



# ESTUDO DA INJEÇÃO DO SEQUESTRANTE DE H<sub>2</sub>S NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Fábio Carvalho de Souza

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.  
Tatiana Felix Ferreira, DSc.

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - EPQB**  
Escola de Química  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro  
2019

FÁBIO CARVALHO DE SOUZA

ESTUDO DA INJEÇÃO DO SEQUESTRANTE DE H<sub>2</sub>S NA  
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.  
Prof<sup>ª</sup>. Tatiana Felix Ferreira, DSc.

RIO DE JANEIRO  
SETEMBRO DE 2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Fábio Carvalho

Estudo da injeção do sequestrante de H<sub>2</sub>S na produção de petróleo  
/ Fábio Carvalho de Souza. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ /DEQ, 2019.  
viii, 71 f.: il.

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
Escola de Química / DEQ, 2019.

Orientadores: Fernando L. F.Pessoa  
Tatiana F. Ferreira

1. Ácido Sulfídrico. 2. Sequestrante 3. Etoxilado. 4.Otimização  
(MSc. – UFRJ / EQ / DEQ). I.Título.

FÁBIO CARVALHO DE SOUZA

ESTUDO DA INJEÇÃO DO SEQUESTRANTE DE H<sub>2</sub>S NA  
PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado submetida ao corpo docente da  
Escola de Química como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela  
Universidade Federal do Rio de Janeiro.

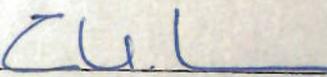
Aprovada por:

Prof.  \_\_\_\_\_

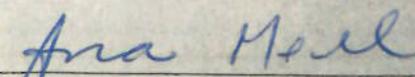
Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Prof.  \_\_\_\_\_

Orientadora: Tatiana Felix Ferreira, DSc.

Prof.  \_\_\_\_\_

Eduardo Mach Queiroz, DSc.

Prof.  \_\_\_\_\_

Ana Mehl, DSc.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, em primeiro lugar, pela vida e por permitir que chegasse até aqui;
- Aos meus pais, Rose Mary e Jonas Cândido; aos meus irmãos, Flávia e Márcio; minha namorada Thaís; minha filha Sofia e aos meus familiares, que sempre acreditaram em mim e estiveram ao meu lado, incentivando-me;
- Aos meus orientadores Fernando Pellegrini e Tatiana Felix, que foram mais do que orientadores, grandes amigos;
- As minhas colegas do mestrado na UFRJ Ana Blanco e Kelly Laeber, pela fundamental colaboração durante todo o processo desde as disciplinas até a dissertação;
- A toda comissão gestora da CAPES;
- A minha grande homenagem ao professor DSc. Peter Seidl da UFRJ/EQ, um grande mestre dentro e fora das salas de aula;
- Aos professores DSc. Ewerton Calixto e DSc. André Young que me guiaram durante todo período de pesquisa;
- À professora DSc. Flávia Carvalho de Souza pelas revisões e ajustes;
- À professora DSc. Verônica Calado, a ajuda e o suporte que nunca deixou de me apoiar desde o primeiro dia na UFRJ;
- Aos profissionais da Secretaria Roselee Abreu e Júlio Carmo sempre prontos atendendo com a atenção necessária que todos da instituição merecem;
- A todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

## RESUMO

SOUZA, Fábio Carvalho. Estudo da injeção do sequestrante de  $H_2S$  na produção de petróleo. Orientadores: Fernando L. P. Pessoa e Tatiana F. Ferreira. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), normalmente presente em reservatórios de petróleo, é um gás tóxico e corrosivo que pode ter sua origem associada ao metabolismo de bactérias ou reações termoquímicas. Este gás, que já está presente na atmosfera, pode ser convertido em dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), contribuindo para o efeito estufa. Na presença de água forma ácido sulfúrico e precipita como chuva ácida. Dadas as suas propriedades físico-químicas, o  $H_2S$  tende a acumular-se em espaços com pouca ventilação; sendo uma questão séria quanto à segurança em processos operacionais. Mesmo em baixas concentrações, causa problemas de saúde e é letal em concentrações próximas a 700 ppm. No entanto, o potencial corrosivo também deve ser considerado, principalmente durante a produção, pois a tubulação pode ser afetada gerando vazamentos. Portanto, o tratamento deve ser eficaz próximo ao reservatório durante o processo de produção de óleo. Esses problemas de corrosão devem ser evitados pela efetiva redução ou remoção desse gás da corrente de óleo. O uso de sequestrantes de  $H_2S$  na indústria do petróleo é uma prática útil para remover ou reduzir a concentração desse gás no fluido produzido. Sequestrantes de sulfeto de hidrogênio baseados em etoxilados são muito utilizados, pois são substâncias líquidas que podem ser usadas em sistemas de gás, podendo ser injetadas diretamente no fluido com grande capacidade de mistura. O etoxilado reage com o  $H_2S$  resultando produtos solúveis e inertes, que são coletados durante o sistema de produção. A fim de monitorar a concentração de  $H_2S$ , um software SIMSeq 1.0 foi usado para simular condições operacionais com base em dados reais de poços de petróleo. Usando este software, várias simulações foram realizadas e o volume ótimo de injeção foi determinado. Após o volume definido, foi realizada análise de sensibilidade para diferentes profundidades de injeção de sequestrantes ao longo da coluna do poço. Os resultados permitiram traçar a melhor correlação entre o fluxo de etoxilado e sua profundidade de injeção. Isso foi feito comparando a profundidade da injeção ao longo dos pontos de injeção no poço. Esses resultados foram usados para construir um modelo preditivo no software STATISTICA com uma distribuição entre o volume de injeção e eficiência de sequestro para apoiar a construção de um algoritmo de otimização que será acoplado ao simulador utilizado para que de forma automática realize otimização das variáveis escolhidas. Os resultados deste estudo nos levam a crer que, para o poço estudado, considerando simulações e análises estatísticas realizadas, a profundidade e vazão de injeção ótimas para ter concentrações de  $H_2S$  abaixo de 5 ppm devem ser 9500 m para profundidade e 45 L / h vazão.

