Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Pré-qualificação de Sequestrantes de H_2S para Injeção em Poços de Petróleo

Alvaro A. O. Magalhães[1]; André L. C. Bonfim[2]

Abstract

Hydrogen sulfide (H_2S) is a contaminant in the oil and gas from several fields. It is naturally present in the reservoir or occurs after the beginning of the field production from small quantities to high concentrations. The reduction and removal of H_2S are often required due to occupational safety, environment impacts and integrity of the facilities. An alternative to reduce H_2S concentration in oil and gas production systems would be the injection of H_2S scavenger to the process. This work suggests testing devices, methods and criteria for evaluating the performance of scavengers in multiphase flow lines. It also proposes conditions in order to define a protocol for pre-selection of scavengers, considering as main parameters: efficiency, kinetics and compatibility with the process and materials used for oil and gas production. The proposed protocol is based on field data and laboratory tests considering the interaction between fluid flow regimes, type of oil, brine composition, pH, time of contact, temperature, BSW and the performance of water and oil soluble products applied in multiphase sour oil lines.

Resumo

O Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) é um contaminante presente nos fluidos produzidos em campos de petróleo e gás, podendo estar presente naturalmente no reservatório ou ocorrer após início da produção do campo desde pequenas quantidades até altas concentrações. A redução e remoção de H_2S são freqüentemente requeridas devido a aspectos de segurança ocupacional, impactos ao meio-ambiente e integridade das instalações devido à ocorrência de Corrosão sob Tensão em alguns materiais susceptíveis a este fenômeno corrosivo. Para este fim, uma alternativa é a injeção de sequestrantes de H_2S no sistema produtivo. Este trabalho sugere aparatos de testes, metodologias e critérios de avaliação do desempenho de sequestrantes para sistemas com escoamento multifásico, dando subsídio a definição de um protocolo destinado à pré-qualificação de sequestrantes, considerando como parâmetros: eficiência, cinética e compatibilidade com o processo e materiais utilizados na produção de petróleo. Esta proposta de protocolo se baseia em dados de campo e em testes de laboratório considerando a interação entre regimes de escoamento dos fluidos, tipo de óleo, composição da salmoura, pH, tempo de contato, temperatura e BSW, no desempenho de sequestrantes solúveis em água ou óleo aplicados em linhas multifásicas de óleo ácido.

Palavras-chave: Sequestrante de H_2S, Corrosão, Petróleo**.**

[1] D.Sc., Engenheiro de Petróleo – PETROBRAS – CENPES/Tecnologia de Materiais, Equipamentos e Corrosão
[2] Químico Industrial - PETROBRAS – CENPES/Tecnologia de Materiais, Equipamentos e Corrosão

Introdução

H_2S é um contaminante comumente presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. A origem do H_2S pode ser tanto geológica devido à decomposição térmica de compostos de enxofre presentes nas rochas do reservatório, como também tem sido geralmente muito associada às operações de recuperação secundária de injeção de água. Nestas operações de recuperação secundária, que envolvem a injeção de água do mar, suspeita-se da possibilidade dos poços produzirem o H_2S por atividade microbiológica, mais precisamente por bactérias redutoras de sulfato. Tal fenômeno denominado "souring" ou acidificação biogênica de reservatório tem sido muito comum nos campos da Petrobras. A corrosividade da água produzida é fortemente alterada com a o processo de "souring" ou acidificação do reservatório pela formação de H_2S. Embora o gás CO_2, também presente na produção de óleo, possa provocar corrosão uniforme ou localizada muito severa aos aços, a corrosão localizada pelo H_2S pode ser ainda mais severa e pode causar Corrosão sob Tensão por Sulfetos (CSTS), Fragilização pelo Hidrogênio e Trincamento Induzido pelo Hidrogênio. Assim, o aumento do teor de H_2S nos fluidos produzidos não necessariamente causa um aumento na taxa de corrosão uniforme ou localizada, mas sim pode induzir a falha súbita de equipamentos em matérias susceptíveis a tais fenômenos de corrosão sob tensão e fragilização pelo H_2S.

Com a finalidade de evitar a ocorrência de danos catastróficos em instalações de petróleo e produção de gás, as companhias de petróleo vêm utilizando vários métodos de remoção de H_2S presente em correntes monofásicas ou multifásicas, sendo a injeção de produtos químicos sequestrantes de H_2S, em pontos apropriados no sistema, uma das atuais alternativas para mitigar os efeitos do H_2S [1]. Na existência de linhas de produção offshore projetadas ou instaladas com materiais não apropriados para o serviço com H_2S, a única forma de redução do H_2S é através da injeção destes sequestrantes diretamente no poço. Para isso é realizada a injeção através do sistema de elevação denominado "gás-lift" ou de linha umbilical.

