

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DETERMINAÇÃO DE H₂S EM PETRÓLEO PARA EXPORTAÇÃO NOS NAVIO-PLATAFORMAS
- IDENTIFICAÇÃO E SOLUÇÃO DE DESVIOS NAS ETAPAS PREPARATIVAS E ANALÍTICA

AUTORES:

Renan Azevedo da Rocha, Eduardo Alexandre Prufer, Marco Maurici Araujo Alves, Márcio Rogério Viera de Oliveira, Dayana Santiago Bayma e Bruno Barbosa Castro

INSTITUIÇÃO:

Petróleo Brasileiro S.A.

DETERMINAÇÃO DE H₂S EM PETRÓLEO PARA EXPORTAÇÃO NOS NAVIO-PLATAFORMAS – IDENTIFICAÇÃO E SOLUÇÃO DE DESVIOS NAS ETAPAS PREPARATIVAS E ANALÍTICA

Resumo

A presença de compostos de enxofre na indústria do petróleo, em especial o gás sulfídrico (H₂S), tem sido um desafio para as companhias de petróleo pela influência direta nos problemas relacionados à corrosão das instalações e equipamentos, além de provocar danos à saúde ocupacional e ao meio ambiente. Em geral, o contaminante H₂S origina-se na formação geológica, devido à decomposição térmica de compostos sulfurados presentes nas rochas dos reservatórios de petróleo; nas operações de recuperação secundária que envolvem a injeção de água do mar dessulfatada ou ainda nos tanques de armazenamento de água oleosa e petróleo, pela ação microbiológica de bactérias redutoras de sulfato (BRS). A Petrobras estabelece um limite deste contaminante no petróleo destinado à exportação de 1,0 mg H₂S/kg petróleo. O monitoramento do teor de H₂S no óleo é realizado nas estações de medição fiscal e nos tanques de cargas de cada plataforma. Em setembro/2023 foram reportados em dois navio-plataformas Petrobras episódios de aumento de H₂S no petróleo para valores superiores ao estabelecido, estando, portanto, este óleo não especificado para exportação. Esse aumento de H₂S não estava previsto nas curvas de produção de petróleo geradas por *softwares* de simulação, tão pouco justificado por alterações nas características do petróleo (BS&W) ou ainda em alterações das condições de processamento primário do petróleo (temperatura, pressão e dosagem de antiespumante) que refletissem na baixa remoção desse contaminante. A determinação do teor de H₂S no petróleo realizada nos laboratórios *offshore* segue a metodologia de titulação potenciométrica pela adição de solução alcoólica de nitrato de prata (AgNO₃), conforme preconiza a Norma Petrobras N-1380. Etapas de amostragem, transporte e armazenamento antecedem essa a execução analítica. A partir da verificação criteriosa *in locu* identificou-se que diversos desvios, em todas as fases (amostragem, transporte, armazenamento e execução analítica), contribuíram para valores de H₂S incoerentes. Foram implementadas melhorias em todas as etapas, preparativas e analíticas, dentre elas: a preservação da amostra em banho de gelo; o armazenamento dos solventes em geladeira; e a estabilização do potencial inicial do meio reacional antes da titulação. Os ajustes na metodologia resultaram em melhores curvas típicas de titulação potenciométrica semelhantes as indicadas na N-1380. Após a implementação dessas adequações, os valores de H₂S do óleo mostraram-se coerentes com histórico do campo (<1mg/kg). A ferramenta estatística *Real Statistics* foi utilizada para validar os resultados obtidos na titulação potenciométrica.

Palavras-chave: Gás sulfídrico, H₂S, petróleo, titulação potenciométrica.