**Palavras chave:** Sulfeto de hidrogênio, produção de petróleo, sequestrante, corrosão, simulador.

## ABSTRACT

SOUZA, Fábio Carvalho. Estudo da injeção do sequestrante de H<sub>2</sub>S na produção de petróleo. Orientadores: Fernando L. P. Pessoa e Tatiana F. Ferreira. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S), usually present in oil reservoirs, is a toxic and corrosive gas that may have its origin associated with bacteria's metabolism or thermochemical reactions. This gas which is already present in the atmosphere can be converted into sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>), contributing to the greenhouse effect. In presence of water it forms sulfuric acid and precipitates as acid rain. Given its physicochemical properties, H<sub>2</sub>S tends to accumulate in spaces with little ventilation; being a serious condition in operational processes. Even in low concentrations it causes health problems, and it is lethal in concentrations close to 700 ppm. Nevertheless, the corrosive potential must also be considered, mainly during production due to the piping can be affected with leaks. Therefore, the treatment should still be effective close to the reservoir during the oil production process. These problems must be overcome by the effective reduction or removal of this gas from the oil stream. The use of H<sub>2</sub>S scavengers in oil industry is a useful practice in order to remove or reduce gas concentration. Hydrogen sulfide scavengers based on ethoxylates are used, since they are liquid substances that can be used in gas systems, being able to be injected directly into the stream with great mixing capacity. The ethoxylated reacts with H<sub>2</sub>S producing soluble and inert products, which are collected during production system. In order to monitoring H<sub>2</sub>S concentration, a software SIMSeq 1.0 was used to simulate operational conditions based on real data from oil wells. Using this software, several simulations were carried out and the optimum injection volume was determined. After the volume set, sensitivities analysis was carried out for different injection depths of scavengers along the well string. The results allowed to draw the best correlation between ethoxylated flowrate and its injection depth. It was done by comparing the scavenger injection depth along the points of injection into wellbore. These results were used to build a predictive model in STATISTICA software with a distribution between volume of injection and sequestration efficiency to support an optimization algorithm construction coupled to simulator automating the process. Results from this study lead us to believe that for the well studied, considering simulations e statistical analysis performed, the optimum injection depth and flowrate to have H<sub>2</sub>S concentrations below 5 ppm should be 9500 m for depth and 45 L/h flow rate.