Os efeitos da injeção de sequestrantes de H_2S e o desempenho dos mesmos em função de vários parâmetros operacionais como o tipo de petróleo bruto, BSW, temperatura, tempo de contato e padrão de fluxo não estão completamente esclarecido. Tal situação sinalizou que o conhecimento que a Petrobras e a indústria tinham sobre o tratamento com sequestrantes em meio multifásico era embrionário e que, portanto um aprofundamento neste tema era necessário. Apesar de existir um amplo conhecimento com relação à utilização de sequestrantes líquidos injetados diretamente em linhas e dutos de transporte, ou mesmo na área de produção nas instalações de processamento de gás, raríssimas referências são encontradas na indústria com relação à aplicação deste tratamento em fluxo multifásico, em ambiente de poço. Condições de contorno diversas e muito mais complexas e dinâmicas ocorrem no sistema de produção multifásico, tornando o tratamento nestas condições muito mais difícil, como por exemplo: variações de pressão, temperatura, hold-up, velocidade das fases (água, óleo e gás) produzidas, pH da água produzida e a emulsão dos líquidos. Além disso, a aplicação de sequestrantes em locais onde ocorrem temperaturas superiores a 100 ºC requer, além de desempenho satisfatório, que o produto não sofra degradação térmica o que poderia causar problemas operacionais. Em função disto se faz necessário que a avaliação reflita os efeitos dessas variáveis sobre o desempenho do sequestrante.

Fruto desta situação foi desenvolvido um projeto de pesquisa onde fosse estabelecido um protocolo de testes, que permitisse a Petrobras avaliar, em laboratório, a eficiência dos sequestrantes e a compatibilidade dos mesmos com o meio e com os materiais em contato de forma a filtrar os piores candidatos, antes de partir para uma dispendiosa e diuturna avaliação de campo.

Dentro do projeto alguns equipamentos de análise laboratorial foram projetados e construídos. Tais equipamentos em conjunto com protocolos experimentais tornaram viável avaliar o desempenho de sequestrantes de H_2S em condições simuladas de escoamento multifásico, facilitando a seleção de produtos comerciais para serem injetado nas linhas de óleo através do sistema de gás-lift ou de linhas umbilicais até o fundo poço [2]. Os protocolos desenvolvidos visam sempre que os produtos apresentem boa eficiência em dosagens viáveis economicamente de maneira a minimizar os custos e incertezas associadas aos testes de campo e à própria produção. Uma conquista também importante do projeto foi a possibilidade de obter uma melhor compreensão do impacto de alguns parâmetros operacionais na eficiência do seqüestro de H_2S em fluidos de produção foi também fruto deste projeto.

Este trabalho visa principalmente apresentar apenas uma etapa do referido projeto a qual se refere a um protocolo destinado à pré-qualificação de sequestrantes. São apresentados o aparato de teste, a metodologia empregada, os critérios de avaliação de desempenho (capacidade de sequestro, cinética e compatibilidade com o meio) e resultados de testes com alguns sequestrantes específicos para aplicação em poços e linhas de produção com escoamento multifásico.

Experimental

A metodologia concebida possibilita avaliar o desempenho de sequestrantes de H_2S em diferentes condições onde parâmetros como teor de água, temperatura, pressão, concentração de H_2S e concentração de sequestrantes podem ser controlados. Conseqüentemente diferentes produtos podem ser avaliados nas mesmas condições experimentais permitindo classificá-los em acordo com o desempenho apresentado. Foi idealizado um sistema capaz de realizar experimentos com gases e líquidos corrosivos em ampla faixa de temperaturas, desde temperatura ambiente até 200ºC.

O sistema, esquematizado e ilustrado nas Figuras 1 e 2 respectivamente, consiste de uma autoclave em Hasteloy® onde se pode utilizar misturas multifásicas (gás, óleo e água) a pressões da ordem de até 1500 psia, sob agitação constante. A instrumentação utilizada no aparato consiste de medidores de vazão volumétrico para gases, medidor de temperatura e manômetros. A concentração de H_2S medida durante todo tempo de teste é realizada através de um microcromatógrafo Varian® modelo CP4900.