Abstract

The presence of sulfur compounds in the petroleum industry, especially hydrogen sulfide gas (H₂S), has been a challenge for oil companies due to its direct influence on problems related to corrosion of installations and equipment, in addition to causing damage to occupational health and to the environment. In general, the H₂S contaminant originates from geological formation, due to the thermal temperature of sulfur compounds present in rocks in oil reservoirs; in secondary recovery operations involving the injection of desulfated seawater or in oily water and oil storage tanks, through the microbiological action of sulfate-reducing bacteria (BRS). Petrobras establishes a contamination limit in oil intended for export of 1.0 mg H₂S/kg of oil. Monitoring of the H₂S content in the oil is conducted

at fiscal measurement stations and in the cargo tanks of each platform. In September/2023, episodes of an increase in H_2S in the oil to values higher than those established were reported on two Petrobras platform ships, meaning this oil is therefore not specified for export. This increase in H_2S was not predicted in the oil production curves generated by simulation software, nor was it justified by changes in the characteristics of the oil (BS&W) or by changes in the conditions of primary oil processing (temperature, pressure and dosage of defoamer) that reflected the low removal of this contaminant. The determination of the H_2S content in oil conducted in offshore laboratories follows the potentiometric titration methodology by adding an alcoholic solution of silver nitrate ($AgNO_3$), as recommended by Petrobras Standard N-1380. Sampling, transport, and storage steps precede the analytical execution. From careful on-site verification, it was identified that several deviations, in all phases (sampling, transport, storage and analytical execution), contributed to inconsistent H_2S values. Improvements were implemented in all preparatory and analytical stages, including preservation of the sample in an ice bath; storing solvents in a refrigerator; and stabilization of the initial potential of the reaction medium before titration. Adjustments to the methodology resulted in better typical potentiometric titration curves like those indicated in N-1380. After implementing these adjustments, the oil's H_2S values were consistent with the field's history ($<1\text{mg/kg}$). The statistical tool Real Statistics was used to validate the results obtained in the potentiometric titration.

Keywords: Hydrogen sulfide gas, H_2S , petroleum, potentiometric titration.

Introdução

A presença de compostos de enxofre na indústria do petróleo, em especial o gás sulfídrico (H_2S), tem sido um desafio para as companhias de petróleo pela influência direta nos problemas relacionados à corrosão das instalações e equipamentos, além de provocar danos à saúde ocupacional e ao meio ambiente (Kenrek, 2014). Em geral, o contaminante H_2S origina-se na formação geológica, devido à decomposição térmica de compostos sulfurados presentes nas rochas dos reservatórios de petróleo; nas operações de recuperação secundária que envolvem a injeção de água do mar dessulfatada ou ainda nos tanques de armazenamento de água oleosa e petróleo, pela ação microbiológica de bactérias redutoras de sulfato – BRS (Magalhães; Bonfim, 2010; Mainier, 2003). A Petrobras estabelece um limite deste contaminante no petróleo destinado à exportação de $1,0\text{ mg } H_2S/\text{kg}$ petróleo. O monitoramento do teor de H_2S no óleo é realizado nas estações de medição fiscal e nos tanques de cargas de cada plataforma. Em setembro/2023 foram reportados em dois navio-plataformas Petrobras episódios de aumento de H_2S no petróleo para valores superiores ao estabelecido, e, portanto, este óleo não fora especificado para exportação. Esse aumento de H_2S não estava previsto nas curvas de produção de petróleo geradas por *softwares* de simulação da Petrobras, tão pouco justificado por alterações nas características do petróleo (BS&W) ou ainda em alterações das condições de processamento primário do petróleo (temperatura, pressão e dosagem de antiespumante) que refletissem na baixa remoção desse contaminante. A determinação do teor de H_2S no petróleo realizada nos laboratórios *offshore* segue a metodologia de titulação potenciométrica pela adição de solução alcoólica de nitrato de prata ($AgNO_3$), conforme preconiza a Norma Petrobras N-1380 (UOP 163, 2010). Atualmente há duas fontes potenciais de geração de gás sulfídrico (H_2S) nos referidos navios-plataforma, uma é a produção dos poços de petróleo com H_2S de origem geológica e outra a geração biogênica em tanques de armazenamento de petróleo ou água oleosa, através de bactérias redutoras de sulfato (BRS). A redução da concentração de H_2S produzido com o petróleo usualmente se dá através da injeção de sequestrante de H_2S via *downhole*, entretanto, embora haja sistema de injeção disponível para injeção em alguns poços, atualmente não há injeção desse produto (Magalhães; Bonfim, 2010). A prevenção da geração de H_2S nos tanques de armazenamento de água (*slop* e *offspec*) se procede pela injeção periódica em bateladas do produto químico com ação biocida à base de *Tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulfate* (THPS),

considerado orgânico não oxidante, e bastante difundido na indústria de óleo e gás bastante difundido na indústria de óleo e gás e recomendada nos padrões internos da Petrobras (Machel, 2001).

