
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Validação de simuladores termodinâmicos para definição do meio corrosivo na produção de petróleo

Bruno Diehl Neto^a, Ilson Palmieri Baptista^b, Flávio V. V. de Sousa^c, Luciana I. L. Lima^d

Abstract

Thermodynamic models are fundamental for estimating corrosive severity in situ conditions in oil production, where direct measurements are not available, and to design corrosion tests in a representative environment. The "Aqueous" and "MSE" models of OLI[®] Studio v.9.5.2 software have often been used for this purpose. However, they present considerably different results, for the same input conditions, in some fundamental parameters to characterize the corrosive severity of the medium, such as the pH and H₂S concentration in the aqueous phase ([H₂S]_{aq}). The objective of this study was to validate OLI[®] Studio v.9.5.2 "Aqueous" and "MSE" models to estimate pH and [H₂S]_{aq} under low and high pressure conditions, defining when each model is more suitable or conservative. Simulations were performed under different conditions of pH and [H₂S]_{aq} by means of the aforementioned thermodynamic models and compared with laboratory measurements under the same simulated conditions. It was observed that Aqueous model usually underestimates pH and [H₂S]_{aq} whereas MSE model overestimates such parameters. Therefore, these errors should be conservatively considered when estimating the corrosive severity of the medium in the production of petroleum or in the design of corrosion tests.

Keywords: Thermodynamics, sour service, Sulfide Stress Cracking.

Resumo

Modelos termodinâmicos são fundamentais para estimar a severidade corrosiva nas condições in situ na produção de petróleo, onde não se tem acesso a medições diretas, e para projetar ensaios de corrosão em ambiente representativo ao campo. Assim, pode-se realizar a seleção dos materiais compatíveis ao meio, ou testar em laboratório a compatibilidade dos materiais a variados meios. Os modelos "Aquoso" e "MSE" do *software* OLI[®] Studio v.9.5.2 tem sido frequentemente utilizado para este fim. Entretanto, apresentam resultados consideravelmente diferentes, para as mesmas condições de entrada, em alguns parâmetros fundamentais para caracterizar a severidade corrosiva do meio, tais quais o pH e a concentração de H₂S na fase aquosa ([H₂S]_{aq}). O objetivo deste estudo foi de validar os modelos "Aquoso" e "MSE" do OLI[®] Studio v.9.5.2 para estimar o pH e [H₂S]_{aq} em condições de baixa e elevada pressão, definindo em qual condição cada modelo é mais adequado para que a seleção das metalurgias e o projeto dos ensaios de corrosão em laboratório sejam conservadores. Foram realizadas

^a Mestre, Engenheiro de Materiais – Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS)

^b Mestre, Engenheiro Metalúrgico – Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS)

^c Mestre, Químico Industrial – Laboratório de Ensaios Não Destrutivos Corrosão e Soldagem (LNDC)

^d Doutora, Engenheira Industrial Mecânica – Vallourec Competence Center Rio

simulações, em diversas condições, do pH e da $[H_2S]_{aq}$ por meio dos modelos termodinâmicos supracitados e comparadas com medições em laboratório nas mesmas condições simuladas. Observou-se que o modelo Aquoso normalmente subestima o pH e a $[H_2S]_{aq}$, ao passo que o "MSE" superestima tais parâmetros. Deve-se, portanto, considerar de maneira conservadora esses erros ao estimar a severidade corrosiva do meio na produção de petróleo ou no projeto de ensaios de corrosão.

Palavras-chave: Validação de modelo termodinâmico, Serviço ácido, Corrosão sob tensão por sulfetos.

Introdução

A seleção da metalurgia utilizada em equipamentos ou dutos na indústria do petróleo deve ser realizada levando em conta os seguintes aspectos: i) custo; ii) propriedades; iii) disponibilidade no mercado ou dentro da empresa; iv) prazo de entrega dos fornecedores; v) conteúdo local (a respeito de legislações que exigem um conteúdo mínimo de fabricação nacional dos equipamentos) e; vi) a degradação das propriedades (corrosão).

