

## ESTUDO COMPARATIVO DA PERFORMANCE ENTRE SEQUESTRANTES DE H<sub>2</sub>S.

Rosanne Graziele Vieira de Melo Santos; Mário Augusto de Lopes de Almeida.

*Carioca Oil & Gas Brazil*  
*rosanne@carioca-bh.com*

**Resumo:** o estudo trata sobre uma análise comparativa entre sequestrantes com objetivo de eleger o produto com melhor performance e a melhor relação custo x benefício. Para tanto, os testes foram realizados em laboratório com a premissa de reproduzir, o mais próximo possível, as condições de campo do cliente Banagas (Bahrain National Gas). As bases químicas usadas foram quelato de zinco, cloreto de cobre, triazina e quelato de ferro, respectivamente, nomeados como sequestrante A, B, C e D. Os sequestrantes obtiveram resultados similares, no entanto, alguns aspectos apontam para a viabilidade de selecionar o **sequestrante A** como a melhor tecnologia para o cenário da Banagas. Vale ressaltar que o **sequestrante D** poderia ser uma segunda alternativa para análise do cliente. Os testes de laboratório comprovaram a eficiência da tecnologia proposta e os autores sugerem a realização de teste de campo, sob as condições reais de operação da planta da Banagas, como forma de comprovar os resultados obtidos.

**Palavras-chave:** sequestrantes de H<sub>2</sub>S, petróleo e gás, quelato de zinco.

### Introdução

O H<sub>2</sub>S é um gás tóxico, incolor e de odor desagradável que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. Sua remoção é requerida devido a questões de segurança, meio-ambiente e integridade estrutural. (SOUZA, 2012)

A literatura mundial cita diversas tecnologias para remoção do H<sub>2</sub>S, a saber:

- Absorção e regeneração com os diversos tipos de aminas;
- Absorção e regeneração com soluções alcalinas;
- oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio;
- oxidação seletiva com catalisadores à base de vanádio e outros metais como cobre e zinco;
- absorção e regeneração em óxidos de ferro, manganês dentre outros.

[SILVA FILHO, 20--]

O termo sequestrante de H<sub>2</sub>S se refere a qualquer produto químico que possa reagir com uma ou mais espécies de sulfeto e possa convertê-lo em uma forma inerte. Eles devem reagir favoravelmente com o H<sub>2</sub>S para gerar produtos menos tóxicos (SOUZA, 2012) e assim garantir maior integridade dos dutos, dos vasos separadores, compressores e outros equipamentos. Além disso, a aplicação de sequestrante no sistema reduz o custo de manutenção com dutos, vasos, compressores e

demais equipamentos devido à corrosão por  $H_2S$  assim como otimiza os aspectos de segurança operacional e do colaborador- SMS.

[Quanto à] A geração do  $H_2S$  nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos com sulfeto. (PORTELA, 2011)

O objetivo principal do estudo foi apresentar uma solução técnica, mediante estudo comparativo entre sequestrantes, para a remoção de  $H_2S$  na corrente gasosa da planta da Banagas. Como consequência, será possível observar uma diminuição dos custos relacionados com o tratamento via DEA (dietanolamina), atual método de remoção do  $H_2S$  do cliente.

## Metodologia

### Materiais e Métodos

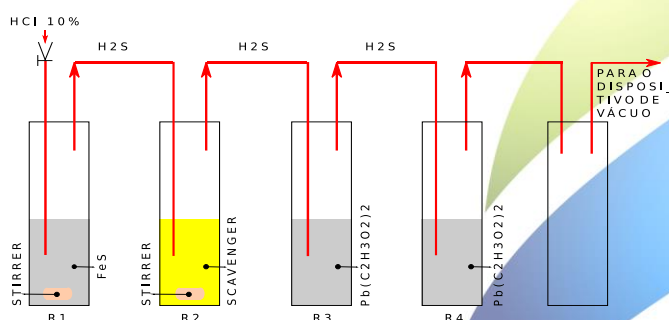
Os testes de laboratório foram baseados no método Fast, Feasible and Safe Method for Evaluation of  $H_2S$  Scavenger Performance in Acidizing Laboratory (Ali Beitsaeed, Esmail Bahrami, Mohammad Vaziri, Mehran Engineering and Well Services, Kish). Trata-se de um método gravimétrico no qual é possível avaliar a performance de sequestrantes líquidos em termos de capacidade de captura do  $H_2S$ .