Metodologia

Este estudo utilizou a técnica potenciométrica para a determinação de gás sulfídrico (H_2S) e enxofre mercaptídico (S em RSH) em altas e baixas concentrações, em amostras de petróleo, nos laboratórios offshore, conforme requisitado pela Petrobras. O sistema analítico é composto pelo equipamento titulador automático Titrand 905, da empresa Metrohn, em que a solução titulante é o nitrato de prata ($AgNO_3$) alcoólico, o solvente de titulação é uma mistura de álcool isopropílico e hidróxido de amônio, o solvente de diluição xileno e os analitos titulados são o H_2S e o enxofre mercaptídico (RSH), sendo este último irrelevante para esse trabalho (N-1380, 2023; ASTM UOP 163, 2010). O ponto de amostragem deve atender os requisitos previstos na ASTM D 4057. Deve-se realizar a limpeza e a purga do ponto de amostragem antes de iniciar a coleta. A amostra deve ser coletada em frasco de 250 mL de boca estreita. Todo o volume do frasco deve ser preenchido. O frasco deve ser inserido em banho de gelo e, transportado imediatamente até o laboratório para execução da análise. A temperatura média do petróleo na EMED é em torno de 60 °C e na estação do *offloading* (transferência de petróleo para outro navio), entre 29 e 37 °C.

A frequência de coleta e análise química das amostras de petróleo para determinação do H_2S no petróleo geralmente segue a seguinte rotina por ponto de amostragem:

- Ponto de amostragem - Estação de medição fiscal (EMED): Uma análise por dia;
- Ponto de amostragem - Estação de *offloading* de proa ou popa: Uma análise na primeira hora após início do *offloading* e uma análise de 6/6h até o término deste.

Para verificação qualitativa do teor de gás sulfídrico utiliza-se uma fita de papel indicador de acetato de chumbo com água reagente. Abre-se o frasco de amostra e coloca-se imediatamente a fita de papel indicador de acetato de chumbo logo acima da boca do frasco, sem tocar na superfície do petróleo. Aguarda-se por um minuto e fecha-se novamente o frasco. O aspecto da fita após a exposição aos vapores emanados pelo frasco aponta para interpretações quanto a concentração de H_2S na amostra, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Aspecto visual da fita de acetato de chumbo.

Aspecto do papel acetato de chumbo	Interpretação
Branco	Concentração muito baixa de gás sulfídrico e de enxofre mercaptídico.
Amarelo ou bege	Concentração muito baixa de gás sulfídrico, presença confirmada de enxofre mercaptídico.
Preto	Presença confirmada de gás sulfídrico, presença possível de enxofre mercaptídico

Para determinação quantitativa ensaio, a amostra original é dissolvida no solvente de titulação e a solução titulante alcoólica de nitrato de prata reage com o gás sulfídrico precipitando sulfeto de prata. Uma vez reagido todo o gás sulfídrico, os mercaptans passam a reagir com a solução titulante. A

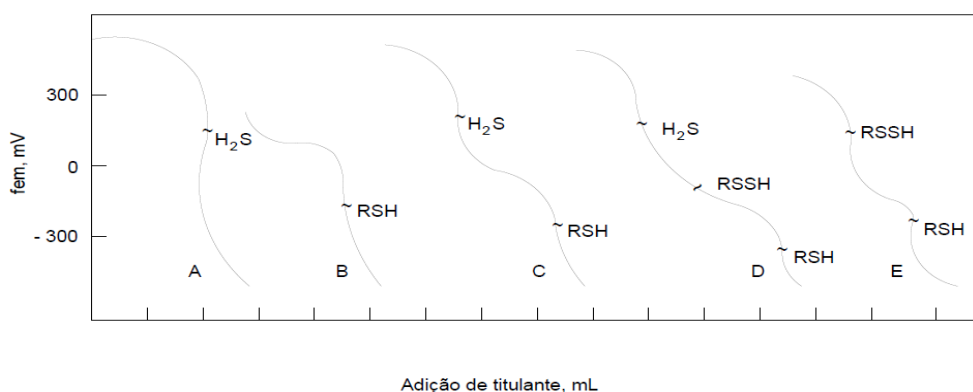
titulação termina quando é atingido um patamar de milivoltagem (mV) negativa constante, da ordem de centenas de milivolts negativos medidos no eletrodo combinado de vidro e anel de prata revestido com sulfeto de prata (N-1380, 2023). A Tabela 2 indica algumas sugestões de alíquota de amostra e concentração de solução alcoólica de titulante.

