

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).

### **Avaliação de Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para aplicação em Offloading**

André Luiz C. Bonfim<sup>a</sup>, Alvaro O. Magalhães<sup>b</sup>, Alcimar Cardoso<sup>c</sup>, Warley L. Antunes<sup>d</sup>,  
Guilherme C. Menezes<sup>e</sup>, Eduardo C. Bastos<sup>f</sup>, Luiz S. C. Junior<sup>g</sup>, Hercilio Honorato<sup>h</sup>

#### **Abstract**

Before to remove oil from platforms, during offloading operations, it must be in accord with the limits of H<sub>2</sub>S content in the with a short residence time, that is about few minutes. One of the actions to reduce this contaminant is to inject liquid chemical compounds, called H<sub>2</sub>S scavengers, in order to minimize risks to human health, environment, equipment and fluid quality. In this scenario, it is essential that the H<sub>2</sub>S scavengers exhibit high reaction rate. This paper aims to evaluate products that should have similar features and to define the ones with best performance and shorter reaction time with H<sub>2</sub>S. The results indicated that the samples tested were based on different active compound, MEA-triazine and MMA-triazine, and different contents, when should be similar. The H<sub>2</sub>S scavengers containing 26 %m of active compound showed lower performance than samples with 69 %m of active compound. In addition, the H<sub>2</sub>S scavenging reaction rate of samples based on MMA-triazine was lower than samples based on MEA-triazine. Secondly, to increase the dosage of products based on MMA-triazine increases the performance, but does not impact in the reaction rate in the first 5 minutes after injection of the product.

**Keywords:** H<sub>2</sub>S Scavenger, Offloading, Triazine.

#### **Resumo**

O óleo antes de ser retirado da plataforma nas operações de *offloading*, deve atender a limites pré-estabelecidos de teor de H<sub>2</sub>S em um tempo de residência de poucos minutos. Uma das ações para redução desse contaminante é a utilização de aditivos químicos líquidos sequestrantes de H<sub>2</sub>S, a fim de minimizar riscos de ordem ocupacional, ambiental, danos aos equipamentos e comprometimento à qualidade dos fluidos. Neste cenário é essencial que o sequestrante de H<sub>2</sub>S apresente alta velocidade de reação. Este trabalho busca avaliar produtos que deveriam apresentar características similares e estabelecer aqueles de melhor desempenho e de menor tempo de reação com H<sub>2</sub>S. Os resultados obtidos indicaram que as amostras testadas apresentavam matérias ativas diferentes, MEA-triazina e MMA-triazina, e diferentes teores quando deveriam ser similares. Os sequestrantes de H<sub>2</sub>S contendo 26 %m de matéria ativa mostraram desempenho significativamente inferior às amostras com 69 %m de matéria ativa. Adicionalmente, a velocidade de reação de sequestro de H<sub>2</sub>S, das amostras à base de MMA-triazina, foi menor que aquelas à base de MEA-triazina. Observou-se ainda que, o aumento de dosagem do produto à base de MMA-triazina, aumenta o desempenho, porém não impacta na velocidade de reação nos primeiros 5 minutos seguintes a injeção do produto.

**Palavras-chave:** Sequestrantes de H<sub>2</sub>S, *Offloading*, Triazina.

<sup>a</sup> MSc-Químico Industrial - Centro de Pesquisas da Petrobras - CENPES

<sup>b</sup> DSc-Engenheiro Químico - Centro de Pesquisas da Petrobras - CENPES

<sup>c</sup> Técnico Químico - Bureau Veritas

<sup>d</sup> MSc-Engenheiro Químico - Unidade Operacional da Bacia de Campos - Petrobras

<sup>e</sup> Engenheiro Químico - Unidade Operacional da Bacia de Campos - Petrobras

<sup>f</sup> MSc-Engenheiro Químico - Unidade Operacional da Bacia de Campos - Petrobras

<sup>g</sup> DSc-Químico - Centro de Pesquisas da Petrobras - CENPES

<sup>h</sup> MSc-Químico - Centro de Pesquisas da Petrobras - CENPES

---

## Introdução

---

O óleo produzido em plataformas de petróleo, antes de ser armazenado ou transferido para fora da plataforma, deve atender a determinados parâmetros de qualidade, entre os quais está o teor de H<sub>2</sub>S. Há situações em que o limite do teor de H<sub>2</sub>S deve ser enquadrado em valores da ordem de 1 mg/Kg no óleo. Esta limitação se justifica pelo fato da presença do H<sub>2</sub>S nas atividades da indústria de petróleo e gás representar um sério risco, podendo causar problemas de ordem ocupacional, ambiental, danos aos equipamentos utilizados e comprometimento à qualidade dos fluidos. Nesse cenário uma das ações mais viáveis para redução e/ou eliminação desse contaminante no óleo é a utilização de aditivos químicos líquidos com função de sequestro de H<sub>2</sub>S, a fim de convertê-lo em compostos menos agressivos.

