

Estudo da remoção do H₂S utilizando o software ASPEN HYSYS®

Héllen Dyovana Silva Rodrigues, Ana Paula Meneguelo*

Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES campus São Mateus, Rodovia BR 101 Norte, km 60, Litorâneo, CEP 29.932-540, São Mateus, ES, Brasil

*Autor para correspondência

Endereço eletrônico: hellendyovana@hotmail.com (Rodrigues, H. D. S.), anapmeneguelo@gmail.com (Meneguelo, A. P.)

Na indústria petrolífera, durante as várias fases do processo de produção e estocagem do petróleo, podem ocorrer cenários em que se observa a presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Com o aumento das exigências ambientais e ocupacionais, a remoção de componentes ácidos, como sulfeto de hidrogênio (H₂S), e correntes de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos é um processo cada vez mais requerido nas etapas da indústria de processamento de petróleo e gás. Tendo em vista o desenvolvimento de novos métodos e técnicas capazes de solucionar problemas com o máximo de eficiência possível, visando o menor custo, segurança e o respeito ao meio ambiente, esta pesquisa propõe uma metodologia para a separação do sulfeto de hidrogênio de uma corrente de óleo tratado. Tendo como cenário de análise dados de uma estação de coleta e tratamento de petróleo, esta pesquisa possibilita a avaliação da capacidade de retirada do H₂S do óleo por meio de um método simples de separação baseado em mecanismos físicos. Foi analisado o efeito das variáveis pressão e temperatura na redução da solubilidade do H₂S no óleo, provocando, conseqüentemente, sua separação.

Palavras-chave: Processamento primário. Sulfeto de hidrogênio. Corrosão. AspenHysys®.

1. Introdução

O petróleo é de longe a fonte de energia mais comumente utilizada onde o desenvolvimento urbano, econômico e industrial está fortemente ligado ao seu uso e de seus derivados. Um dos principais contaminantes do petróleo é o enxofre. Presente em diversas formas, sendo uma delas o gás sulfídrico, também comumente chamado por sulfeto de hidrogênio. Os gases ácidos presentes devem ser removidos de seus produtos, a fim de especificar sua composição quanto à venda e reduzir as emissões, pois a queima de hidrocarbonetos com presença de enxofre produz o dióxido de enxofre (SO₂) que constitui um dos principais poluentes da atmosfera (MENDIETA, 2011).

Além disso, compostos de enxofre comprometem a segurança de pessoal durante a operação dos sistemas de combustível – pela sua toxicidade, além de acelerarem o processo corrosivo dos equipamentos de produção, armazenamento e transporte. Desta forma, é importante que todo pessoal envolvido no processamento industrial esteja suficientemente informado sobre os riscos, bem como esteja adequadamente treinado para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária (MAINIER *et al.*, 2005).

Durante o processo de produção e estocagem do petróleo, a presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S) pode estar associada à formação do reservatório, à injeção de água como forma de viabilizar sua exploração ou mesmo às situações onde ocorra a estagnação de uma mistura de água com hidrocarbonetos por tempo suficiente para o crescimento de bactérias sulfato-redutoras.

O escapamento descontrolado do H₂S durante a perfuração, teste ou produção de fontes de hidrocarbonetos pode causar condições letais. Além disso, a presença de H₂S, em geral, pode afetar o processo de completação, o *design* das facilidades de produção e a economia da prospecção. Estima-se que cerca de 20% de todas as falhas dentro da indústria pode ser atribuída à corrosão por H₂S. O nível de H₂S em um reservatório afeta a escolha do metal utilizado na etapa de completação e na superfície das facilidades (SAMIR, 2013).

Para Perdomo (2000), a corrosividade dos fluidos produzidos é considerada de grande importância na determinação dos limites de concentração de tais compostos agressivos para o controle da corrosão interna das facilidades e mitigação de programas, de acordo com as condições operacionais. Adicionalmente, Miller (1958) afirma que a corrosão de tubos, válvulas, acessórios, vasos e

equipamentos, formação de hidratos no sistema e toxicidade da corrente do poço e seus produtos são responsáveis por uma boa porção das dificuldades encontradas na operação dos dados do projeto piloto da planta.

Os processos que removem os compostos indesejados são chamados de processos de tratamento e são usados com a finalidade de purificação de uma corrente de óleo para uso posterior em outro processo na refinaria e melhoramento da especificação dos produtos. Seja qual for a causa da produção de H_2S , os métodos de tratamento convencionais são separação química, biológica ou tratamento microbiano, como por exemplo: inibidores de corrosão, agentes de superfície ativa e biocidas. Para qualquer programa de tratamento ser bem sucedido, ele precisa ser efetivo tanto economicamente como tecnicamente (MCLEAN, 1987; XIAO, 2010).