Tabela 2 - Sugestão de alíquota de amostra e concentração do titulante. Adaptado UOP 163 e N-1380.

Teor de H ₂ S e RSH, mg/kg	Alíquota de amostra, mL ou g	Concentração da solução de AgNO ₃ , mol/L
1,0 - 5,0	50	0,01
6,0 - 50,0	20	0,01
> 50,0	10	0,10

Ao final da titulação o equipamento titulador potenciométrico indica o teor de H₂S da amostra em mg/L, o qual considera o volume de solução titulante, volume da amostra e o fator de conversão de unidades. Os ensaios são realizados em duplicata, e o valor médio indica o teor de H₂S.

Figura 1 - Curvas típicas de titulação potenciométrica (N-1380, 2023).



A partir da N-1380 espera-se que ao final de cada titulação potenciométrica as curvas geradas pelo titulador automático, a depender do analito de interesse, tenham formatos similares aos indicados na Figura 1.

Resultados e Discussão

As primeiras amostras foram coletadas na operação de *offloading* (transferência de petróleo) e na EMED. As titulações potenciométricas foram realizadas com solução alcoólica do titulante AgNO₃ a 0,01 N, alíquotas de 50 mL de petróleo, xileno e solvente de titulação em temperatura ambiente, e iniciando a titulação sem estabilização do potencial inicial. Os resultados qualitativos e quantitativos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados qualitativos e quantitativos da determinação de H₂S no petróleo do *offloading* e da EMED.

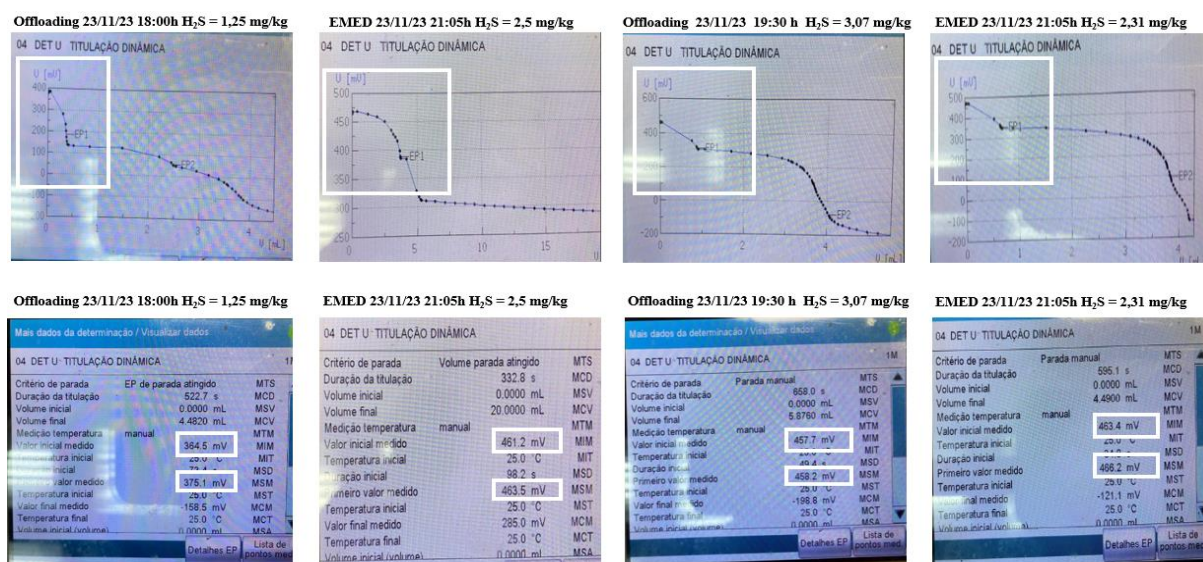
Data	Amostra	Cor - Fita acetato de chumbo	H ₂ S (mg/kg)
23/11/2023 18:00	offloading proa	branca	1,25
23/11/2023 19:00	offloading proa	branca	3,40