**Keywords:** Hydrogen sulfide, Petroleum production, scavenger, corrosion, simulator.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de formação das rochas .....	4
Figura 2: Deposição da matéria orgânica .....	5
Figura 3: Rocha geradora e reservatório .....	6
Figura 4: Maiores reservas provadas de petróleo .....	7
Figura 5: FPSO Cidade de São Paulo.....	15
Figura 6: Distribuição das espécies $H_2S$ , $HS^-$ e $S^{2-}$ em função do pH da solução .....	19
Figura 7: Exemplo de um processo de corrosão.....	23
Figura 8: Estrutura química da triazina (anel saturado) e da triazina (anel insaturado) .....	27
Figura 9: Reação de eliminação de $H_2S$ pela triazina.....	28
Figura 10: Obtenção do etoxilado através de reação entre o formaldeído e etileno glicol.....	31
Figura 11: Diagrama esquemático do poço estudado.....	37
Figura 12: Tela de operação do SIMSEQ 1.0. ....	45
Figura 13: Gráfico de pressão extrapolada obtido através de regressão linear. ....	46
Figura 14: Tela para inserção dos dados de entrada de produção do poço e a concentração de $H_2S$ desejada.....	47
Figura 15: Tela de inserção dos dados de entrada da coluna para determinação do ponto de injeção.....	48
Figura 16: Diagrama de otimização. ....	52
Figura 17: Produção de $H_2S$ do poço estudado sem injeção de sequestrante.....	55
Figura 18: MSR da Concentração de $H_2S$ na fase gasosa (ppm) obtido pelo DCCR 2 <sup>2</sup> . ....	57
Figura 19: MSR da distância de sequestro de $H_2S$ (m) obtido pelo DCCR 2 <sup>2</sup> . ....	58
Figura 20: Comparativo entre dados simulados no SIMSEQ 1.0 e dados obtidos no programa Statistica para Vazão de injeção x Concentração de $H_2S$ . ....	59
Figura 21: Comparativo entre dados simulados no SIMSEQ 1.0 e dados obtidos no programa Statistica para Distância de sequestro x Profundidade de Injeção. ....	60
Figura 22: Estudo comparativo de incremento de água de formação em diferentes vazões de injeção de sequestrante. ....	61
Figura 23: Estudo comparativo de incremento d'água de formação em diferentes profundidades de injeção de sequestrante. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do petróleo .....	8
Tabela 2: Classificação quanto aos subprodutos do petróleo.....	9
Tabela 3: Efeito do Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos .....	21
Tabela 4: Configuração da pressão e temperatura ao longo da linha de produção do poço estudado.....	38
Tabela 5: Propriedades e composições molares dos fluidos na liberação flash experimental realizada a 40,0 °C. 3022,0 – 3067m, intervalo produtor.....	39
Tabela 6: Propriedades da fase óleo na liberação diferencial (análise PVT) do fluido do poço, amostra de fundo monofásica, intervalo produtor 3022 - 3067 m, na temperatura de 89°C. Pressão de bolha (P), Fator volume de formação do óleo (Bo), Razão de solubilidade (Rs), Viscosidade do óleo e do gás ( $\mu$ ), Densidade do óleo e gás ( $\rho_o$ ), $P_{sat}^1$ - Pressão que o gás será liberado do óleo.....	40
Tabela 7: Composição da Água de formação (mg/L) coletada a 3140,6 m. ....	41
Tabela 8: Perfil de pressão de produção no poço estudado.....	43
Tabela 9: Variáveis e níveis utilizados no DCCR 2 <sup>2</sup> .....	43
Tabela 10: Valores pressão ao longo do trecho do poço estudado.....	46
Tabela 11: Conjunto de dados de entrada para as simulações realizadas no SIMSEQ 1.0. ....	47
Tabela 12: Distância e tempo de sequestro de H <sub>2</sub> S e suas concentrações na fase gasosa e na fase líquida na UEP para cada condição avaliada no DCCR 2 <sup>2</sup> . ....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ANM</b>	Árvore de Natal Molhada
<b>ANOVA</b>	<i>Analysis of Variance</i>
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo
<b>API</b>	<i>American Petroleum Institute</i>
<b>BCP</b>	Bombeamento de Cavidade Progressiva
<b>BCS</b>	Bombeamento Centrifugo Submerso
<b>BHA</b>	<i>Bottom Hole Assembly</i>
<b>BM</b>	Bombeio Mecânico
<b>BOP</b>	<i>Blow Out Preventer</i>
<b>BRS</b>	Bactérias Redutoras de Sulfato
<b>BSW</b>	<i>Basic Water and Sediment</i>
<b>CBL</b>	<i>Cement Bound Log</i>
<b>CNP</b>	Conselho Nacional do Petróleo
<b>COP</b>	<i>Column of Production</i>
<b>CSTS</b>	<i>Corrosão sob Tensão por Sulfetos</i>
<b>DCCR</b>	Delineamento Composto Central Rotacional
<b>DEA</b>	Dietanolaminas
<b>DNPM</b>	Departamento Nacional de Produção Mineral
<b>DP</b>	<i>Dynamic Position</i>
<b>EPRI</b>	<i>Egyptian Petroleum Research Institute</i>
<b>FORTTRAN</b>	<i>Formula Translation System</i>
<b>FPO</b>	<i>Floating Production and Offloading</i>
<b>FPS</b>	<i>Floating Production Systems</i>
<b>FPSO</b>	<i>Floating Production and Offloading</i>
<b>FSU</b>	<i>Floating Storage Unit</i>
<b>GL</b>	<i>Gas Lift</i>

<b>GLC</b>	<i>Gas Lift Contínuo</i>
<b>GLI</b>	<i>Gas Lift Intermitente</i>
<b>GLV</b>	<i>Gas Lift Valve</i>
<b>GN</b>	Gás Natural
<b>GPS</b>	<i>Ground Positioning System</i>
<b>HCR</b>	<i>High Collapse Resistant</i>
<b>KNN</b>	<i>K-Nearest Neighbors</i>
<b>LWD</b>	<i>Logging While Drilling</i>
<b>MD</b>	<i>Measure Depth</i>
<b>MDEA</b>	N-Metildietanolamina
<b>MEA</b>	Monoetanolamina
<b>MIQ</b>	Mandril de Injeção Química
<b>MSR</b>	Metodologia de Superfície de Resposta
<b>MWD</b>	<i>Measure While Drilling</i>
<b>OSHA</b>	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
<b>PDC</b>	<i>Polycrystalline Diamond Compact</i>
<b>PVT</b>	Pressão Volume Temperatura
<b>RGO</b>	Razão Gás Óleo
<b>S.A.</b>	Sociedade Anônima
<b>SMS</b>	Segurança Meio Ambiente e Saúde
<b>SVM</b>	<i>Support Vector Machine</i>
<b>TCI</b>	<i>Tungsten Carbide Insert</i>
<b>TDP</b>	<i>Touch Down Point</i>
<b>TEG</b>	Trietilenoglicol
<b>TOG</b>	Teor de Óleo e Graxa
<b>TVD</b>	<i>True Vertical Depth</i>
<b>UEP</b>	Unidade Estacionária de Produção
<b>VBA</b>	<i>Visual Basic for Applications</i>