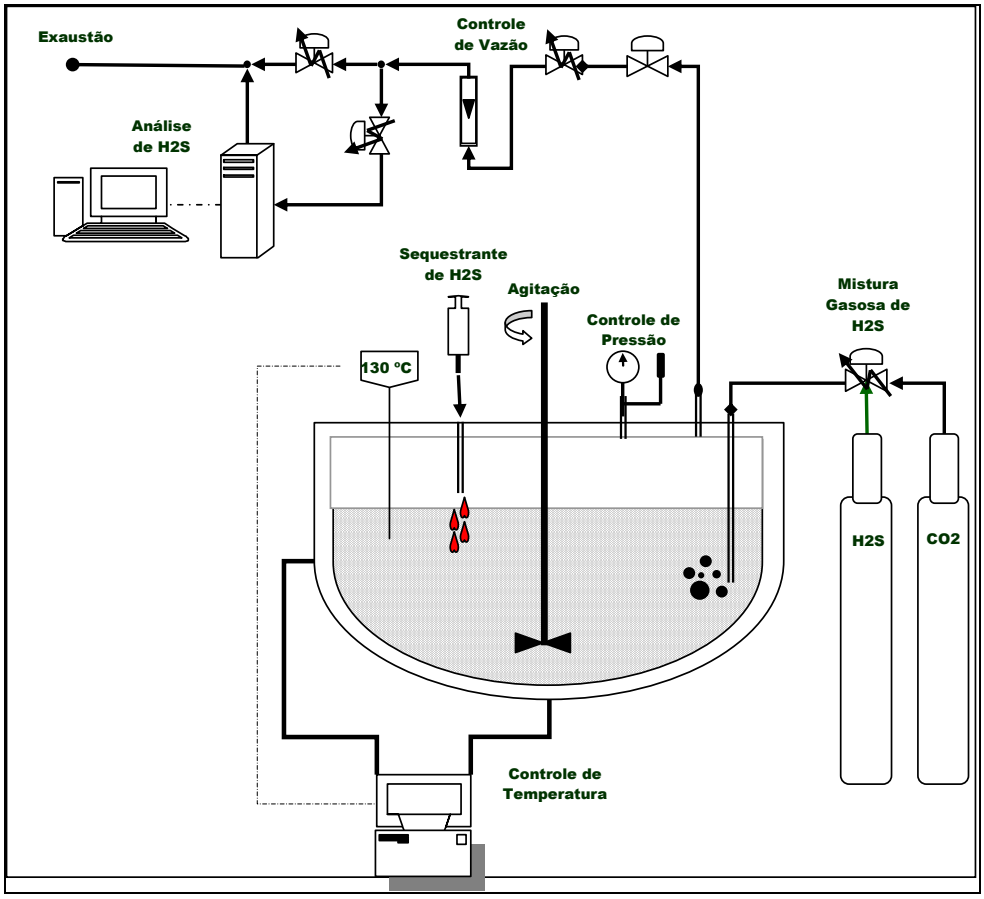

Figura 1 – Desenho esquemático do sistema de Teste de Sequestro de H_2S a alta temperatura

Figura 2 – Foto ilustrativa do aparato de teste para avaliação de Sequestrantes a alta temperatura

A massa de H_2S, calculada a partir da variação da concentração com o tempo, que cada produto testado é capaz de reduzir a partir da corrente gasosa original indica a capacidade de sequestro e a eficiência relativa entre os produtos em massa de H_2S sequestrado por volume de sequestrante utilizado, (kg de H_2S/ L de Sequestrante).

O sistema sugerido foi utilizado na verificação da capacidade de sequestro (kg de H_2S consumido/ Litro de sequestrante injetado) de 4 tipos de sequestrantes de H_2S comerciais destinados à aplicação em um poço com produção de óleo leve (28 API) e água produzida de alta salinidade e potencial de incrustação. Estes produtos foram avaliados à temperatura de 130 ºC em três condições de BSW 0%, 50% e 100%. O fluido é mantido sob a agitação mecânica. O procedimento experimental, as condições experimentais, os tipos de produtos testados e os critérios de seleção são descritos a seguir.