Unidades do tipo FPSO (*Floating Production Storage Operation*) realizam o enquadramento do teor de H<sub>2</sub>S no óleo por meio da injeção de sequestrantes de H<sub>2</sub>S imediatamente à montante da bomba que transfere o óleo para navios “aliviadores”, operação comumente chamada de *offloading*, ou para tanques da própria plataforma. O sequestro do H<sub>2</sub>S do óleo durante operações de *offloading* oferecem pouco tempo de contato entre o produto químico e o contaminante, que pode ser da ordem de 1 minuto a 5 minutos, sendo essencial que tal condição seja considerada no desenvolvimento de sequestrantes de H<sub>2</sub>S destinados a este cenário a fim de que o produto final apresente alta velocidade de sequestro do H<sub>2</sub>S.

Este trabalho apresenta resultados de testes de avaliação de produtos sequestrantes de H<sub>2</sub>S, que deveriam apresentar desempenho similar em campo quando aplicados em operações de *offloading*, visando estabelecer aqueles produtos de melhor desempenho e menor tempo de reação para reduzir o teor de H<sub>2</sub>S, no tempo decorrido entre a aplicação do produto e a monitoração do teor de H<sub>2</sub>S no óleo.

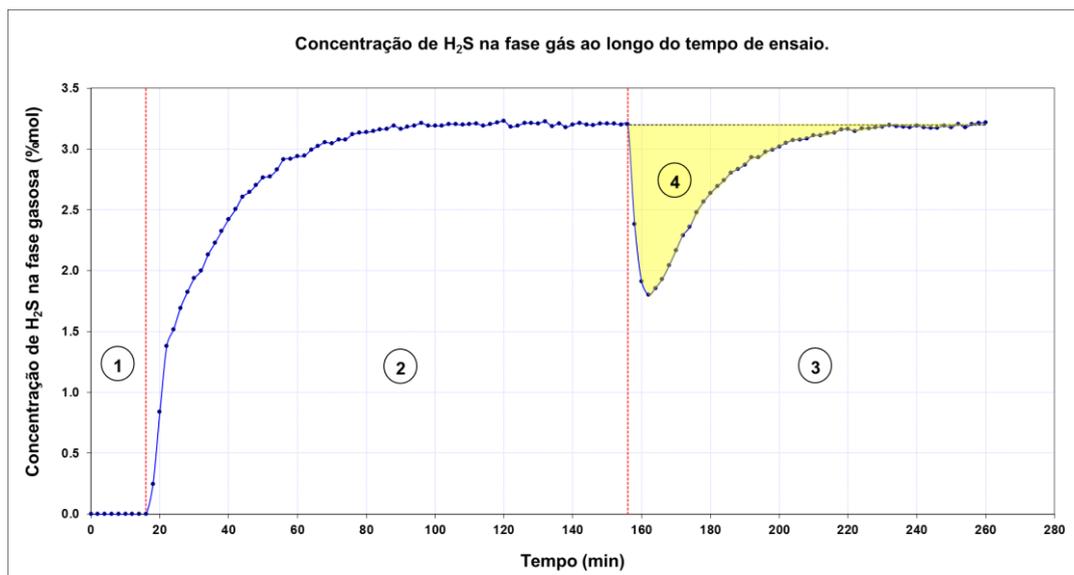
---

## Metodologia

---

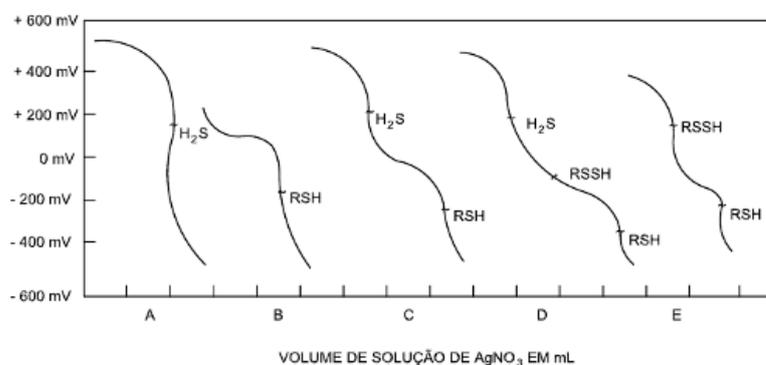
A metodologia para determinação de desempenho de produtos químicos no sequestro de H<sub>2</sub>S consiste em submeter o óleo a um fluxo constante de 0,6 L/min de uma mistura gasosa contendo aproximadamente 0,6 % mol de H<sub>2</sub>S em N<sub>2</sub>, a pressão atmosférica e temperatura de 30 °C. A concentração de H<sub>2</sub>S é medida na fase gasosa durante todo o período de teste, após passar pelo sistema reacional, utilizando a técnica analítica de cromatografia a gás. Após saturação do meio reacional com a mistura gasosa, é adicionada alíquota do produto a ser avaliado em dosagem definida previamente. A massa de H<sub>2</sub>S, em Kg, que cada produto testado é capaz de reduzir a partir da corrente gasosa original indica a eficiência relativa entre os produtos testados [1, 2, 3].

Na Figura 1 está apresentado o perfil típico da concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa ao longo do tempo de um teste de avaliação de desempenho de sequestrantes de H<sub>2</sub>S. O desempenho de cada produto está relacionado a área sobre a curva, representada pela região 4, indicando a massa de H<sub>2</sub>S consumida pelo volume de sequestrante adicionado, apresentado em volume de sequestrante, em litros, que é necessário para consumir um quilo de H<sub>2</sub>S presente no meio testado (L/Kg) [1, 2, 3].