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 –PETRÓLEO.....	4
2.2 – EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO .....	9
2.3 – UNIDADES DE PRODUÇÃO OFF-SHORE.....	13
2.4 – PROCESSAMENTO PRIMÁRIO .....	15
2.5 – GÁS SULFETO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> S) .....	18
2.5.1 – ORIGEM DO H <sub>2</sub> S .....	19
2.5.2 – PROBLEMAS CAUSADOS PELO H <sub>2</sub> S .....	20
2.5.2.1 – TOXICIDADE DO H <sub>2</sub> S .....	20
2.5.2.2 – CORROSIVIDADE DO H <sub>2</sub> S .....	22
2.5.3 – CONTROLE/REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S .....	24
2.5.3.1 – SEQUESTRANTES .....	25
2.5.3.1.1 – TRIAZINAS .....	27
2.5.3.1.2 – ALCANOLAMINAS .....	30
2.5.3.1.3 – ETOXILADOS.....	31
2.5.3.1.4 – OTIMIZAÇÃO DO SEQUESTRANTE .....	32
2.5.3.1.4.1 - MÉTODOS PROBABILÍSTICOS.....	32
2.5.3.1.4.2 - MÉTODOS DETERMINÍSTICOS .....	33
2.5.3.1.5 – SIMULADOR SIMSEQ.....	34
3 – OBJETIVO DO TRABALHO.....	35
3.1 – OBJETIVOS GERAIS .....	35
3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	35
4 – METODOLOGIA .....	36
4.1– CONDIÇÕES DE CONTORNO DO POÇO EM ESTUDO.....	36

4.2- FAIXA OPERACIONAL.....	42
4.3 - REDUÇÃO DOS LIMITES OPERACIONAIS E ESCOLHA DO MODELO ESTATÍSTICO .....	42
4.4 – SIMULAÇÃO .....	44
4.5 – OTIMIZAÇÃO DA INJEÇÃO NO POÇO .....	48
4.6 – ALGORITMO DE OTIMIZAÇÃO.....	50
4.6.1 – HOOKE JEEVS - ALGORITMO DE OTIMIZAÇÃO .....	51
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
6 – CONCLUSÕES.....	63
7 – PROPOSTAS FUTURAS .....	65
8 - BIBLIOGRAFIA.....	66

## 1. INTRODUÇÃO

Fonte de energia que alimenta as cidades e a indústria, o petróleo é utilizado pela humanidade por mais de um século e meio. Por meio de seus benefícios, ele se mantém ainda hoje como uma das principais fontes energéticas que move o mundo, apesar de diversas tentativas de substituição.

Além do uso como combustíveis, o petróleo também é disputado pela indústria petroquímica que transforma principalmente o nafta e o gás natural (GN) em uma grande diversidade de produtos, trazendo mais valor agregado ao produto final. Energia do futuro ou não, hoje ele ainda é utilizado na locomoção, indústrias de transformação ou como fonte de calor. Por possuir diversas possibilidades de composição, o petróleo encontrado em uma formação dificilmente será idêntico ao outro.

O que deve ser levado em consideração nas etapas de produção e refino é que não é somente o petróleo que é extraído após a etapa de exploração, resíduos como areia, água e frações de enxofre também contemplam o chamado óleo bruto produzido. Por exemplo, a maioria do petróleo extraído contém altos teores de enxofre. O petróleo também pode ser classificado como *sour petroleum* (petróleo azedo), quando há maior quantidade de enxofre, já o com menor teor de enxofre é denominado *sweet petroleum* (petróleo doce). O petróleo com maior quantidade de frações leves pode ser preferencialmente direcionado para a produção de combustíveis e a nafta para indústria petroquímica. Quando queimado, o óleo doce pode emitir menor quantidade de gases do efeito estufa, com menor impacto ambiental comparado ao azedo. Com base nesses conceitos de classificação das frações e impurezas produzidas o valor do petróleo pode aumentar ou diminuir. O ideal é que todas as impurezas sejam removidas ainda no processo primário de produção, que ocorre ainda no campo, através de equipamentos e processo de separação.

Por se tratar de um produto com alto risco de contaminação, o petróleo pode provocar graves danos ao meio ambiente no caso de derramamento em águas de oceanos, mares ou com a superfície do solo. Infelizmente, nos últimos anos presenciamos acidentes ambientais envolvendo vazamento de petróleo, sejam elas unidades produtoras ou de transporte, onde quando ocorre no oceano, as consequências ambientais podem ser drásticas (Macondo, Deepwater Horizon, EUA 2010), pois afetam ecossistemas podendo provocar grande quantidade de mortes entre peixes e outros animais marítimos, onde nem sempre as medidas de limpeza e descontaminação conseguem minimizar o

problema. Porém a contaminação pode ocorrer mesmo sem haver um derramamento, que é o caso de vazamentos de gases produzidos como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Estes componentes além de tóxicos (capazes de causar intoxicações, lesões e mortes aos seres humanos) são corrosivos, o que prejudica toda a cadeia do petróleo do reservatório até a refinaria.