II - Procedimento experimental:

1) Submeter o sistema de teste (Figura 1) a um fluxo constante de mistura gasosa (H_2S-CO_2) com 3,2% molar de H_2S à pressão de 150 psi (1034 kPa) e temperatura de 130ºC;
2) Medir continuamente a concentração de H_2S no gás purgado por Cromatografia Gasosa até que atinja um estado estacionário, ou seja, o meio reacional esteja saturado com H_2S;
3) Após saturação do meio reacional, é adicionada alíquota do produto a ser avaliado na concentração de 500 ou 1000 ppm e a concentração de H_2S deve ser continuamente medida até que se atinja o valor do estado estacionário inicial;
4) A massa de H_2S, calculada a partir da variação da concentração com o tempo, que cada produto testado é capaz de reduzir (sequestrar) a partir da corrente gasosa original indica a capacidade de sequestro e a eficiência relativa entre os produtos.

III – Condições Experimentais:

- Pressão de teste = 150 psia (1034 kPa)
- Temperatura = 130 ºC
- BSW (teor de água) = 100%, 50% e 0%
- Salinidade da água produzida sintetizada= 280 mg/L em NaCl
- Tipo de óleo = óleo cru leve de 28 API (amostra obtida de poço do Pré-sal)
- Concentração de H_2S no gás injetado = 3,2 % mol/mol (Balanço em CO_2)
- Dosagem de Sequestrante = 500 uL/L e 1000 uL/L (ppm)

IV - Produtos testados:

- Produto A1 – produto solúvel em água com 100% de matéria ativa à base de Formaldeído
- Produto A2 – produto A1 com teor de matéria ativa de 80% e 20% de uma mistura Etanol e Glicol.
- Produto B1 – produto solúvel em óleo à base de amina com solvente Nafta leve;
- Produto B2 – produto solúvel em óleo à base de amina com solvente Nafta Pesada;

V - Critérios de Seleção:

A sistematização de critérios que levam em consideração o desempenho baseado na cinética de reação e na capacidade de sequestro está descrita a seguir e ilustrada na Figura 3:

a) Volume de Sequestrante para consumir 1 kg de H_2S (L Seq./kg H_2S) integrando-se a curva de concentração de H_2S vs. tempo transiente. A razão L Seq./kg H_2S deve ser menor que 25 para 1000 ppm de produto;
b) O tempo para alcançar a concentração de H_2S mínima (tmin [H_2S]). tmin [H_2S] deve estar em torno ou abaixo de 10 minutos para 1000 ppm de produto injetado;
c) Volume de Sequestrante para consumir 1 kg de H_2S até o ponto de concentração mínima L Seq/kg H_2S @ tmin [H_2S]) integrando-se a curva de concentração de H_2S vs. tempo transiente até tmin. A razão L SC/kg H_2S deve ser menor que 50 para 1000 ppm de produto injetado;
d) Comparação relativa ao sequestrantes de boa performance de sequestro no campo