A corrosão interna dos equipamentos e metalurgia é uma ciência muito estudada na indústria de Exploração e Produção (E&P), pois o petróleo produzido, que não tem natureza corrosiva, é normalmente contaminado por espécies corrosivas, tais quais: água, sais, ácidos orgânicos e gases ácidos (H_2S e CO_2).

Para estimar a possibilidade de degradação ou uma taxa de corrosão das metalurgias deve-se identificar a severidade corrosiva do meio na condição *in situ*. Assim, observa-se as alternativas das metalurgias que são compatíveis ao meio esperado em campo, por meio de normas e/ou experiência da empresa operadora, e/ou realiza-se ensaios de corrosão em laboratório para identificar o desempenho dos diferentes materiais àquele meio.

Alguns parâmetros, considerados chave na definição da severidade corrosiva do meio, necessitam ser estimados com o auxílio de modelos termodinâmicos, pois sua medição *in situ* é normalmente dispendiosa, ou até mesmo impraticável. Neste sentido, o pH e a $[H_2S]_{aq}$ são parâmetros frequentemente estimados desta maneira.

A norma que guia a seleção de materiais em meios aquosos com H_2S NACE MR0175/ISO 15156 (1), por exemplo, indica que o pH, a pressão parcial do H_2S ou sua $[H_2S]_{aq}$ equivalente são parâmetros que influenciam no comportamento das metalurgias em ambientes com H_2S .

Os modelos "Aqueous" e "MSE" do *software* OLI Studio v.9.5.2 tem sido frequentemente utilizados para estimativa destes parâmetros. Entretanto, apresentam resultados consideravelmente diferentes, para as mesmas condições de entrada.

O objetivo deste estudo foi de validar os modelos Aquoso e MSE do OLI® Studio v.9.5.2 para estimar o pH e a $[H_2S]_{aq}$ em condições de baixa e elevada pressão, comparando com resultados de medições em laboratório. Assim, é possível estimar em qual condição cada modelo é mais adequado para que a seleção das metalurgias e o projeto dos ensaios de corrosão em laboratório sejam conservadores.

Metodologia

Os ensaios em laboratório foram realizados em uma autoclave com revestimento interno de Liga de níquel 625 com capacidade para 3 litros de volume interno total, mas com ocupação de 2,1 litros de volume útil, devido ao espaço ocupado pelos componentes internos para a realização dos ensaios de Corrosão Sob Tensão (CST). Os resultados e discussões referentes a estes ensaios fazem parte do escopo de outra publicação (2). Os componentes internos metálicos eram de material polimérico PEEK e liga de níquel revestidos com fita isolante líquida. O corpo de prova utilizado para o ensaio de CST foi um aço inoxidável Supermartensítico (13Cr-5Ni-2Mo). Este material não apresenta corrosão eletroquímica significativa nos meios utilizados. Assim, não se espera um consumo do H₂S durante os ensaios, com duração de aproximadamente dois dias.

Foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho uma solução baseada na Solução C da norma NACE TM0177 (3), com 0,4 g/L de acetato de sódio (CH₃COONa), 200 g/L de cloreto de sódio (NaCl) e teor de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) ou ácido clorídrico (HCl) na concentração necessária para obter o pH alvo do teste. A solução foi preparada com reagentes de grau Analítico P.A e água destilada Tipo IV (Norma ASTM D1193 (4)). A Tabela 1 apresenta as condições de teste. Os ensaios foram realizados na temperatura de 25°C e 50°C. Enfatiza-se que os ensaios eram projetados por meio do modelo Aquoso do OLI[®] Studio v.9.5.2 utilizando valores diferentes para o pH alvo.

Os gases utilizados neste trabalho foram de grau analítico e certificados. Os gases foram: Nitrogênio (N₂) 5.0 com 99,999% molar de pureza e mistura de gás carbônico (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) com incerteza de medição de 0,47 a 0,91%.