**Figura 1 – Perfil típico da concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa ao longo do tempo de ensaio, determinada por Cromatografia a gás: ① Desaeração com N<sub>2</sub>, ② Saturação com H<sub>2</sub>S, ③ Sequestro de H<sub>2</sub>S e ④ Massa de H<sub>2</sub>S sequestrada por volume de sequestrante utilizado (Kg/L) [3].**

O tempo de reação dos sequestrantes de H<sub>2</sub>S testados foi avaliado medindo-se o teor de H<sub>2</sub>S no óleo (mg/Kg), por titulação potenciométrica, ao longo do tempo após injeção de cada produto. Para esta etapa o sistema reacional é saturado previamente com uma mistura gasosa contendo 0,6 % mol em H<sub>2</sub>S em fluxo constante até que o teor de H<sub>2</sub>S no óleo estabilize em aproximadamente 100 mg/Kg. Após saturação, o fluxo é interrompido e o sistema mantido fechado por 10 minutos sob agitação, visando estabilização, homogeneidade e equilíbrio do H<sub>2</sub>S entre as fases óleo e gás. Nesta condição o sequestrante de H<sub>2</sub>S é injetado e pequenas alíquotas de óleo são coletadas após 3 min, 10 min, 20 min, 30 min e 40 min. As amostras são coletadas em recipientes contendo o solvente de titulação, isopropanol, tolueno e hidróxido de amônio e levadas imediatamente ao um titulador potenciométrico automático para determinação da concentração de H<sub>2</sub>S. Além do registro do teor de H<sub>2</sub>S presente no óleo as curvas obtidas nas titulações são comparadas às curvas típicas reproduzidas na Figura 2, visando confirmar a espécie sulfurada presente [2, 4].



**Figura 2 – Curvas de titulação potenciométrica típicas indicando: A - presença de H<sub>2</sub>S, B - presença de Mercaptanas, C - presença H<sub>2</sub>S e Mercaptanas, D - presença de polissulfetos além dos demais, E - presença de polissulfetos e mercaptanas [4].**

A fase orgânica utilizada nos testes foi um óleo produzido no Brasil e coletado em campo com as características apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 – Caracterização do óleo utilizado nos testes.**

Parâmetro	Resultado
Teor de água	0,0621 %m/m
Teor de Enxofre total	0,481 %m/m
Densidade 20 °C / 4°C	0,9047
Densidade °API	24,3

Foram avaliadas 5 amostras de sequestrantes de H<sub>2</sub>S comerciais, coletadas em campo em diferentes locais e plataformas, na dosagem de 1000 µL/L, Tabela 2. A natureza e o teor da matéria ativa presente em cada produto químico foi determinado por Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C). As amostras A1, A2 e A3 apresentaram como matéria ativa a molécula **tri(1,3,5-hidroxi)etil triazina**, (MEA-triazina), de N° CAS 4719-04-4, enquanto as amostras, B1 e B2, apresentaram como matéria ativa uma molécula também à base de triazina, a **(1,3,5-trimetil) triazina**, (MMA-triazina), de N° CAS 108-74-4.