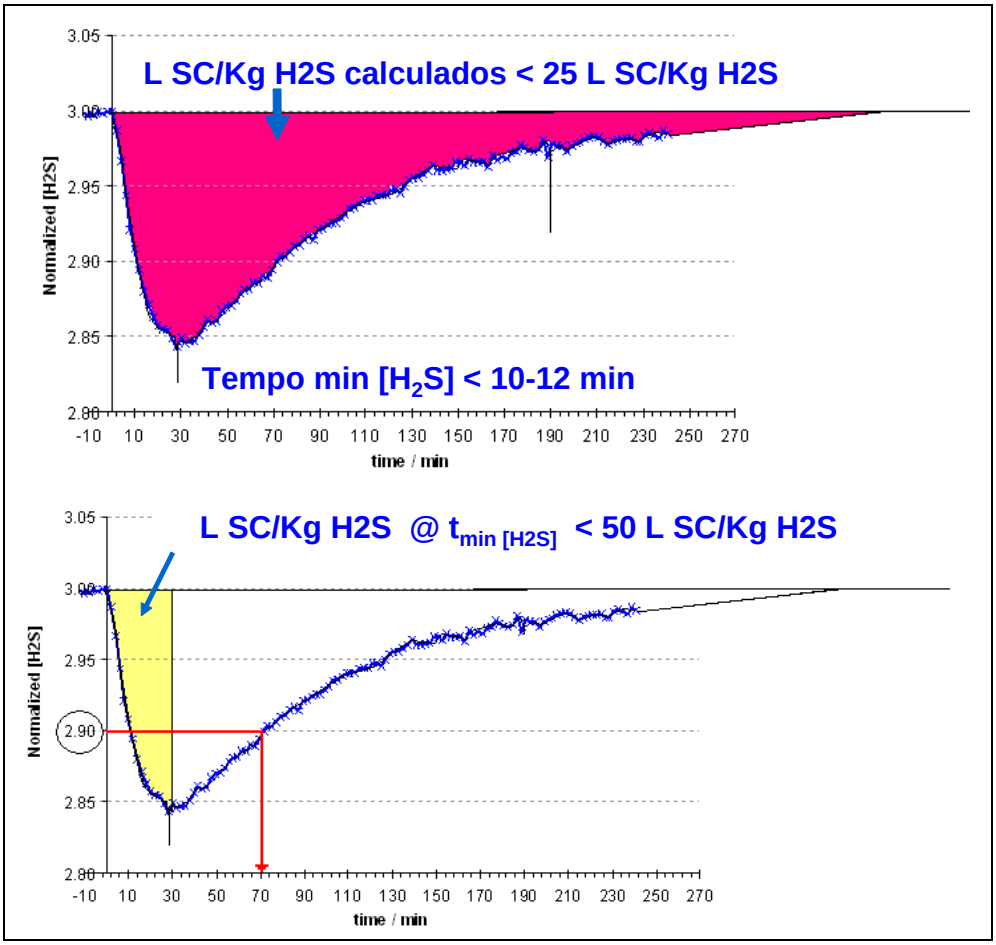

Figura 3 – Gráfico representativo dos parâmetros selecionados como critérios de seleção do sequestrante de H_2S

Resultados e Discussão

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de absorção de H_2S dos produtos A1, A2, B1 e B2. Os produtos B1 e B2 são idênticos quanto ao desempenho conforme pode ser vistos nestas curvas de absorção. Os produtos A1 e A2, nos testes de sequestro em laboratório, apresentam também um bom desempenho quanto à capacidade de absorção com injeção de 1000 ppm dos produtos, sendo o desempenho bem superior aos 2 produtos anteriores conforme pode ser também observado na Tabela 1 e Figura 5 referentes à capacidade de sequestro ao longo de 60 minutos de reação obtidos das curvas de absorção da Figura 4.

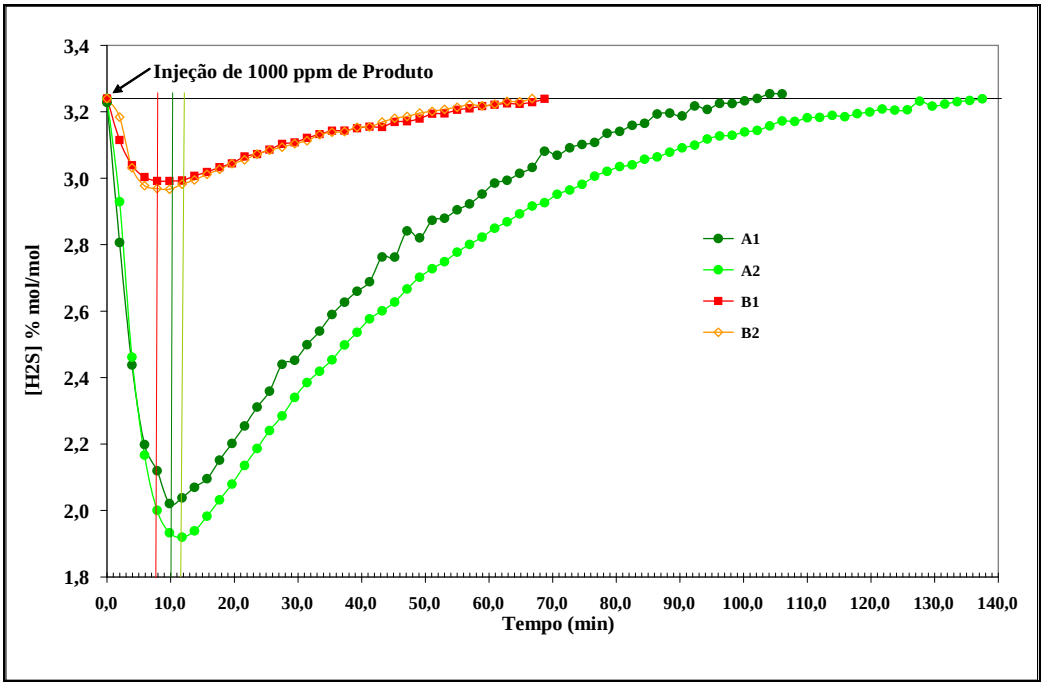

Figura 4 - Perfil de absorção de H_2S de 1000 uL/L (ppm) de Sequestrante em meio com BSW = 0%.

Tabela 1 – Resultados de Capacidade de Sequestro com 1000 uL/L (ppm) ao longo de 60 minutos de reação – BSW = 0%.