A solução foi desaerada utilizando o gás CO₂ ou o N₂, e saturada com borbulhamento contínuo em pressão atmosférica com diferentes misturas de CO₂/H₂S na vazão de 100 mL/min pelo período mínimo de 4 horas. Conforme experiência do laboratório, esse tempo e vazão são suficientes para garantir completa saturação da solução com os gases ácidos. Após a etapa de saturação e ao final do ensaio, uma alíquota de 50 ml da solução era retirada para medição do pH e da [H₂S]_{aq} em condições de pressão atmosférica. Parte desta alíquota era injetada diretamente em uma solução de NaOH para aprisionamento do H₂S, e medição da concentração total de sulfeto por meio da técnica de titulação potenciométrica com nitrato de prata (AgNO₃).

Em alguns ensaios a solução era pressurizada com gás N₂ em variados valores de pressão, conforme apresentado na Tabela 2, possibilitando a validação dos modelos termodinâmicos em elevada pressão total. Ao final deste procedimento, uma nova alíquota de 50 ml solução foi retirada para medição do pH e da [H₂S]_{aq}.

Resultados

Na Tabela 3 e na Tabela 4 são apresentados os resultados estimados pelos modelos Aquoso e MSE do *software* OLI Studio v.9.5.2 e medidos para o pH e [H₂S]_{aq}, respectivamente. Algumas condições foram testadas e medidas em duplicata ou triplicata.

Na Figura 1 e na Figura 2 é apresentada uma comparação esquemática dos valores de pH estimados pelos modelos Aquoso e MSE do *software* OLI® Studio v.9.5.2 com os valores medidos logo após a saturação da solução com as misturas de gás CO₂/H₂S e após a pressurização com N₂ (quando aplicável), respectivamente.

Estima-se que as medidas de pH das alíquotas retiradas após a pressurização com N₂ não sejam representativas da condição pressurizada de teste, pois o gás solubilizado na solução em elevada pressão é imediatamente liberado para a atmosfera quando disposto em um recipiente para medição do pH. Entretanto, os resultados obtidos parecem ser coerentes. A parte da alíquota utilizada para medição da [H₂S]_{aq} foi injetada diretamente em uma solução de NaOH, para captura os cátions de H⁺ do H₂S, de forma que o sulfeto solubilizado fique na forma aniônica (S²⁻).

Na Figura 3 e Figura 4 é apresentada uma comparação esquemática dos valores de [H₂S]_{aq} estimados pelos modelos Aquoso e MSE do *software* OLI® Studio v.9.5.2 com os valores medidos após a saturação da solução pelos gases ácidos e após a pressurização com N₂, respectivamente.

Discussão

Observa-se que os valores de pH estimados pelo modelo Aquoso em pressão atmosférica apresentaram maior acurácia e subestimou os valores de pH obtidos pela medição em laboratório. A média do erro de dimensionamento foi de 0,14 e erro máximo de 0,28 unidades de pH. Com relação aos valores obtidos pelo modelo MSE estes foram sempre superestimados, com erro médio em 0,36, e no máximo em 0,72 unidades de pH.

Diante dos resultados obtidos, sugere-se projetar os ensaios de corrosão, quando realizados em pressão atmosférica e em ambientes saturados com CO₂ e H₂S, utilizando o modelo Aquoso, por este ter apresentado um conservadorismo ao calcular o valor de pH.

Uma outra alternativa sugerida é a medição do pH da solução, visto que o ensaio é realizado a pressão atmosférica. Entretanto, a maioria dos pHmetros comerciais são danificados pelo H₂S, tendo sua vida útil reduzida. Para contornar esse problema, a medição do pH pode ser realizada após saturação da solução com 100% molar de CO₂. Em seguida se deve fazer a desaeração da solução com N₂ para remoção completa do CO₂ e saturar a solução com a mistura CO₂/H₂S antes de iniciar o ensaio. A diferença do pH da solução aquosa saturada por CO₂ puro ou uma mistura de CO₂/H₂S não é muito significativa. De acordo com literatura, apesar da solubilidade do H₂S na fase líquida ser aproximadamente três vezes maior do que a do CO₂ à mesma pressão e temperatura, por este gás possuir o momento dipolo mais próximo ao da água, o ácido criado pela dissociação do gás H₂S é três vezes mais fraco do que o formado pelo CO₂ (5; 6). O modelo Aquoso do OLI poderia ser novamente empregado para confirmar se uma diferença significativa no pH seria esperada.