**Tabela 2 – Caracterização físico-química dos sequestrantes de H<sub>2</sub>S avaliados.**

Sequestrante de H <sub>2</sub> S	Matéria Ativa	Teor de Triazina (%m)
A1	MEA-triazina	68.5
A2	MEA-triazina	26.6
A3	MEA-triazina	26.8
B1	MMA- triazina	25.0
B2	MMA- triazina	25.5

A Tabela 3 resume as condições experimentais utilizadas nos testes. Adicionalmente, na determinação do tempo de reação, além da dosagem de 1000 µL/L a amostra B2 também foi testada nas dosagens 1500 µL/L e 2000 µL/L.

**Tabela 3 - Condições experimentais utilizadas nos testes de desempenho e tempo de reação.**

Parâmetro	Condição experimental
Temperatura	30 °C
Pressão	138 kPa (20 psi)
Concentração de H <sub>2</sub> S na fase gás	0,6 %mol (balanço N <sub>2</sub> )
Dosagem de Sequestrante de H <sub>2</sub> S	1000 µL/L
Fluido	100 %v de óleo

## Resultados e discussão

Na Figura 3 está apresentado o comportamento da concentração de  $H_2S$  na fase gasosa ao longo do tempo, após a injeção de 1000  $\mu L/L$  de cada sequestrante de  $H_2S$  ao óleo. Verifica-se que as amostras B1 e B2, à base de MMA-triazina, apresentaram comportamento similar entre si nas condições testadas, justificado pelo mesmo tipo e teor de matéria ativa (Tabela 2). Por igual motivo o mesmo comportamento foi observado para os sequestrantes A2 e A3, à base de MEA-triazina. A diferença no perfil das curvas dos produtos A2 e A3, quando comparadas as curvas dos produtos B1 e B2, já que apresentam teor de matéria ativa similar (aproximadamente 26 %m) está associada às diferenças físico-químicas das matérias ativas dos sequestrantes de  $H_2S$  testados, tal como solubilidade no óleo e cinética de reação com o  $H_2S$ . Adicionalmente, o desempenho de A2, A3, B1 e B2, como pode ser constatado nas Figuras 3 e 4, se mostram significativamente inferiores ao desempenho da amostra A1, o que está diretamente associado ao maior teor de matéria ativa de A1, aproximadamente 69 %m em MEA-triazina.