23/11/2023 19:30	offloading proa	branca	3,07
23/11/2023 21:05	EMED	bege	2,50
23/11/2023 21:05	EMED	bege	2,31
23/11/2023 00:00	offloading proa	bege	2,81
24/11/2023 06:00	offloading proa	bege	1,78

A partir da Tabela 3 verifica-se que os resultados qualitativos da fita de acetato de chumbo (para as três primeiras análises do *offloading* indicaram baixa concentração de H_2S (cor branca). Por outro lado, os resultados quantitativos da concentração de H_2S no óleo indicaram valores entre 1,25 e 3,40 mg/kg. A temperatura média das amostras antes da titulação foi de 21 °C.

A Figura 2 apresenta algumas curvas de titulação potenciométrica e valores dos potenciais iniciais medidos pelo titulador automático referente as análises indicadas na Tabela 3.

Figura 2 - Resultados de H_2S , curvas de titulação e valores dos potenciais inicial das análises de H_2S na EMED e *offloading*.



A partir da Figura 2 se observa que todas as curvas de titulação potenciométrica divergiram do formato das curvas típicas de titulação potenciométrica indicadas na N-1380. Em todas as análises observa-se que o valor do potencial inicial medido é diferente do primeiro valor medido na penúltima casa decimal. Na mesma direção, observou-se, por exemplo, que no resultado de 3,07 mg/kg de H_2S no *offloading* do dia 23/11 às 19:00 h, os primeiros pontos da curva indicaram pequenas variações de volume ($\Delta V = 0,01$ mL) de $AgNO_3$ adicionado e uma abrupta variação de volume ($\Delta V = 0,706$ mL) de $AgNO_3$ consumido nas imediações do ponto de equivalência da titulação. Inferiu-se que a grande variação de volume consumido de $AgNO_3$ próximo ao ponto de equivalência tenha provocado leitura incorreta da concentração de H_2S , e que esse efeito pode ter ocorrido em função do não resfriamento homogêneo de toda amostra de óleo, do não resfriamento do solvente de titulação e xileno na geladeira, e da não estabilização do potencial inicial antes do início da titulação. Dessa forma, implementou-se ajustes na etapa de amostragem e de execução da análise. Manteve-se o xileno e o solvente de titulação no refrigerador (~ 2 °C); armazenou-se os frascos de amostragem em banho homogêneo de gelo antes

da coleta; após a coleta manteve-se a amostra em banho de gelo por 60 minutos, e antes de iniciar a titulação automática, aguardou-se a estabilização do potencial inicial do equipamento.

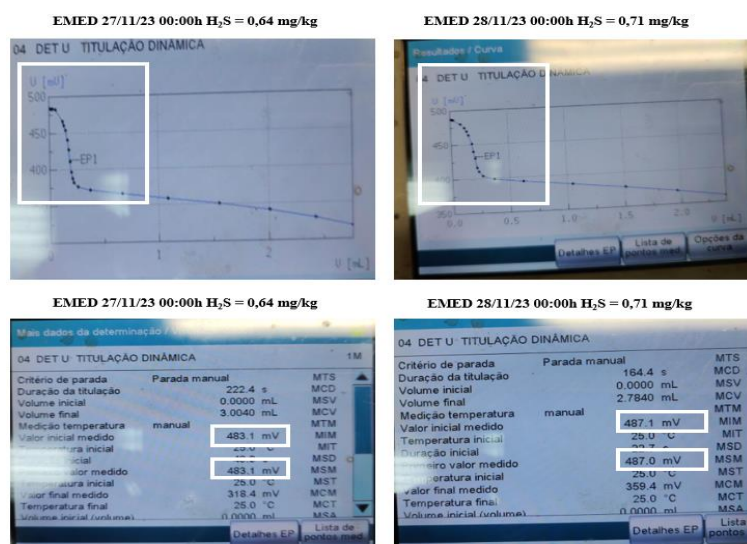
Além das análises de rotina, análises extras foram realizadas e os resultados da concentração H_2S na EMED entre os dias 24/11 e 29/11, após a implementação das melhorias estão reportados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados da concentração de H_2S após implementação dos ajustes na EMED.