Vazamentos do sulfeto de hidrogênio a todo momento são relatados na literatura (CAMARGO 2011) e mídia, que resultam em mortes ou podem ocasionar danos irreparáveis ao meio ambiente, servindo educacionalmente para alertar a necessidade de normas e procedimentos para mitigar e/ou impedir tais vazamentos. Já nas refinarias, estes vazamentos têm deixado um rastro de corrosão causando falhas em equipamentos, que podem resultar em intoxicações, e até evacuações de localidades próximos às refinarias, causando transtorno e perdas irreparáveis. Além dos danos já citados, esses vazamentos podem ocasionar incêndios, explosões e, em última consequência, mortes de operários e de pessoas comuns, alheias a toda conjuntura que envolve, direta e indiretamente, a operação. Um vazamento acidental de  $\text{H}_2\text{S}$  representa uma constante ameaça, pois este está presente em diversas fases do processamento do petróleo e do tratamento do gás nas unidades de processo das refinarias.

Embora existam vários métodos de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  utilizados na produção do óleo bruto, a mais utilizada pela indústria atual é a injeção de sequestrantes em pontos estratégicos do sistema. Uma das maneiras mais eficazes de combater o  $\text{H}_2\text{S}$  é sequestrá-lo ainda em ambiente subterrâneo, seja ele após sua saída da formação rochosa e antes de atingir o processo primário, resguardando assim o meio ambiente, as vidas envolvidas e todos os equipamentos, trazendo uma condição operacional muito mais segura.

O tratamento químico proposto aqui neste trabalho, denominado sequestro, tem o objetivo de reduzir/eliminar o  $\text{H}_2\text{S}$  a níveis operacionais aceitáveis através de uma substância chamada sequestrante, capaz de reagir com uma ou mais espécies de sulfeto ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ) convertendo-as a formas menos reativas, tendo como produto uma substância inerte ao meio. Esta substância ao final do sequestro pode ser recuperada e reutilizada, aumentando ainda mais sua eficiência. Para tal, a substância é injetada no caminho percorrido pelo óleo bruto reagindo e convertendo as espécies de sulfeto, com um menor tempo e trecho possível, tudo determinado pela eficiência de remoção e ambientes estratégicos a qual é submetida. Descrever esta eficiência para tornar tempo e deslocamento menores possíveis, tendo em vista se tratar de uma otimização de um processo é o nosso grande desafio hoje.

A otimização do processo deve ser avaliada com variáveis controláveis, sendo elas vazão e profundidade de injeção do sequestrante, que se administradas corretamente resultarão em menores tempo e deslocamento do petróleo bruto impregnado com  $H_2S$ , diminuindo também a concentração final do gás corrosivo admitida operacionalmente.

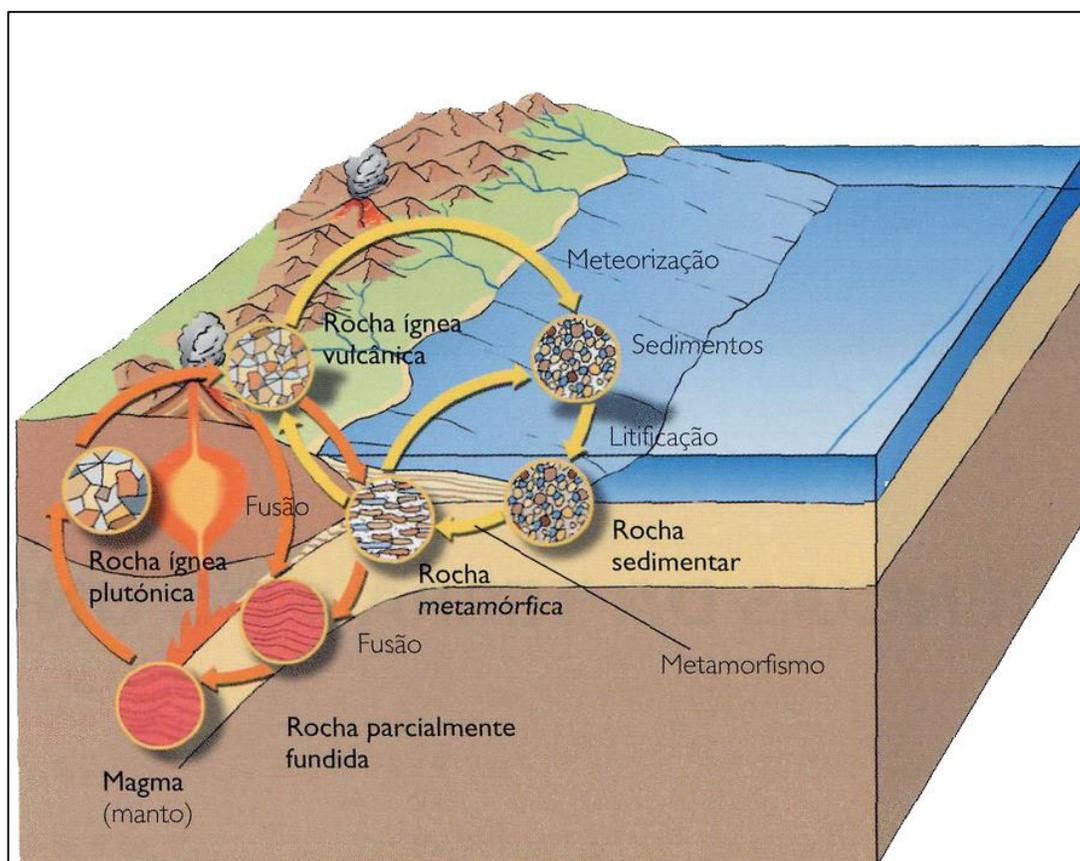
O presente trabalho tem o desafio de, utilizando um software de simulação que descreve o comportamento do sequestro do  $H_2S$  durante o processo de produção, otimizar a vazão do volume bem como a profundidade de injeção do sequestrante. Para tal, dados reais de um poço produtor foram utilizados para testes, construção e validação do modelo. O resultado do trabalho será o início de um módulo de otimização que será acoplado ao simulador utilizado para que de forma automática realize otimização das variáveis escolhidas.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 –PETRÓLEO