**Materiais:** Sulfeto de ferro; HCl; Acetato de chumbo; Mangueiras; Conexões; Reatores; Trompa d'água; Bomba de circulação de água; Agitador magnético; Agitador mecânico; Funil de decantação; Balança analítica e Papel filtro.

**Sequestrantes:** foram selecionados quatro sequestrantes usados comercialmente no mercado de Oil & Gas e que apresentam excelente desempenho em seus ambientes de aplicação. Para efeitos de indicação comercial foi necessário realizar os testes com o teor de  $H_2S$  presente na planta da Banagas, ou seja, estimado em 1.000 ppmw.

**Simulador:** WebQC – usado para balancear as equações e simular cálculo estequiométrico.

**Condições Laboratoriais:** Pressão: 1 atm e Temperatura: 26 ° C.



**Esquema 1:** aparato laboratorial do teste de avaliação da performance de sequestrante líquido adaptado pela Carioca Oil & Gas Brazil.

Foram realizadas pequenas adaptações no procedimento de teste original para gerar o aparato laboratorial desenvolvido pela Carioca Oil & Gas Brazil como segue no esquema 1.

### **Descrição do Aparato Laboratorial- GPT**

**R1-** reação entre HCl e sulfeto de ferro com objetivo de gerar H<sub>2</sub>S;

**R2-** reator onde ocorrem as reações entre o sequestrante e o H<sub>2</sub>S;

**R3-** solução de acetato de chumbo que tem a função de capturar o resíduo de H<sub>2</sub>S que consegue escapar do R2. Ao final do teste, a solução de acetato de chumbo é filtrada e seu peso é aferido revelando qual massa de H<sub>2</sub>S ficou retida.

Os cálculos de eficiência são realizados em função do R3, podendo-se assim nomeá-lo **de reator quantificador**.

**R4-** reator salva-guarda na qual tem a função de impedir que algum resquício de H<sub>2</sub>S escape para ao meio ambiente.

Segue abaixo a reação do ácido clorídrico com sulfeto de ferro:



Mediante simulação foi possível identificar a quantidade necessária de HCl e FeS para gerar 0,3108 gramas de H<sub>2</sub>S, ou seja, 1.370 ppm. Levando-se em consideração que a pureza do FeS é de 80,18 %, temos: 1 grama de FeS disponibiliza 0,8018 gramas de FeS puro. Então, a reação com 0,6651 gramas de HCl resulta em 0,3108 gramas de H<sub>2</sub>S.

Sabendo-se quanto se formou de sulfeto de chumbo pode-se inferir a quantidade que passou para o R3. Sabendo-se o H<sub>2</sub>S subtrai do H<sub>2</sub>S gerado em R1. O restante foi capturado em R2.

Para se obter o resultado em termos de capacidade de sequestro do sequestrante, basta fazer a seguinte relação:

- Obtém-se a massa de H<sub>2</sub>S gerado em R1 e a massa de H<sub>2</sub>S capturado em R3, assim:

**R2= R1-R3 ∴ R2/R1 X 100 ∴ Eficiência do sequestrante líquido em termos de capacidade de captura do H<sub>2</sub>S.**

### **Etapa 1**

Os testes foram iniciados com o sequestrante D com teor de ativo de 8%. Foi possível chegar a algumas conclusões:

- Durante a agitação para preparar a solução foi gerada uma névoa na qual muito ativo do sequestrante se perdeu para o meio ambiente. Esse aspecto foi extremamente prejudicial, pois a ideia é que o sequestrante fique na massa líquida;
- Não chegou  $H_2S$  no R3 concluindo-se que com esse teor de ativo capturou-se todo o  $H_2S$ . É necessário que chegue algum teor de  $H_2S$  no R3 para que seja possível quantificar a eficiência do sequestrante em questão. Diante das dificuldades descritas acima, os demais sequestrantes não foram testados nessa etapa.

## Etapa 2

Nessa etapa, os testes foram realizados com um teor de ativo de 6%. Foram usados os sequestrantes D, B e C. O sequestrante A não foi testado nessa etapa, pois o time estava no aguardo do solvente que seria usado na formulação final do produto. Foi possível chegar à conclusão de que no R3 continuava sem chegar nenhum teor de  $H_2S$ , impossibilitando os cálculos de eficiência dos sequestrantes.