	130 °C 1000 ppm	Vol (L) H_2S	m (g) H_2S	Vol Seq / m H_2S L / kg	m H_2S/ Vol Seq kg / L
BSW 0%	**A1**	0,2415	0,383	**1,826**	0,5476
	A2	0,2832	0,450	**1,557**	0,6421
	B1	0,0445	0,071	**9,912**	0,1009
	B2	0,0444	0,070	**9,934**	0,1007

Na Tabela 2 e Figura 6 são apresentados os valores de capacidade de sequestro com 1000 uL/L (ppm) até atingir o tempo para alcançar a concentração de H_2S mínima (tmin [H_2S]) obtidos das curvas de absorção da Figura 4. Por esses valores podemos verificar que os produtos B1 e B2 têm desempenho bem superior de sequestro de H_2S nos primeiros minutos de contato com fluído que os produtos A1 e A2.

Comparativamente pode-se concluir que os produtos B1 e B2 tem o melhor desempenho dentre todos testados na mesma dosagem de 1000 ppm. Este desempenho chega a ser 5 a 6 vezes melhor do que os produtos C tanto em capacidade de absorver o H_2S (Figuras 5 e 6) como na velocidade de reação, ou seja cinética de sequestro, observada nos primeiros 10 minutos após injeção do produto no meio de teste (Figura 4).

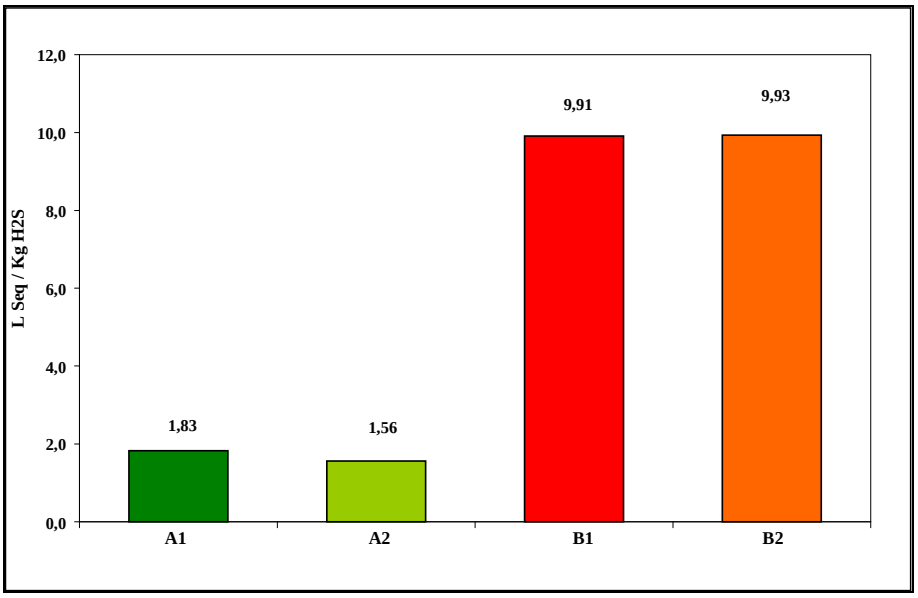

Figura 5 – Resultados de Capacidade de Sequestro com 1000 uL/L (ppm) ao longo de 60 minutos de reação – BSW = 0%.

Tabela 2 – Resultados de Capacidade de Sequestro com 1000 uL/L (ppm) até atingir o tempo para alcançar a concentração de H_2S mínima (tmin [H_2S]) – BSW = 0%.

	130 oC 1000 ppm	Vol (L) H_2S	m (g) H_2S	Vol Seq / m H_2S L / kg	m H_2S/ Vol Seq kg / L
BSW 0%	**A1**	0,0438	0,070	10,061	0,0994
	A2	0,0599	0,095	7,366	0,1358
	B1	0,0104	0,016	42,507	0,0235
	B2	0,0104	0,016	42,515	0,0235