O petróleo, combinação complexa de hidrocarbonetos, é encontrado na maioria dos casos abaixo da terra ou no fundo dos mares, geralmente em grandes profundidades. Sua formação se deu devido a ação da própria natureza (calor, pressão e bactérias) que transformou restos de animais e vegetais, em sua maioria plânctons e fito-plânctons, depositados há milhares de anos no fundo de antigos mares e lagos. Com o correr dos anos outras camadas foram se depositando sobre essa matéria orgânica, e a ação do tempo, do calor e da pressão transformou aquela matéria orgânica em petróleo. Essa é a principal razão pela qual o petróleo por muitas vezes só pode ser encontrado em locais onde ocorreu esta acumulação, estes locais são chamados de bacias sedimentares (Figura 1).

Figura 1. Ciclo de formação das rochas

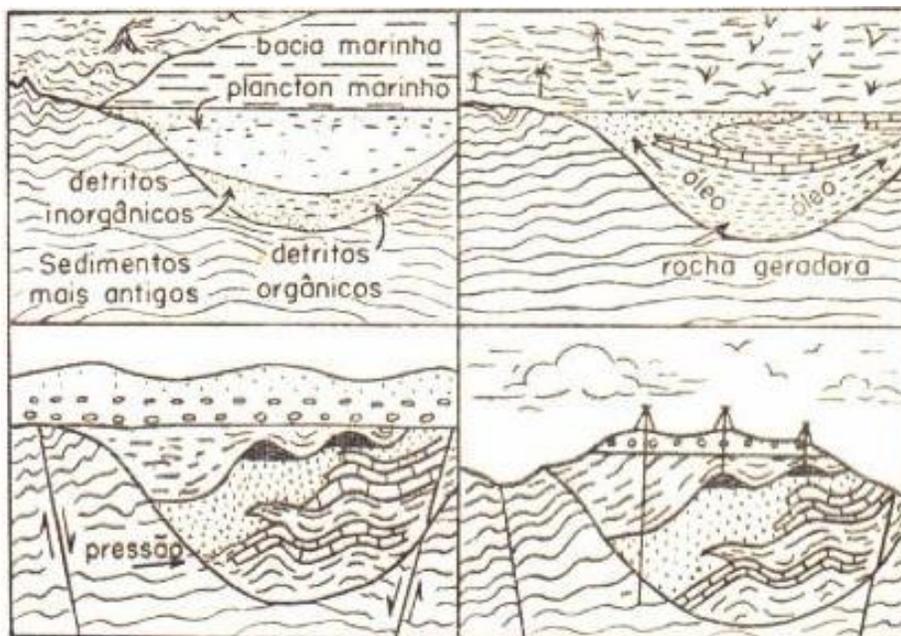


WILSON et. Al 2010

As condições para aparecimento do petróleo foram reunidas pela natureza num trabalho de milhões de anos. Acredita-se que as jazidas petrolíferas mais novas têm 10 milhões de anos, enquanto as mais antigas foram formadas há 400 milhões (WILSON et. al 2010).

Durante alguns intervalos de tempo da longa história da Terra, uma enorme massa de organismos vegetais (em sua grande maioria plânctons) e animais foram, pouco a pouco, depositando-se no fundo dos mares e lagos (Figura 2). Pela ação do calor e da pressão provocada pelo seguido empilhamento de camadas, esses depósitos orgânicos transformaram-se, mediante reações termoquímicas.

