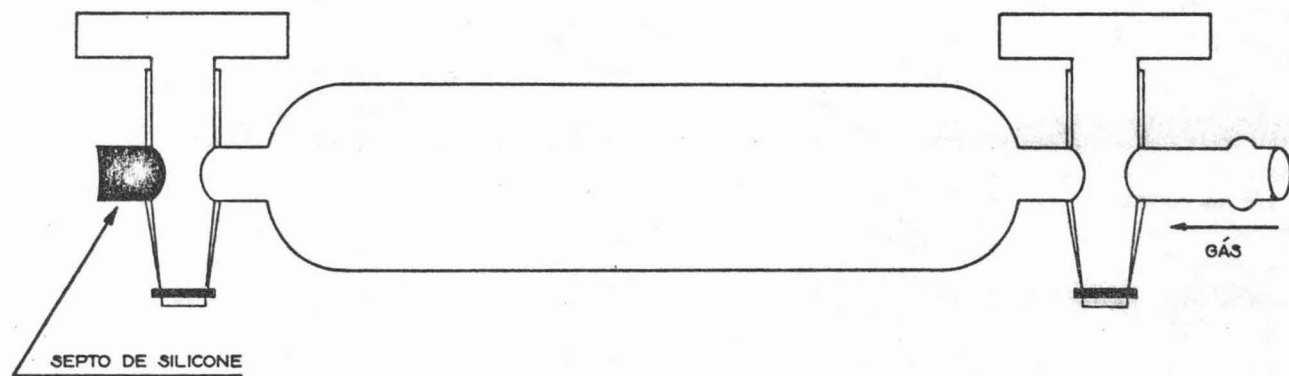


FIG. 3 - AMPOLA PARA AMOSTRAGEM DO GÁS DE COQUERIA PARA ANÁLISE DOS ÓLEOS LEVES (AMOSTRAGEM INSTANTANEA).