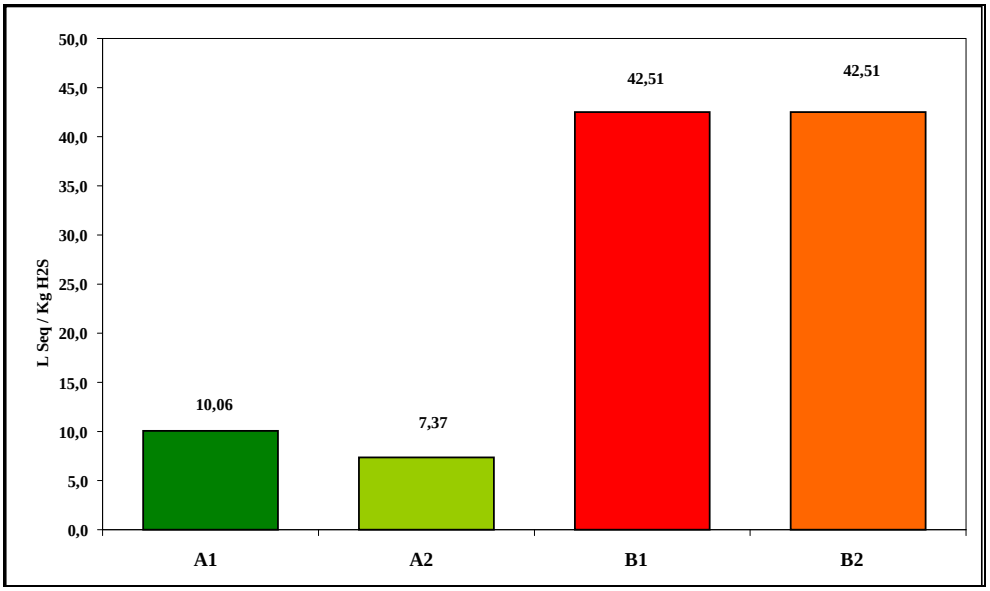

Figura 6 – Resultados de Capacidade de Sequestro com 1000 uL/L (ppm) até atingir o tempo para alcançar a concentração de H_2S mínima (tmin [H_2S])- BSW = 0%.

Na Figura 7 estão apresentadas as curvas de absorção de H_2S do produtos A1 e A2 em diferentes condições de teste, sendo variado o BSW (0, 50 e 100%), dosagem do produto (500 e 1000 ppm). As capacidades de sequestro obtidas das curvas da Figura 7 estão apresentadas na Figura 8. Pelas curvas de absorção e valores de capacidade de sequestro de H_2S pode-se verificar que nos diferentes BSW os produtos A1 e A2 têm desempenho bem satisfatório, mesmo em condição de emulsão, no caso de 50% de BSW. Com uma dosagem de 500 ppm, verifica-se que o produto A1 tem uma pior performance que quando adicionado na concentração de 1000 ppm, entretanto ao comparar as curvas de absorção de H_2S e os valores de capacidade de sequestro dos produtos da B1 e B2 a 1000 ppm (Figuras 4 a 6) o produto A1 tem ainda um desempenho bem superior.

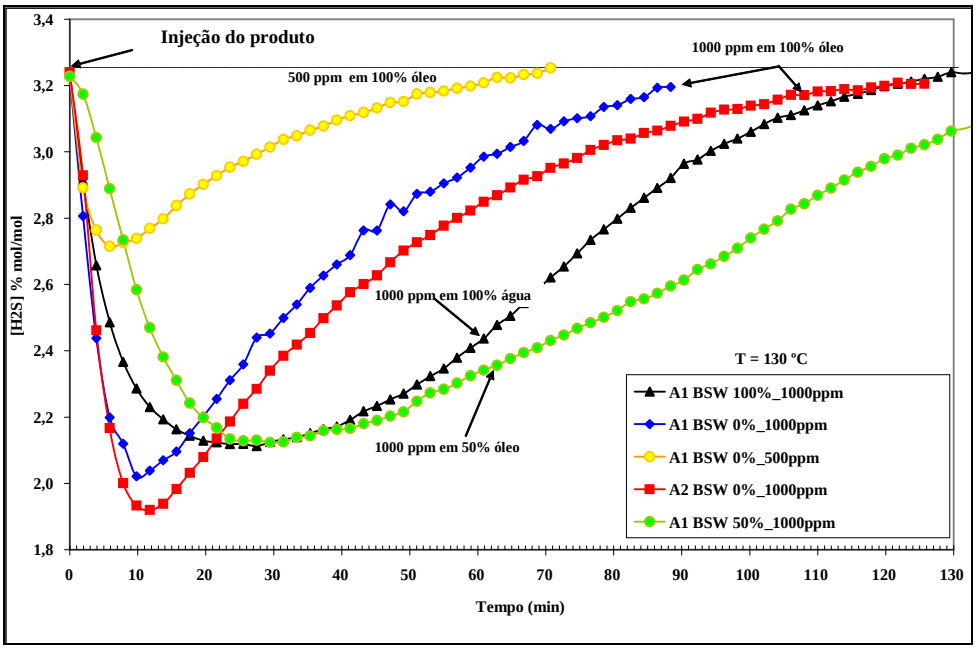

Figura 7 - Perfil de absorção de H_2S do Sequestrante A1 e A2 em diferentes condições de BSW e concentração de produto