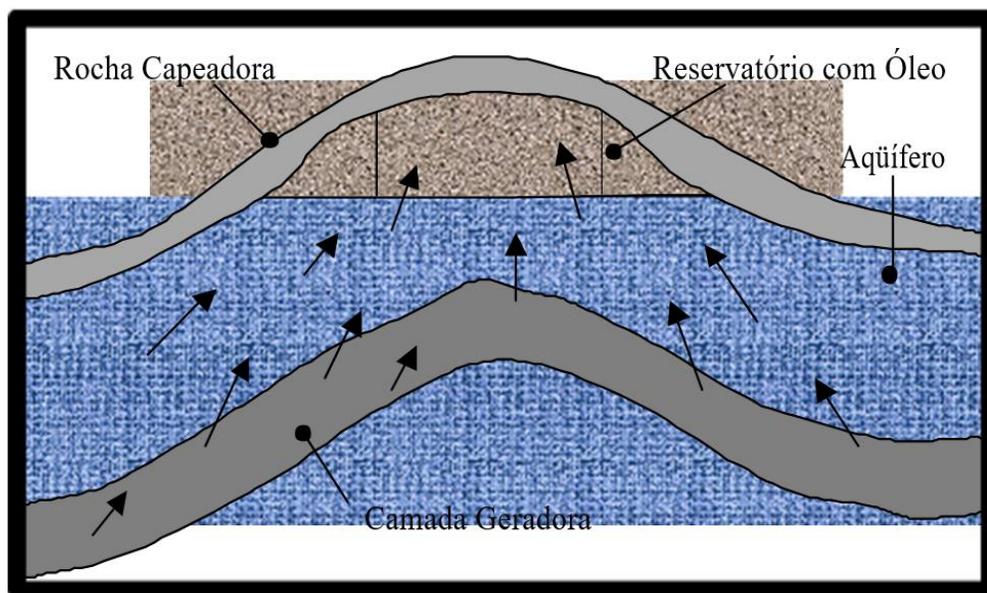
Figura 2: Deposição da matéria orgânica



SANSONE 2011

Um sistema petrolífero ou sistema acumulador de petróleo (Figura 3) pode ser definido como um sistema natural com uma rocha geradora ativa e a matéria orgânica, incluindo todos os elementos naturais imprescindíveis e os processos necessários para formação das jazidas. São elementos essenciais: rocha geradora de petróleo, rocha reservatório, rocha selante, rochas de sobrecarga e trapa.

Figura 3: Rocha geradora e reservatório



GOMES 2004

A rocha matriz, onde o petróleo é gerado, deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequada, bem como ter sido submetida ao estágio de evolução térmica necessária para a degradação do querogênio. Rochas geradoras são normalmente constituídas de material detrítico de granulometria muito fina (fração argila), tais como folhelhos (0.0625 – 0.025 mm) ou calcilitos, representantes de antigos ambientes sedimentares de baixa energia e que experimentaram, por motivos diversos, explosões de vida microscópica (SILVA 2007).

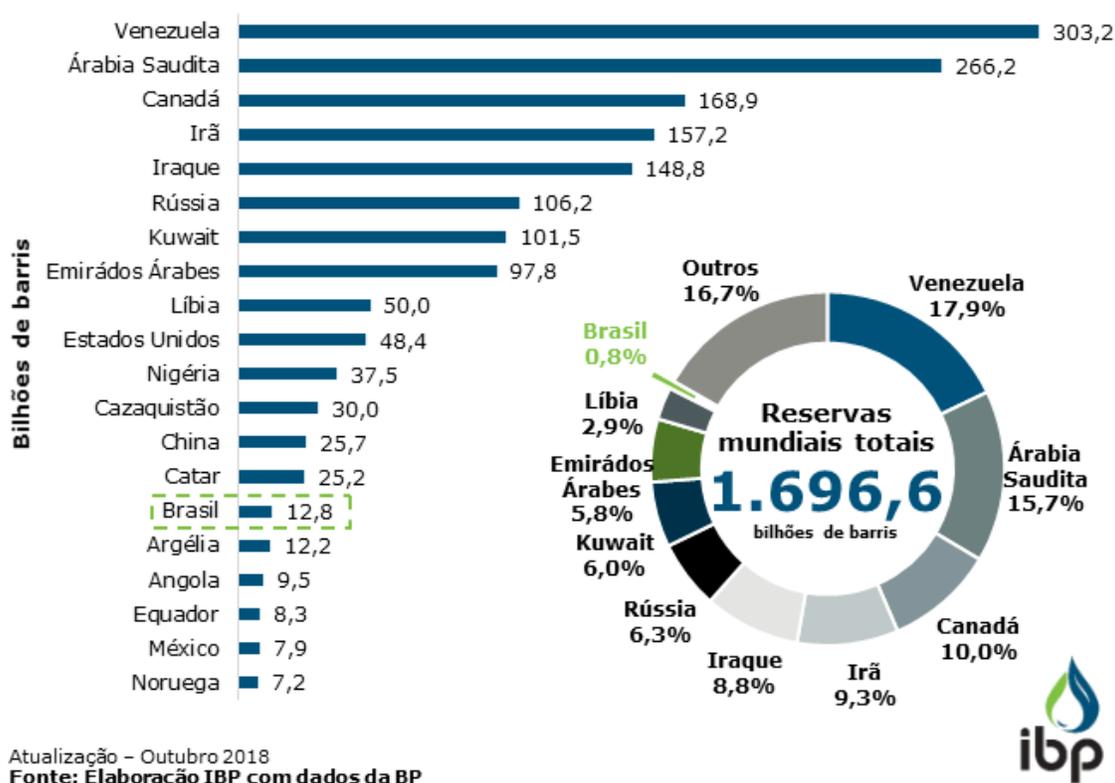
O petróleo não se acumula na rocha onde foi gerado, mas migra por entre rochas porosas e permeáveis no sentido da pressão mais baixa, fluindo pelos poros das rochas até encontrar uma camada impermeável que bloqueie seu escapamento, denominada selante. Chama-se rocha reservatório a rocha armazenadora do petróleo, e trapas ou armadilhas os obstáculos naturais que impedem sua migração para zonas de pressão ainda mais baixa. A não existência destas condições faz com que grande parte do petróleo gerado se perca.