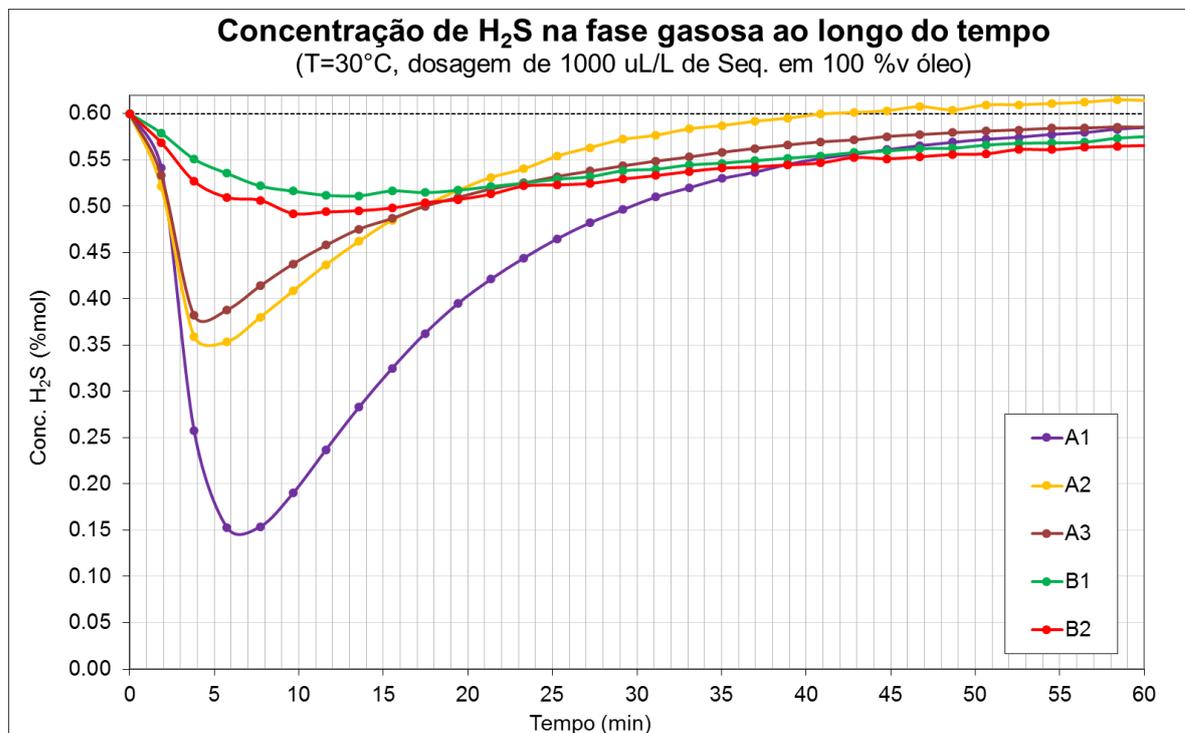


Figura 3 – Comparação do desempenho (L/Kg) de sequestrantes de  $H_2S$  na dosagem de 1000  $\mu L/L$ .

Os resultados de desempenho, em L/Kg, calculados com base nas curvas obtidas estão apresentados na Figura 4, reforçando a observação de que a mostra A1, contendo 69% de MEA-triazina, apresentou maior desempenho (10,2 L/Kg) que as demais amostras, com menor teor de matéria ativa (26 %m), indicando desempenho inferior, porém similar entre si, de 21 L/Kg a 26,5 L/Kg.

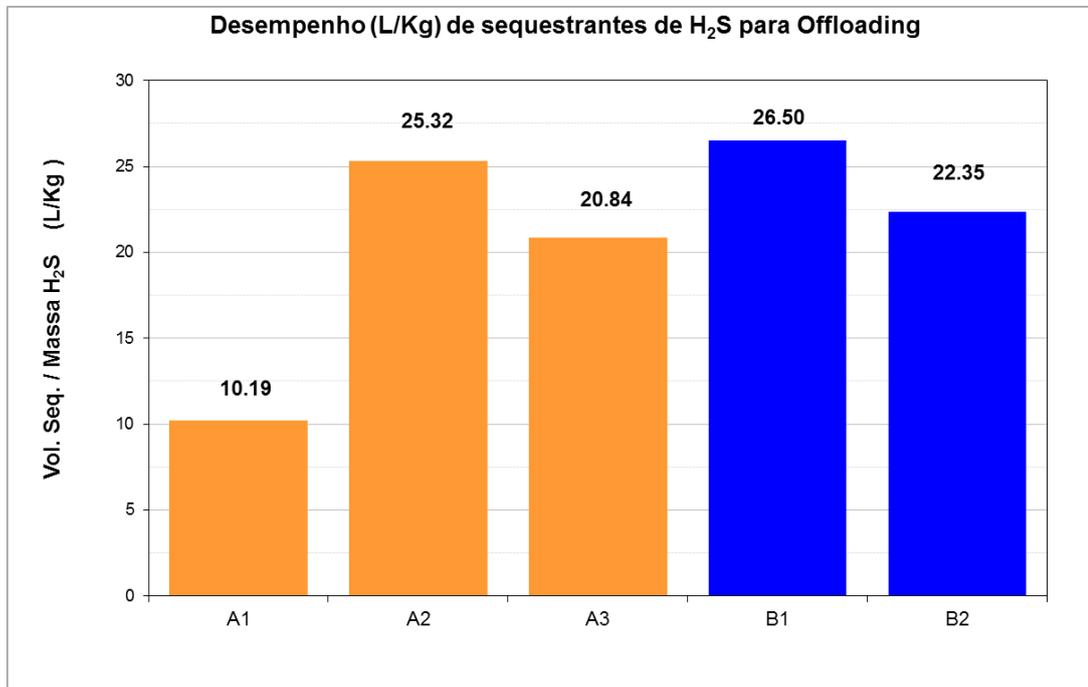
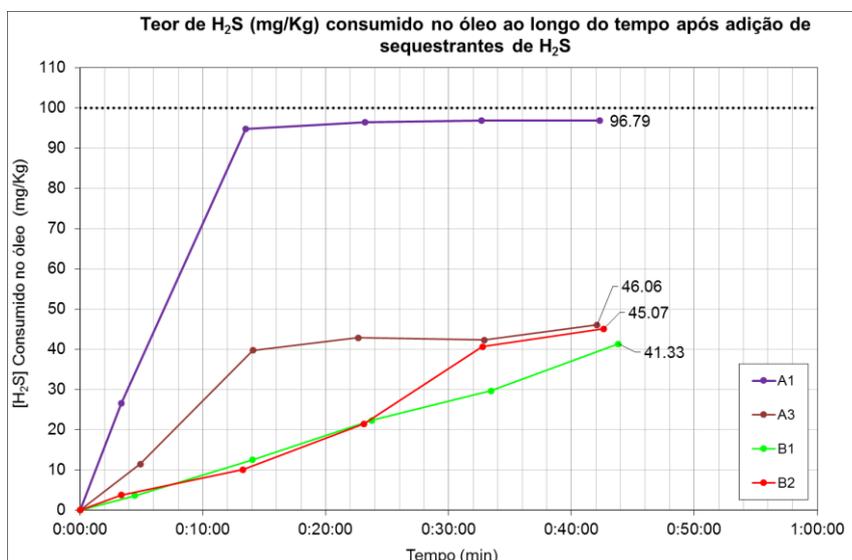