Desta forma, o presente trabalho propõe a avaliação de uma técnica simples de separação de sulfeto de hidrogênio da corrente de óleo tratado a partir de mecanismos físicos, decorrentes de variações de parâmetros fundamentais (pressão e temperatura) no gerenciamento da produção de petróleo.

2. Viabilidade do método proposto

Durante a fase de exploração e produção, todo o petróleo extraído deve ser enviado desde a cabeça dos poços até estações coletoras terrestres através de uma rede de coleta, sendo posteriormente direcionado às estações de processamento primário. De maneira geral, nestas estações proporciona-se a separação das fases: óleo, água, gás e impurezas.

Tendo como cenário de análise dados de uma estação de coleta e tratamento de petróleo, foram feitas simulações computacionais que possibilitam avaliar a viabilidade da retirada do H_2S de óleo tratado por meio de um método de separação, baseado em mecanismos físicos. Para tanto, foi utilizado um *software* comercial de simulação, AspenHysys®, que disponibiliza ao usuário pacotes termodinâmicos e de propriedade, onde foram analisadas variáveis como pressão e temperatura, na redução da solubilidade do H_2S no óleo provocando, conseqüentemente, sua separação.

Sob condições ideais, sabe-se que a solubilidade de um gás (ou a concentração de equilíbrio) num líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás. Essa relação é conhecida como Lei de Henry, Eq. (1), onde sua aplicação é limitada para sistemas diluídos a pressões relativamente baixas. À medida que a pressão e a concentração de soluto aumentam, o comportamento não ideal afeta a solubilidade (GAO, 2008).

$$P_{gas}^t = t H_{gas}^{liq} + t X_{gas}^{liq} \quad (1)$$

onde P é a pressão parcial (atm) do gás a uma dada temperatura, H é a constante de Henry definida para um dado gás em um líquido específico a uma temperatura, e X é a fração molar do gás dissolvido no líquido a uma dada temperatura.

Ou seja, a Eq. (1) descreve o equilíbrio entre um gás e um líquido a uma dada temperatura, onde a constante é dependente desta temperatura. Frequentemente, torna-se mais conveniente expressar a solubilidade do gás através de:

$$t C_{liq}^{gas} = t K_{liq}^{gas} + P_{gas}^t \quad (2)$$

onde C é a concentração (mol/L) do gás em um líquido a uma dada temperatura, K (mol/L atm) é a constante de solubilidade para um líquido a uma temperatura e P é a pressão parcial (atm) do gás dissolvido.

A relação formal entre a constante de solubilidade e a constante de Henry é dada por:

$$\frac{55,6}{t H_{gas}^{liq}} = t K_{liq}^{gas} \quad (3)$$

onde o número 55,6 representa o número de mols de água em um litro de água sobre condições padrão (HAUSLER, 1996). De acordo com ATSDR (1992), a constante da Lei de Henry (H) considera o peso molecular, a solubilidade e a pressão de vapor do gás e indica o grau de volatilidade desse composto em uma solução.

Para a simulação computacional no *software* AspenHysys®, foi considerada uma contaminação média por H₂S do óleo produzido de 80 ppm (partes por milhão), vazão volumétrica de 900 m³/h e temperatura variando entre 40°C e 80°C. Os resultados estão apresentados na Fig. 1.