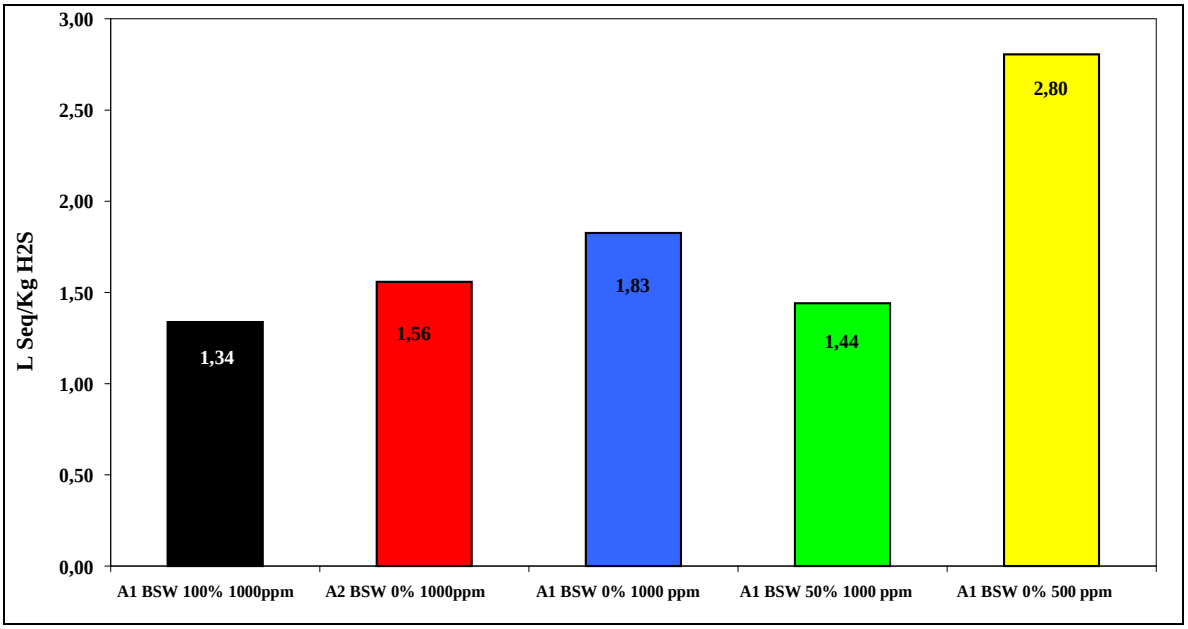

Figura 8 – Resultados de Capacidade de Sequestro ao longo de 60 minutos de reação dos Sequestrantes A1 e A2 em diferentes condições de BSW e concentração de produto.

Conclusões

O sistema permite comparar o desempenho relativo entre os diferentes sequestrantes, as diferentes dosagens do mesmo tipo de sequestrante e os diferentes meios, além de proporcionar informações quanto à velocidade de reação de sequestro e à capacidade de seqüestrar dos diferentes produtos e condições. Com base nos resultados dos testes de sequestro, conclui-se que os sequestrantes comerciais A1 e A2 (solúveis em água), têm um ótimo desempenho no que se refere à cinética e à capacidade de sequestro superando o desempenho de sequestro em laboratório dos produtos B1 e B2 (solúveis em óleo). Com base nos critérios empregados para aplicação, os produtos B1 e B2, apesar de inferiores, também deverão ter desempenho satisfatório nos poços de petróleo para os quais foram pré-qualificados, mas a dosagem em campo deve ser bem maior do que a dos produtos A1 e A2 para alcance da mesma eficiência.

Referências bibliográficas

1) KELLAND, M. A., **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. Boca Raton, Fl: CRC Press, 2009, p. 363

2) MENDEZ, C.; MAGALHÃES, A. A. O.; FERREIRA, P. A.; BASTOS, E. C.; YOULL, P. **H2S Scavengers Injection: A Novel Evaluation Protocol to Enhance the Integrity of Production Lines.** Offshore Technology Conference 2009 (OTC 2009) Houston/TX – EUA. Paper OTC 20168