Figura 4 – Desempenho de sequestrantes de H<sub>2</sub>S, em L/Kg, testados no cenário de *offloading*.

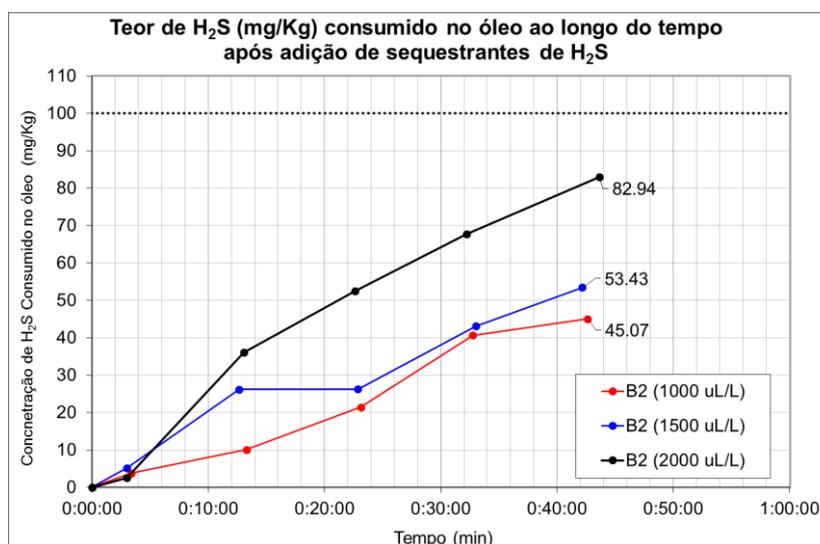
No que diz respeito a avaliação de velocidade de reação de sequestro de H<sub>2</sub>S, de acordo com os resultados apresentados na Figura 5, as amostras de sequestrante de H<sub>2</sub>S, B1 e B2, apresentaram comportamento similar entre si, comportamento esperado devido ao igual teor de matéria ativa (26 %m) e ao resultado de desempenho já apresentado na Figura 3 e Figura 4. Por outro lado, estas amostras, à base de MMA-triazina, apresentaram uma taxa de redução de H<sub>2</sub>S no óleo inferior à apresentada pela amostra à base de MEA-triazina (A3). O sequestrante de H<sub>2</sub>S, A3, levou em torno de 14 minutos para reduzir 40 mg/Kg de H<sub>2</sub>S no óleo nas condições do teste, enquanto B1 e B2 só alcançaram esse patamar após 35 a 40 minutos da injeção do produto, portanto, a reação de B1 e B2 com H<sub>2</sub>S se mostra mais lenta que a de A3. Apesar do teor de matéria ativa encontrado nessas três amostras (B1, B2 e A3) se mostrarem próximas e em torno de 26 %m, a cinética de reação com o H<sub>2</sub>S sofre influência direta do tipo de triazina presente no produto, sendo a MEA-triazina, de A3, uma reação mais rápida e a MMA-triazina, de B1 e B2, uma reação mais lenta. Eventualmente os fabricantes colocam catalisadores na formulação de sequestrantes de H<sub>2</sub>S para acelerarem a reação da matéria ativa com o H<sub>2</sub>S, no entanto, não se observa esta ação nos produtos à base de MMA-triazina testados aqui. Adicionalmente, a literatura apresenta indicativos que corroboram os resultados obtidos quanto a maior velocidade de reação da MEA-triazina em relação a MMA-triazina com o H<sub>2</sub>S, ainda que nesses estudos as constantes cinéticas tenham sido obtidas em meio aquoso [5].

A amostra A1, mais concentrada em MEA-triazina (70 %m) apresentou cinética de reação superior as demais amostras A3, B1 e B2, alcançando 27 mg/Kg em cerca de 3 min. A amostra A2 não foi testada nessas condições.