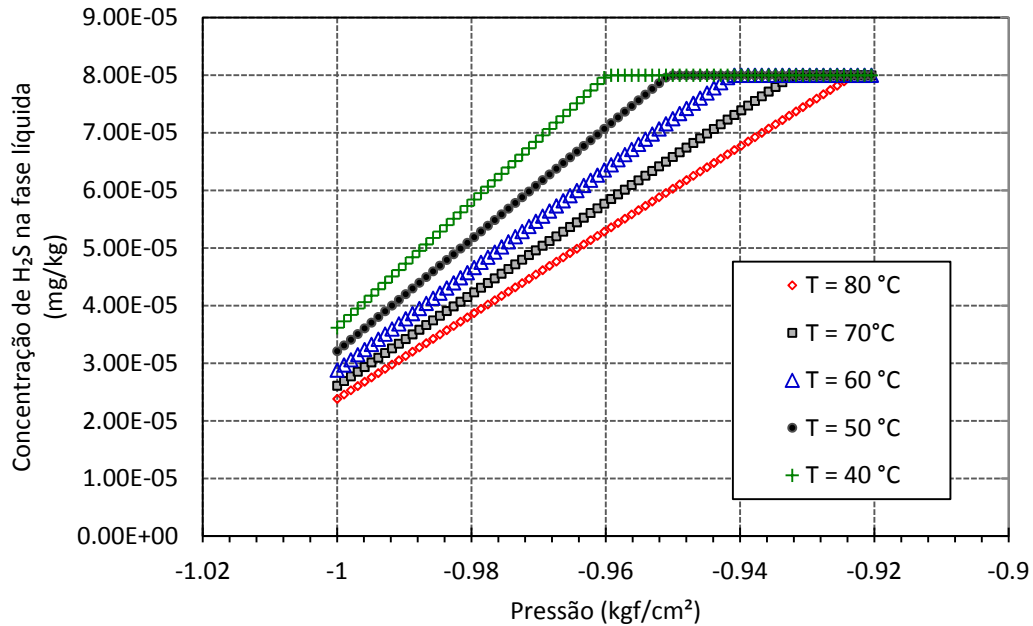


Figura 1: Variação da concentração de H₂S na fase líquida em função da pressão em diferentes temperaturas (40 – 80°C).

Observe que a liberação de H₂S aumenta com a redução da pressão e com o aumento da temperatura do sistema. Percebe-se que, para a maior temperatura analisada (80 °C), o H₂S se desprende da fase líquida somente em pressões inferiores a -0,92 kgf/cm². Ou seja, para as temperaturas acima analisadas, não há o desprendimento do H₂S da fase líquida na pressão atmosférica.

Avaliando a concentração de H₂S em função da temperatura em diferentes pressões (-1, -0,92 e 0 kgf/cm²), obtêm-se os resultados apresentados na Fig. 2.

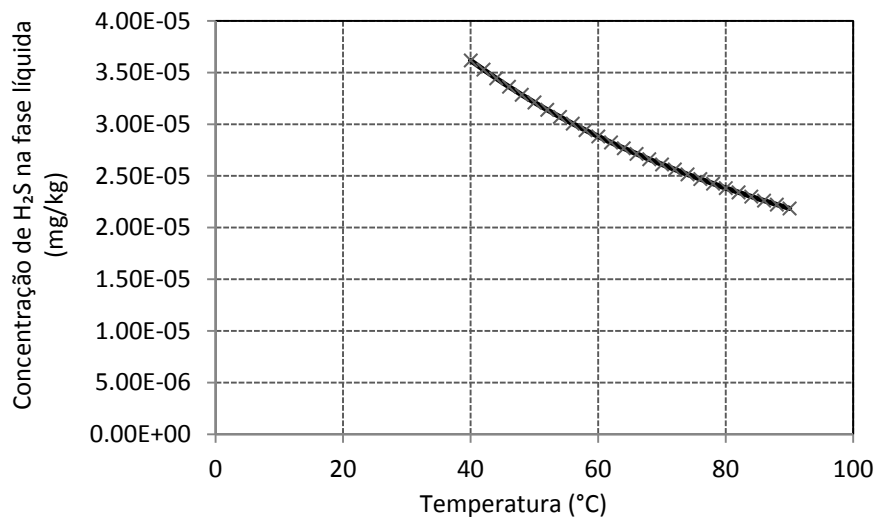


Figura 2a: Variação da concentração de H₂S na fase líquida em função da temperatura a uma pressão fixa de -1,0 kgf/cm².

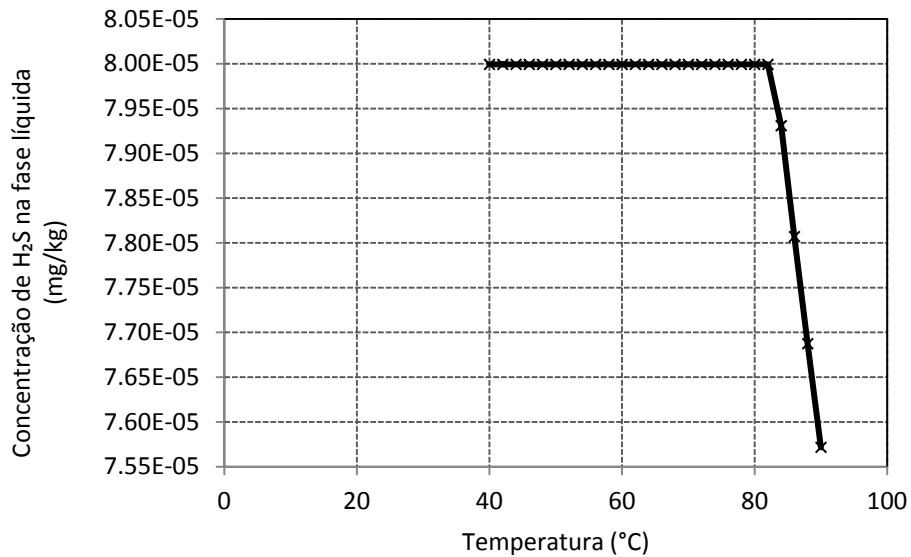


Figura 2b: Variação da concentração de H₂S na fase líquida em função da temperatura a uma pressão fixa de -0,92 kgf/cm².