Na condição de teste pressurizada com N₂, embora a medição do pH esteja sendo considerada não confiável, observa-se que a estimativa dos valores de pH pelo modelo Aquoso apresentou valores inferiores dos que obtidos pelo modelo MSE. Portanto, sugere-se também utilizar o modelo Aquoso para estimar os valores de pH nas condições de campo (elevada pressão), pois apresenta resultados mais conservadores. Adicionalmente, sugere-se manter a utilização do

mesmo modelo para estimar os valores de pH na condição de campo e para projetar os ensaios de corrosão.

Observa-se que o modelo Aquoso normalmente subestima os valores de $[H_2S]_{aq}$ ao passo que o modelo MSE normalmente a superestima, esta tendência foi observada tanto para os ensaios realizados a elevada pressão (condição de campo) quanto nos ensaios realizados em pressão atmosférica (ensaios de corrosão).

Diante dos resultados obtidos, sugere-se aplicar um fator de segurança ao calcular a $[H_2S]_{aq}$ em condição de campo utilizando o modelo Aquoso, visto que os resultados indicam que o teor de H_2S deve ser inferior ao indicado pela simulação. Alternativamente, o modelo MSE poderia ser empregado para estimar a $[H_2S]_{aq}$ em campo, visto que normalmente superestima esse valor, sendo assim, uma abordagem conservadora. Mas, se o objetivo for de estimar os valores da $[H_2S]_{aq}$ em campo, para aplicar em um ensaio de corrosão, não é necessária a aplicação de um fator de segurança ao adotar o modelo Aquoso, pois os resultados sugerem que o erro da estimativa em elevada pressão é compensado pelo erro observado em baixa pressão.

Para um melhor entendimento recomenda-se fazer mais ensaios em condições de fluidos densos (e.g. condições de elevada pressão parcial de CO_2 e elevada temperatura) para confirmar se os modelos são adequados para essas condições.

Conclusões

As seguintes conclusões foram obtidas no estudo de validação dos modelos termodinâmicos Aquoso e MSE do *software* OLI[®] Studio v.9.5.2, por meio de realizações de ensaios em laboratório, para estimar a severidade corrosiva de soluções em equilíbrio com gases ácidos (CO_2 e H_2S):

- Modelos termodinâmicos são fundamentais para poder estimar o valor de alguns parâmetros que influenciam na severidade corrosiva do meio na condição de produção de petróleo;
- Esses modelos também são imprescindíveis para projetar ensaios em condições de severidade corrosiva equivalentes àquelas esperadas em campo, para identificar a resistência à degradação das propriedades dos materiais naquele meio;
- Em baixa pressão (condição de ensaio em laboratório) o modelo termodinâmico Aquoso do OLI[®] Studio v.9.5.2 subestima o pH da solução aquosa ao passo que o modelo MSE superestima;
- O modelo Aquoso normalmente apresenta resultados de valores de pH inferiores ao modelo MSE em elevadas pressões (condição de campo);
- O modelo Aquoso normalmente subestima os valores de $[H_2S]_{aq}$ ao passo que o MSE superestima, tanto em ensaios realizados em baixa quanto em elevada pressão;
- Deve ser observado qual modelo deve ser utilizado, baseado nos resultados apresentados neste trabalho, de modo que se obtenha uma análise ou projeto de ensaio conservador.

Referências bibliográficas

1. **National Association of Corrosion Engineers / International Organization for Standardization.** *Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production.* 2015. NACE MR0175/ISO 15156.
2. **Diehl Neto, Bruno, et al.** *Identificação do parâmetro chave na definição da severidade corrosiva do meio para CSTS no aço inoxidável Supermartensítico.* 2018. INTERCORR 2018_113.
3. **National Association of Corrosion Engineers.** *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments.* Houston : s.n., 2005. NACE TM0177.
4. **American Society of Testing and Materials.** *Standard specification for reagent water.* 2006 (2011). ASTM D1193 - 06(2011).
5. *Molecular Dynamics Simulation of the Solubility of H₂S and CO₂ in Water.* **López-Rendón, R. e Alejandro, J.** p. 88-92., s.l. : J. MEX. CHEM. SOC., 2008, Vol. 52.
6. **M. Singer, B. Brown, A. Camacho, S. Nesic.** Combined Effect of CO₂, H₂S and Acetic Acid on Bottom of the Line Corrosion. *CORROSION.* Houston, TX: NACE, 2007, Vol. paper no.07661.