**Figura 5 - Concentração de H<sub>2</sub>S (mg/Kg) consumida na fase óleo após adição de 1000 µL/L dos Sequestrantes de H<sub>2</sub>S.**

Além da dosagem de 1000 µL/L, o produto B2, também foi testado em duas dosagens mais elevadas, 1500 µL/L e 2000 µL/L, a fim de verificar em qual dosagem se obtém sequestro equivalente ao produto A3, de mesmo teor de matéria ativa. Na Figura 6, observa-se que há um concomitante e esperado aumento da quantidade de H<sub>2</sub>S sequestrada com o aumento da dosagem, porém apenas na dosagem de 2000 µL/L o produto B2 (MMA-triazina) se aproxima da taxa de redução de H<sub>2</sub>S observada para o A3 (MEA-triazina), uma vez que, a quantidade de 40 mg/Kg de H<sub>2</sub>S no óleo consumida pelo B2 foi alcançada a apenas cerca de 12 minutos após injeção de 2000 µL/L desse produto.



**Figura 6 - Concentração de H<sub>2</sub>S (mg/Kg) consumida no óleo após diferentes dosagens do Sequestrante de H<sub>2</sub>S, B2.**

Para facilitar a comparação dos resultados obtidos nesta etapa, na Figura 7 está compilado o teor de H<sub>2</sub>S consumido em dois momentos específicos do teste de avaliação da velocidade de reação, em 3 min e em 40 min após injeção de cada sequestrante de H<sub>2</sub>S. Observando os resultados das amostras coletadas a 3 minutos, verifica-se mais uma vez que, na mesma dosagem e teor de matéria ativa, o produto à base de MEA-triazina (A3) apresentam cinética de reação com o H<sub>2</sub>S mais elevada que os produtos à base de MMA-triazina (B1 e B2). Adicionalmente, a redução do teor de H<sub>2</sub>S nos primeiros 3 minutos foi ainda mais significativa quando foi utilizado o sequestrante A1, mais concentrado em MEA-triazina (69 %m). O aumento de dosagem do produto B2 aumenta o desempenho, porém não se percebe impacto relevante na velocidade de reação nos primeiros 5 minutos após a injeção do produto.