## Etapa 3

Diante dos resultados decorrentes dos testes anteriores, optou-se por realizar bateladas de testes com todos os sequestrantes com **teor de ativo a 2%, com 2 horas de duração**. Todos os testes foram realizados com **1.370 ppm de  $H_2S$** . A exceção foi para o sequestrante B para o qual foram gerados apenas 137 ppm de modo que o teste ficasse o mais próximo possível das condições de campo da Banagas. Sabe-se que antes do tratador de butano verifica-se um teor de 15 ppm de  $H_2S$ , porém, o aparato laboratorial em questão não proporcionou sensibilidade para teores tão baixos.

Os subprodutos<sup>1</sup> gerados serão enviados para laboratórios competentes de modo que se possam fazer análises comparativas com as reações estequiométricas. Assim, as duas mangueiras (entrada/saída) dos reatores foram dobradas de modo a evitar contato com a atmosfera e uma possível oxidação do material.

A análise dos resultados foi com base nos testes realizados na etapa 3, pois os sequestrantes A, B e C estavam nas mesmas condições.

## **Resultados e Discussão**

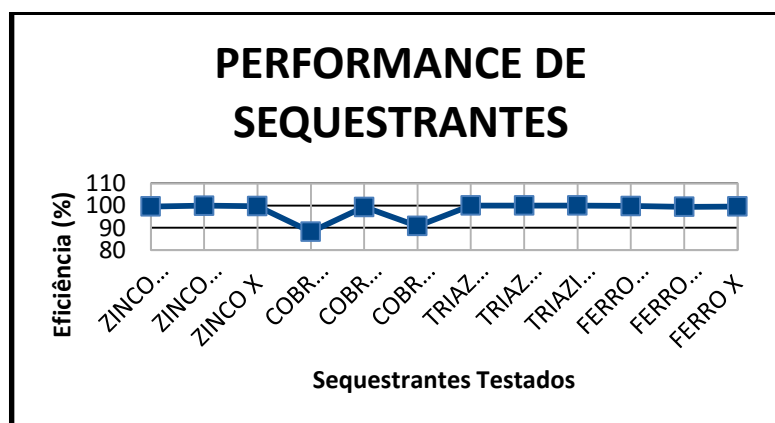
Os sequestrantes foram nomeados em função da sua base química.

<sup>1</sup> Como os subprodutos gerados terão que ser enviados para laboratório, não foi possível realizar testes em kitsatos. Todos os testes foram realizados em recipientes de plásticos que proporcionavam a circulação do gás e o traslado até o laboratório.

| SEQUESTRANTE DE H <sub>2</sub> S | BASE QUÍMICA |
|----------------------------------|--------------|
| A                                | ZINCO        |
| B                                | COBRE        |
| C                                | TRIAZINA     |
| D                                | FERRO        |

Assim, como se pode observar no gráfico abaixo, os sequestrantes tiveram resultados similares, no entanto, alguns aspectos apontam para a viabilidade de selecionar o **sequestrante A** como a melhor tecnologia para o cenário da Banagas:

- O sequestrante B foi desenvolvido especificamente para aplicação, em pequenas dosagens, antes do tratador de butano. O custo da matéria prima não compensaria usar esse sequestrante em larga escala;
- O sequestrante C, em seu processo de fabricação, utiliza matérias primas específicas do Brasil o que, à longo prazo, poderia torna-se um obstáculo a ser contornado pela Carioca Oil & Gas Brazil;
- O sequestrante D apresentou ótima eficiência, porém, o produto final apresenta-se na forma de uma mistura bifásica o que poderia acarretar em maiores custos operacionais por parte do cliente, pois seria necessário mantê-lo sob agitação antes da sua injeção nas linhas. Vale ressaltar que o sequestrante D poderia ser uma segunda alternativa para análise do cliente.



**Gráfico 1:** comparativo da performance dos sequestrantes líquidos.

**LEGENDA:**

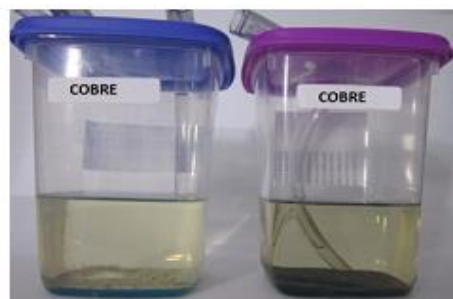
- ZINCO 13- teste realizado no dia 13/05/18;
- ZINCO 18- teste realizado no dia 18/05/18;
- ZINCO X- média das duplicatas dos testes com zinco;
- COBRE 14'- teste realizado no dia 14/05/18;
- COBRE 14''- teste realizado no dia 14/05/18;
- COBRE X- média das duplicatas dos testes com cobre;
- TRIAZ 10- teste realizado no dia 10/05/18;
- TRIAZ 19- teste realizado no dia 19/05/18;
- TRIAZINE X- média das duplicatas dos testes com triazina;
- FERRO 17- teste realizado no dia 17/05/18;