Tabela 1 – Temperatura, composição química da solução e do gás de saturação dos testes realizados.

Número do teste	Temperatura (°C)	Solução				H ₂ S (% molar)
		NaCl (g/L)	CH ₃ COONa (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	HCl (mg/L)	
1 (triplicata)	25			30	x	7
2 (duplicata)	25			18	x	4
3 (duplicata)	25			13.8	x	7
4	50			x	24	7
5	50			x	25	4
6 (duplicata)	25	200	400	1122	x	7
7	25			450	x	7
8	25			400	x	4
9	25			380	x	10
10	25			330	x	7

Tabela 2 - Pressão de N₂ aplicada nos testes após a saturação. Os testes que não constam nesta tabela não foram pressurizados com N₂.

Número do ensaio	Pressão (bara) com N ₂ após saturação
2	164
3	200
5	205
8	175
9	300
10	120

Tabela 3 – Resultado das simulações e medições em laboratório do pH e [H₂S]_{aq} logo após a saturação com gases ácidos dos ensaios realizados.

Número do teste	Modelo Aquoso		Modelo MSE		Medições	
	pH	[H ₂ S] _{aq} (mg/L)	pH	[H ₂ S] _{aq} (mg/L)	pH	[H ₂ S] _{aq} (mg/L)
1.1					4.22	104.66
1.2	4.50	102.32	4.94	133.5	4.58	114.96
1.3					4.25	127.97
2.1					4.68	88.33
2.2	4.46	58.47	4.91	76.24	4.61	92.51
3.1					4.58	112
3.2	4.46	102.33	4.91	133.45	4.62	113.5
4.1	4.50	71.65	4.89	76.58	4.58	47.78
5.1	4.49	40.94	4.88	43.76	4.36	95.58
6.1					5.78	119.27
6.2	5.5	95.70	5.87	133.01	5.53	112.06
7.1	5.00	95.98	5.39	133.32	5.03	108.37
8.1	4.95	54.85	5.34	76.18	4.99	91.82
9.1	4.95	135.32	5.34	190.53	5.21	153.5
10.1	4.99	102.23	5.39	133.32	5.02	erro

Tabela 4 – Resultado das simulações e medições em laboratório do pH e [H₂S]_{aq} após a pressurização com N₂ nos ensaios realizados.

Número do teste	Modelo Aquoso		Modelo MSE		Medições	
	pH	[H ₂ S] _{aq} (mg/L)	pH	[H ₂ S] _{aq} (mg/L)	pH	[H ₂ S] _{aq} (mg/L)
2.1					4.80	74.39
2.2	4.50	45.54	5.08	68.39	4.66	65.73
3.1					4.66	83.50
3.2	4.50	76.73	5.10	118.10	4.69	90.92
5.1	4.50	35.02	5.02	40.98	4.81	35.81
8.1	5.00	45.00	5.49	70.08	5.10	64.80
9.1	5.00	99.60	5.57	168.71	5.40	115.31
10.1	5.02	99.60	5.50	124.60	5.10	77.00