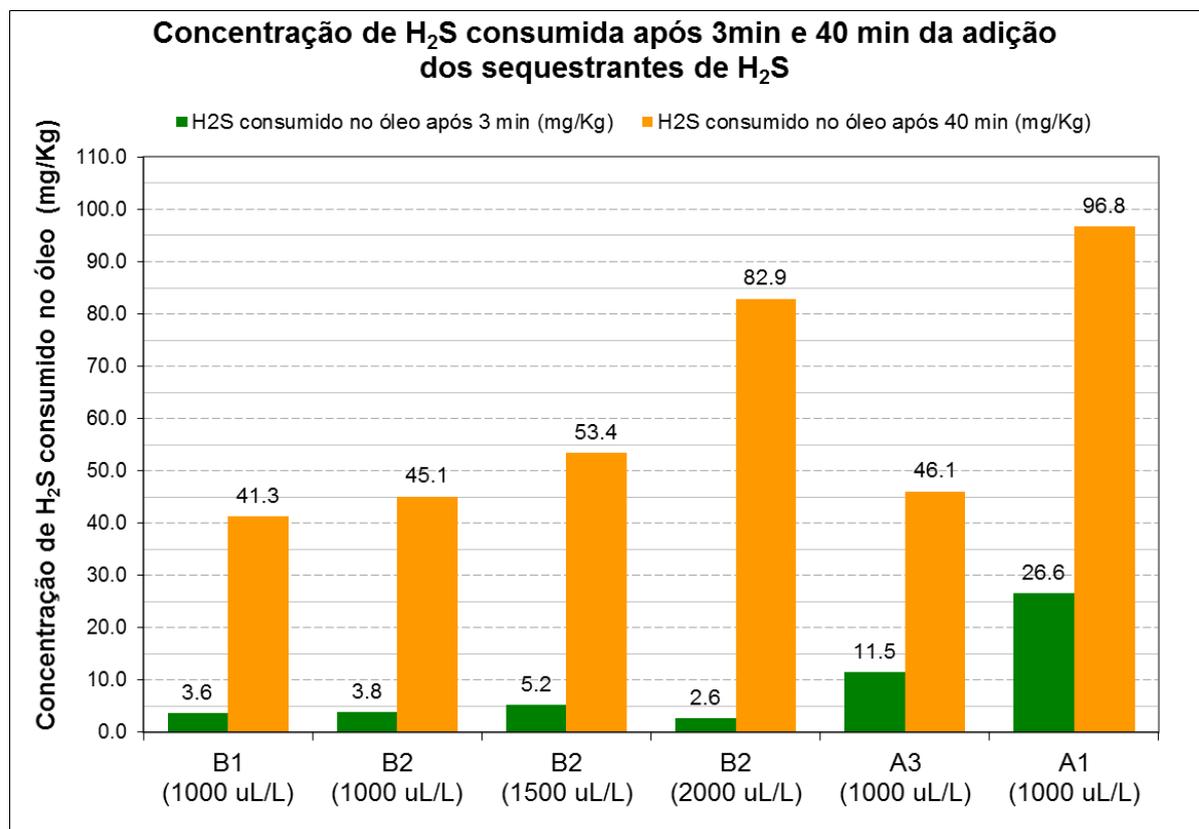


Figura 7 – Quantidade de H<sub>2</sub>S consumida (mg/Kg) após 3 min e 40 min de adição de cada sequestrante de H<sub>2</sub>S.

---

## Conclusões

---

Verificou-se que amostras de sequestrante de H<sub>2</sub>S coletadas em campo em diversos locais apresentaram teor e tipo de matéria ativa diferentes, quando deveriam ser todas similares em suas características. Sendo que, a amostra A1 apresentou teor de 69 %m em MEA-triazina, enquanto os produtos, A2 e A3, apresentaram teor de MEA-triazina menor e em torno de 26 %m. Conseqüentemente, com esse resultado, a expectativa é que, em campo, seja necessária uma dosagem dos sequestrantes de H<sub>2</sub>S, A2 e A3, significativamente maior para alcançar o mesmo resultado de A1. As amostras de sequestrante de H<sub>2</sub>S, B1 e B2, além do menor teor de matéria ativa, também em torno de 26 %m, em relação ao produto A1, apresentou também uma matéria ativa diferente, a MMA-triazina. Esta alteração na matéria ativa tem impacto direto no desempenho e na velocidade de reação do sequestrante de H<sub>2</sub>S na aplicação em campo.

Os resultados de desempenho das amostras A2, A3, B1 e B2 se mostraram significativamente menores aos resultados do sequestrante de H<sub>2</sub>S, A1, o que está diretamente associado à redução do teor de matéria ativa de 26 %m para 69 %m, respectivamente.

No que diz respeito a velocidade de reação de sequestro de H<sub>2</sub>S, as amostras de sequestrante de H<sub>2</sub>S à base de MMA-triazina, apresentaram velocidade de redução de H<sub>2</sub>S no óleo inferior à apresentada pelas amostras à base de MEA-triazina. Mesmo apresentando teores de matéria ativa próximos, em torno de 26 %m, a cinética de reação com o H<sub>2</sub>S sofre influência direta do tipo de molécula de triazina presente no produto, sendo a MEA-triazina (A3) de reação mais rápida e a MMA-triazina (B1 e B2) de reação mais lenta. Naturalmente a amostra A1, mais concentrada em MEA-triazina (69 %m) apresentou cinética de reação superior a todas demais amostras. Foi observado que o aumento de dosagem do produto à base de MMA-triazina, B2, aumenta o desempenho, porém não se percebe impacto relevante na velocidade de reação nos primeiros 5 minutos após a injeção do produto.

---

## Referências bibliográficas

---

- (1) MENDEZ, C., MAGALHÃES, A., COSTA, E., **H<sub>2</sub>S Scavengers Injection: A Novel Evaluation Protocol To Enhance The Integrity Of Production Lines**, OTC-20168-MS, Offshore Technology Conference, 4-7 May 2009.
- (2) BONFIM, A., **Avaliação de desempenho de sequestrantes de H<sub>2</sub>S em petróleo**, Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.
- (3) MAGALHÃES, A., BONFIM, A., **Pré-qualificação de Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para Injeção em Poços de Petróleo**, Artigo técnico, Revista Corrosão & Proteção - ABRACO, Ano 8, nº 36, pág. 28-32, Mar/Abr 2011.
- (4) UOP, METHOD 163-10, **Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration**, ASTM International West Conshohocken, PA 19428-2959, United States: UOP, 2010.
- (5) BAKKE, J. M. e BUHAUG, J. B., **Hydrogen Sulfide Scavenging by 1,3,5-Triazinanes. Comparison of the Rates of Reaction**, Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 1962-1965, Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Technology, NO-7491 Trondheim, Norway.