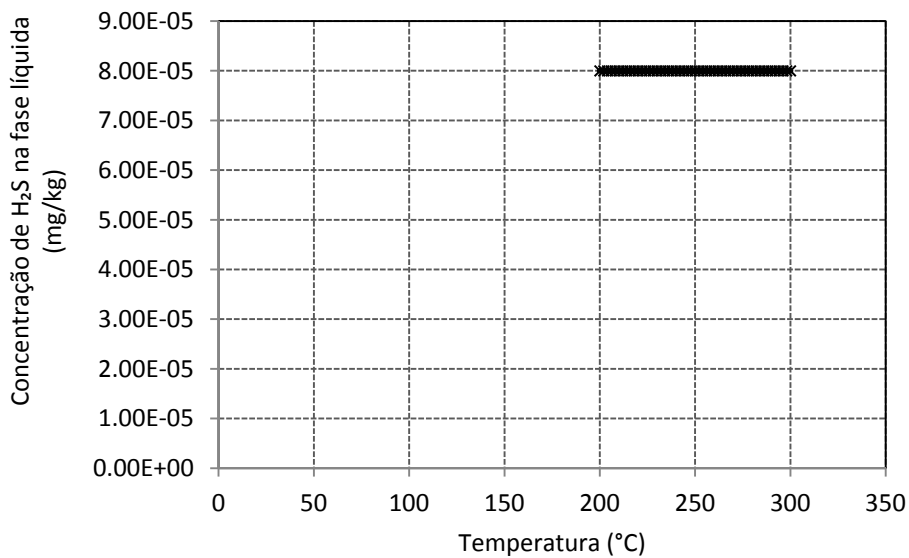


Figura 2c: Variação da concentração de H₂S na fase líquida em função da temperatura a uma pressão fixa de 0 kgf/cm².

De acordo com a Fig. 2, identifica-se que quanto menor a pressão adotada no sistema, menor é a temperatura na qual se tem o início do desprendimento do H₂S da fase líquida. Ou seja, a diminuição de pressão favorece a saída de H₂S da corrente fluida, diminuindo a sua concentração na mesma, assim como o aumento de temperatura, fatores estes que podem ser atribuídos à variação da solubilidade do sulfeto de hidrogênio no óleo, conforme previsto pela Lei de Henry.

3. Conclusão

Como pôde ser verificado, a solubilização do H₂S é diretamente influenciada pela pressão e temperatura adotadas no sistema, confirmando que seu desprendimento da fase líquida de óleo pode ser propiciado pelo mecanismo físico proposto neste trabalho. Baseando-se nos valores utilizados para as variáveis em questão, sugere-se trabalhar com temperaturas maiores de 80 °C e as menores pressões possíveis dentro do sistema para obtenção de melhor eficiência do método e, conseqüentemente, menores gastos com sequestrante químico, por exemplo (principal método de retirada de H₂S utilizado atualmente na indústria).

Referências bibliográficas

- MAINIER, F.B. *et al.*, O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, Universidade Federal Fluminense, 2005.
- MENDIETA, L. F. F., Estudo da absorção de H₂S e CO₂ do gás combustível. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, 2011.
- XIAO, G. *et al.*, *Effect of sulfur deposition on rock permeability in sour gas reservoir*. 34^a Annual SPE International Conference and Exhibition held in Tinapa – Calabar, Nigéria, 2010.
- PERDOMO, J. J. *et al.*, *CO₂ and H₂S corrosion of API 5L-B and 5L-X52 grade steels*. Universidade Experimental Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica. Barquisimeto, Estado Lara, Venezuela, 2000.
- SAMIR, M. *et al.*, *Low H₂S concentration sampling using wireline formation tester and well testing: case studies*. North Africa Technical Conference & Exhibition held in Cairo, Egito, 2013.
- MILLER, C. O., *High pressure cycling with hydrogen sulfide laden gas*. Gas Technology Symposium, Shreveport, 1958.
- HAUSLER, R. H., *Methodology for charging autoclaves at high pressures and temperatures with acid gases*. Corro-Consulta, Pencross Lane, Texas, 1996.
- MCLEAN, T. L. *et al.*, *Chemical control of biogenic H₂S in producing formations*. SPE Production Operations Symposium, Oklahoma, 1987.
- GAO, M. *et al.*, *A study of pressure limits of double Q&T P110 in low H₂S environments*. Blade Energy Partners, Houston, 2008.
- ATSDR, Relatório de avaliação de risco à saúde e exposição a resíduos perigosos – Mecanismos de transportes. São Paulo, 1992.