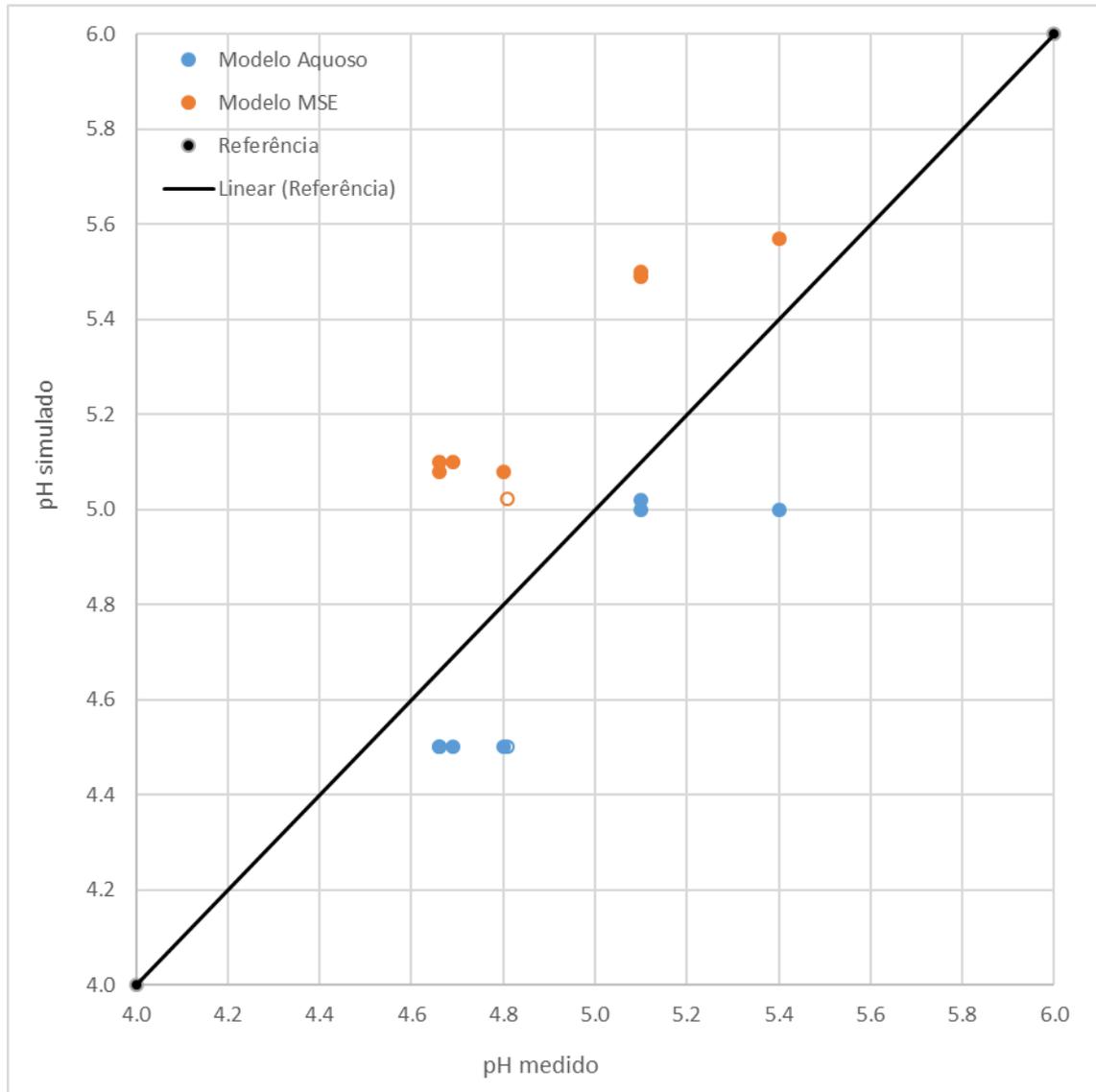


Figura 2 – Comparação do valor de pH simulado (modelos Aquoso e MSE do OLI® Studio 9.5.2) com o medido por alíquota após a pressurização com N₂ da solução previamente saturada com os gases ácidos. Estima-se que estes resultados não sejam representativos da condição pressurizada, pois o gás é liberado quando despressurizado para medição do pH. Os pontos vazios foram ensaios realizados a 50°C e os pontos cheios a 25°C.