Data	Amostra	$AgNO_3$ (N)	Fita acetato de chumbo	V. amostra (mL)	H_2S (mg/kg)
24/11/2023 15:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,68
25/11/2023 06:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,86
25/11/2023 06:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,77
25/11/2023 13:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,62
26/11/2023 00:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,73
26/11/2023 06:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,82
26/11/2023 06:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,79
27/11/2023 00:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,64
28/11/2023 00:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,71
29/11/2023 00:00	EMED	0,01	marrom claro	50	0,67

Verifica-se que todos os valores de H_2S reportados na Tabela 4 ficaram abaixo de 1 mg/Kg e coerentes com o histórico da plataforma. Verifica-se, a partir da Figura 4, duas curvas de titulação similares às curvas características encontradas na N-1380. Os valores de potencial inicial medido e primeiro valor medido emitidos ficaram próximos entre si, e pequenas variações de volume ($\Delta V = 0,010$ e $0,062$ mL) de $AgNO_3$ consumidos foram observadas nas imediações do ponto de equivalência. Inferiu-se que a pequena variação de volume consumido de $AgNO_3$ próximo ao ponto de equivalência resultou na leitura correta da concentração de H_2S . A temperatura média das amostras antes da titulação foi de 8 °C.

Figura 4 - Curvas de titulação potenciométrica, valor inicial medido (potencial) e primeiro valor medido (potencial) das análises de H_2S na EMED após implementação de ajustes.



Utilizou-se a ferramenta *Real Statistics* a partir do software Excel, para verificação da estatística descritiva do conjunto de dados de H₂S na EMED indicados na Tabela 4. O conjunto de dados apresentou uma média do H₂S no petróleo da EMED de 0,73 mg/kg, um baixo desvio padrão de 0,08 e uma variância de 0,006. O teste estatístico de *Shapiro-Wilk* indicou uma distribuição normal da concentração de H₂S na EMED com *p*-valor de 0,856 para o nível de significância de 0,05.

Conclusões

Conclui-se que a implementação das melhorias na rotina de amostragem e execução das análises de titulação potenciométrica proporcionaram o resfriamento homogêneo da amostra de petróleo e a preservação do H₂S no petróleo. A estabilização do potencial inicial antes do início da titulação potenciométrica traduziram-se na produção de curvas de titulação típicas para H₂S e similares às encontradas na norma Petrobras, no reestabelecimento de valores de H₂S no petróleo em patamares coerentes com o histórico do campo e na repetibilidade das análises de titulação potenciométrica.

Referências Bibliográficas

ASTM D4057 - Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products. USA, 2022.

ASTM UOP - 163 - Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration. USA, 2010.

KENRECK, G. Manage hydrogen sulfide hazards with chemical scavengers. Hydrocarbon Processing, 2014.

MACHEL, H. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — old and new insights. Sedimentary Geology, 2001.

MAGALHÃES, A. A. O.; BONFIM, A. L. C. Pré-Qualificação de Sequestrantes de H₂S para injeção em Poços de Petróleo. INTERCORR. Fortaleza, Ceará: ABRACO, 2010.

MAINIER, F. B., ROCHA, A. A. H₂S: Novas rotas de remoção química e recuperação do enxofre. Trabalho apresentado no 2º Congresso de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2003.

PETROBRAS. Norma Petrobras N-1380 Determinação de Gás Sulfídrico e Enxofre Mercaptídico em Petróleo – Método Potenciométrico, revisão F. Rio de Janeiro. Petrobras, 2023.