**FERRO 15-** teste realizado no dia 15/05/18;  
**FERRO X-** média das duplicatas dos testes com ferro.

É possível perceber que o sequestrante B apresentou uma média abaixo dos demais produtos. A explicação se deve ao fato de que a concentração de H<sub>2</sub>S gerada nos testes do sequestrante B foi 10 vezes menor que para os demais produtos. De acordo com as leis das reações químicas, quanto menor a concentração de H<sub>2</sub>S, menor a reatividade com o agente sequestrante em questão.

Abaixo, seguem a aparência dos sequestrantes após a realização dos testes.



### Sequestrante A

Assim como comentado acima, o **sequestrante A** é o indicado para aplicação nas instalações da Banagas. Portanto, abaixo, seguem os cálculos e simulações referentes aos testes do **sequestrante A**. Sabe-se que os testes foram realizados em duplicata, mas, para efeitos didáticos, selecionou-se apenas um teste para demonstrar a base de cálculo.



O peso de 0,012 gramas de PbS encontrados em R3, permite calcular que chegaram 0,0014 gramas de H<sub>2</sub>S no R3. Portanto, a diferença entre o peso do H<sub>2</sub>S gerado e o peso do H<sub>2</sub>S

encontrado em R3: 0,3108 gramas – 0,0014 gramas = 0,3094 gramas é o peso de H<sub>2</sub>S capturado em R2.

Reação do H<sub>2</sub>S com sequestrante à base de zinco- sequestrante A:



| Reação Estequiométrica |              |             | Reagente limitante |              |
|------------------------|--------------|-------------|--------------------|--------------|
| Composto               | Coefficiente | Massa molar | Mols               | Massa        |
| H <sub>2</sub> S       | 1            | 34,08088    | 0.009078404        | 0.3094       |
| XZn                    | 1            | 351,787     | 0.009078404        | 3.1936645356 |
| XH <sub>2</sub>        | 1            | 288,42288   | 0.009078404        | 2.6184194502 |
| ZnS                    | 1            | 97,445      | 0.009078404        | 0.8846450854 |

Unidade: massa molar - g/mol, weight - g.

### Simulação 1 ( WebQC)

Na simulação 1 acima, pode-se perceber que 0,3094 gramas de H<sub>2</sub>S requisitam 3,19366 gramas de XZn puro.

Foram adicionados 4,022 gramas de XZn industrial. Portanto, a pureza zinco é de 3,19366/4,022 = 0,7940, ou seja, 79,40 %. Portanto, 3,19366 gramas de XZn puro conseguem capturar 0,3094 gramas de H<sub>2</sub>S. Como foram gerados 0,3108 gramas de H<sub>2</sub>S, a percentagem de captura é de 0,3094/ 0,3108 = 0,9955, ou seja, **99,55 %**.

#### Nota:

Encontrou-se apenas uma pequena divergência:

Pureza do FeS determinada experimentalmente.....80,36 %

Pureza do FeS calculada pelo simulador.....80,18 %

#### Conclusões

Para consolidação dos dados obtidos em teste de laboratório sugere-se a realização de teste de campo com o **sequestrante A**, de modo que seja possível realizar ajustes necessários na composição do produto e na dosagem ideal.

Diante dos dados obtidos foi possível concluir que os testes realizados em escala de laboratório corroboraram com os dados de literatura e proporcionam à GPT segurança na indicação técnica baseada em sequestrante líquido à base de zinco para tratamento de H<sub>2</sub>S em correntes gasosas.

## Agradecimentos

O time da Carioca Oil & Gas Brazil agradece à Banagas e GPT pela colaboração no desenvolvimento desse trabalho.

## Referências

1. SOUZA, V.M. **Estudo de Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para Sistemas de Produção de Óleo e Gás**. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro. 2012.
2. PORTELA, N. A. **Estudo de sequestrantes de H<sub>2</sub>S em petróleo do Estado do Espírito Santo**. -UFES, Vitória. 2011.
3. SILVA FILHO, L. F. **Desenvolvimento de um sequestrante de gás sulfídrico para aplicação na indústria de petróleo**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia em Engenharia Química, NUPEG, Natal. [20--]