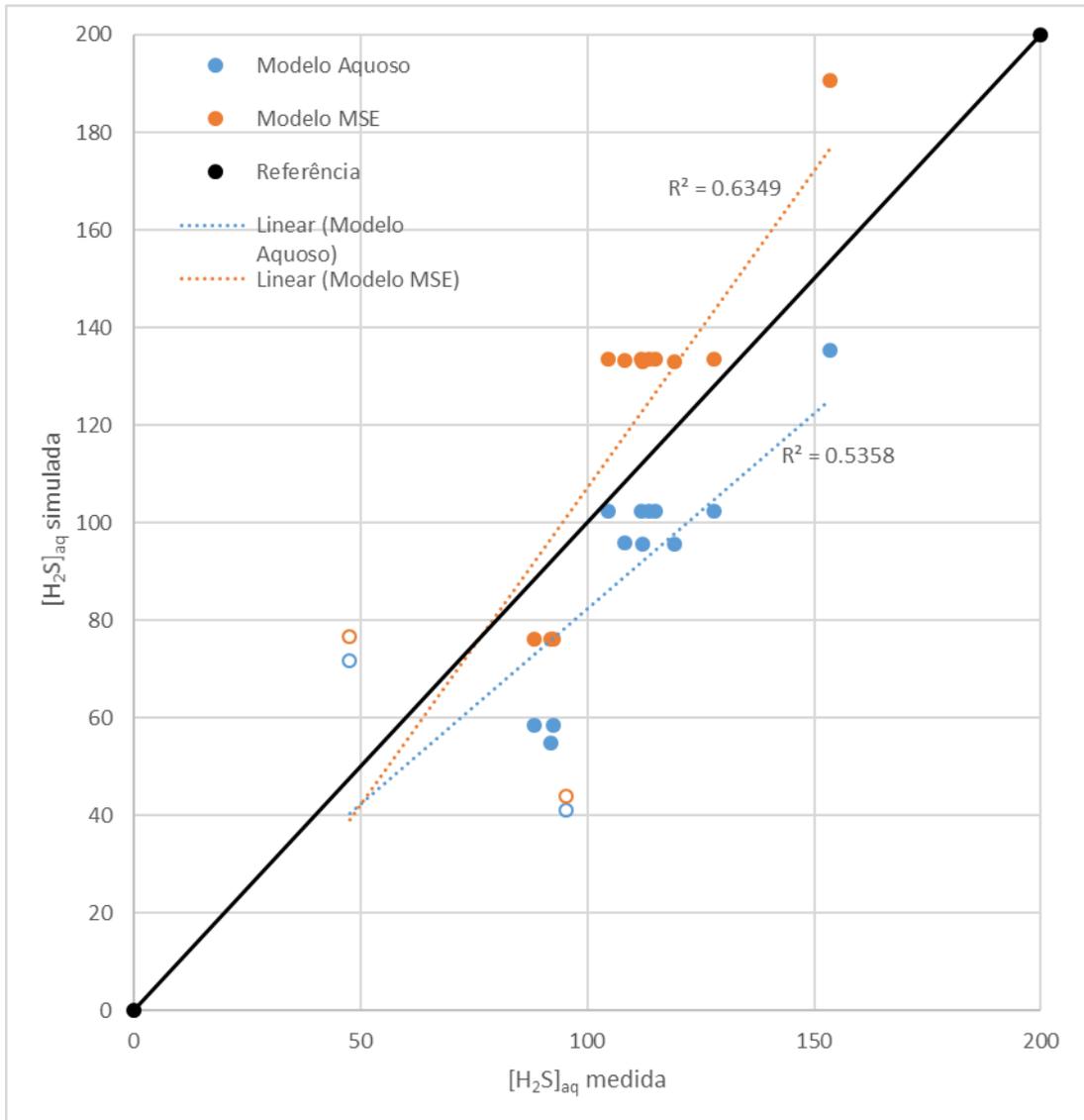


Figura 3 - Comparação dos valores de $[H_2S]_{aq}$ simulados (modelos Aquoso e MSE do OLI® Studio 9.5.2) com o medido por alíquota logo após a saturação da salmoura com os gases ácidos. Pontos cheios: saturação em 25°C; Pontos vazios: saturação em 50°C. Os pontos vazios foram ensaios realizados a 50°C e os pontos cheios a 25°C.

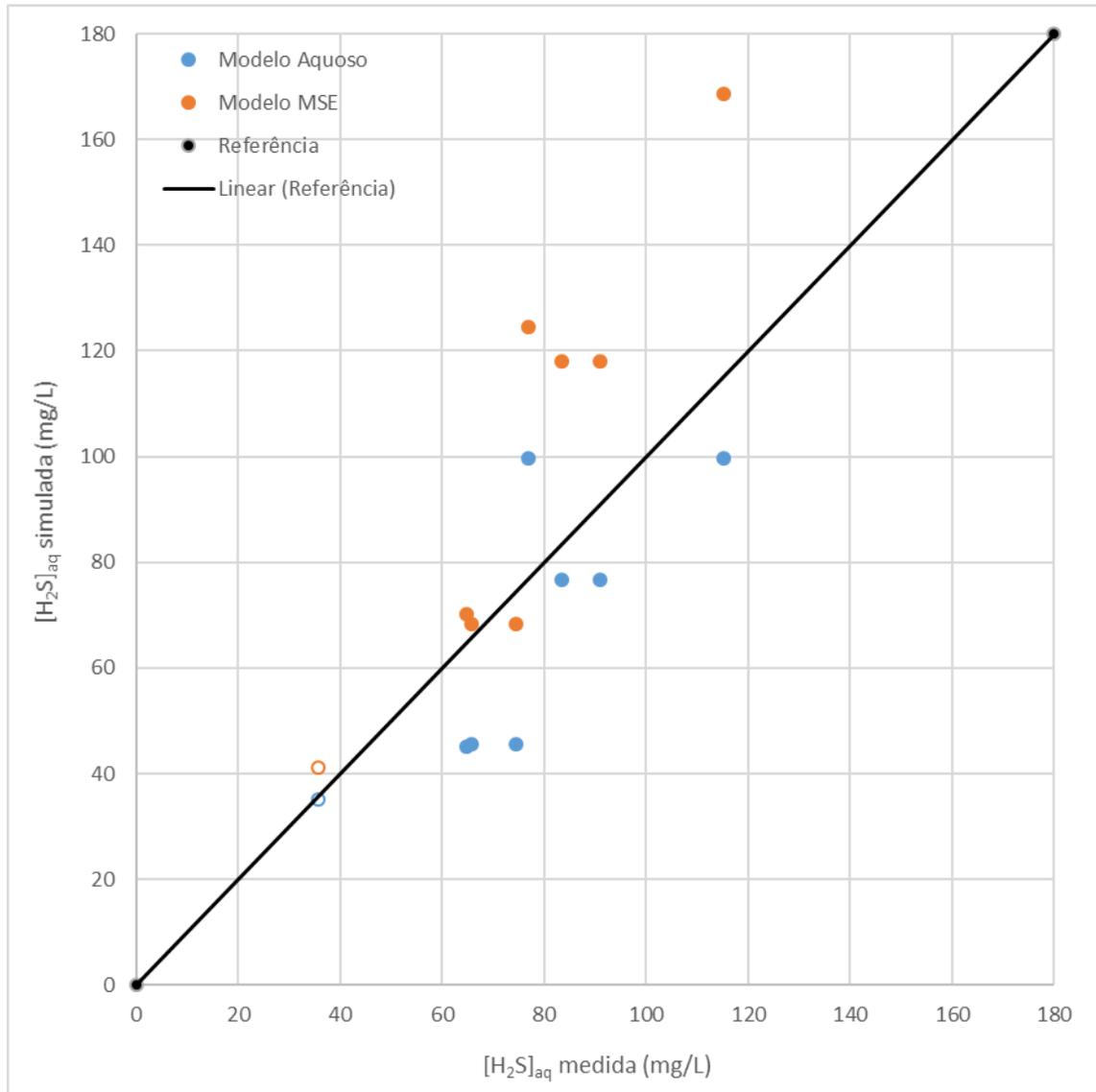


Figura 4 – Comparação dos valores de [H₂S]_{aq} simulado (modelos Aquoso e MSE do OLI Studio 9.5.2) com o medido por alíquota após a pressurização por N₂ da salmoura previamente saturada com gases ácidos. Pontos cheios: saturação em 25°C; Pontos vazios: saturação em 50°C. Os pontos vazios foram ensaios realizados a 50°C e os pontos cheios a 25°C.