Existem no mundo alguns pólos de petróleo, ou seja, regiões que reuniram estas características excepcionais para seu aparecimento, o Oriente Médio, onde estão uma grande parcela das reservas mundiais. É interessante notar que as seis maiores reservas de petróleo do mundo estão em países de pequena extensão territorial: Arábia Saudita, Iraque, Kuwait, Abu Dhabi, Irã e Venezuela. Isso demonstra que, como qualquer recurso mineral, a distribuição de jazidas de petróleo não tem relação com o tamanho

do país ou seu grau de desenvolvimento, mas depende somente de fatores controlados pela natureza descritos anteriormente. A distribuição pouco uniforme do petróleo nas várias regiões do mundo determinou que existam hoje apenas 80 países produtores, em maior ou menor escala (CAMARGO 2011).

Depois de um longo período de produção, essas reservas de petróleo fatalmente podem se esgotar (Figura 4). A relação reservas/produção/consumo mundial mostra que dentro de 50 anos apenas seis países terão possibilidade de exportar petróleo. São eles: Arábia Saudita, Iraque, Kuwait, Emirados Árabes Unidos, Venezuela e México, isso caso não ocorram descobertas de campos gigantes e supergigantes, o que não é improvável, pelo avançado estágio exploratório das bacias sedimentares mais favoráveis. Antes que o petróleo chegue ao fim, certamente serão encontrados substitutos para as necessidades mundiais de energia GOMES 2004.

Figura 4: Maiores reservas provadas de petróleo



No Brasil, grandes estados como Pará, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás e Minas Gerais, apesar de possuírem bacias sedimentares e de já terem passado por vários processos exploratórios, têm pouca ou nenhuma reserva de petróleo. Isso pode ser explicado por estas zonas estarem localizadas no centro do continente e conseqüentemente no centro das placas tectônicas, zonas distantes das zonas de drift e deposicionais (MILANI 2007). A maior parte de nossas reservas (cerca de 85%) está localizada no mar, na Bacia de Campos e Santos.

Dependendo da fração produzida, teremos uma classificação diferente de petróleo (tabela 1) sendo ela determinada pelo grau API (American Petroleum Institute), que especifica sua densidade em relação a da água a uma temperatura de 60 graus Fahrenheit, como está apresentado na Equação 1.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{Gravidade\ Específica} - 131,5 \quad \text{Equação 1}$$

Desse modo a classificação do tipo de petróleo é descrita pela tabela 1.

Tabela 1: Classificação do petróleo

<i>Classificação</i>	<i>°API</i>
<i>Leve</i>	> 31,1
<i>Médio</i>	> 22,3 e < 31,1
<i>Pesado</i>	> 10 e < 22,3
<i>Extra Pesado</i>	< 10

ANP

Apesar de sua base composta por hidrocarbonetos, o petróleo é constituído também por compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, resinas, asfaltenos e metálicos como ferro, cobre e zinco. Estes compostos são determinantes na classificação do petróleo segundo os subprodutos gerados após o refino (Tabela 2).

Tabela 2: Classificação quanto aos subprodutos do petróleo

<i>Classe</i>	<i>Características</i>
<b><i>Classe parafínica</i></b>	Corresponde aos óleos leves e de baixa viscosidade. O teor de resina e asfalto é inferior a 10%.
<b><i>Classe parafino-naftênica</i></b>	Corresponde aos óleos com viscosidade e densidade moderada. O teor de resina e asfalto é de 5 a 15%.
<b><i>Classe naftênica</i></b>	Corresponde aos óleos menos representativos em relação ao volume total de petróleo. Sua origem está relacionada à alteração bioquímica dos óleos parafínicos e parafino-naftênicos.
<b><i>Classe aromática intermediária</i></b>	Corresponde aos óleos pesados. O teor de resina e asfalto é de 10 a 30%. Esse normalmente é encontrado no Oriente Médio e na Venezuela.
<b><i>Classe aromático-naftênica</i></b>	Corresponde aos óleos originados a partir dos processos de degradação de óleos parafínicos. O teor de resina e asfalto é de mais de 35%. Geralmente encontrados na África Ocidental.
<b><i>Classe aromático-asfáltica</i></b>	Corresponde aos óleos originados a partir dos processos de biodegradação. O teor de resina e asfalto é de mais de 35%. Pode ser encontrado no Canadá, Venezuela e na França.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)

## 2.2 – EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

O ciclo de produção de petróleo é composto de algumas fases e a primeira delas é a exploração. Seu objetivo é a localização das bacias sedimentares, determinação do tamanho do reservatório, cálculo do volume acumulado e a ser extraído (cubagem). Para cada etapa uma ferramenta é utilizada. Na prospecção uma série de estudos e técnicas de diversas áreas e ciências

são empregadas para este fim. Uma mescla entre as disciplinas do estudo da crosta terrestre e seu mecanismo de formação, geologia, e a investigação do subterrâneo através de medidas indiretas, geofísica, são empregados nesta para o direcionamento e confecção de um projeto que visa a exploração de um determinado campo. Com base nestas informações uma equipe multidisciplinar (geólogos, geofísicos e engenheiros) constrói o projeto de exploração e faz o estudo de viabilidade técnica e financeira, que decreta se o projeto vai ser implementado ou não naquele momento. Projetos as vezes podem não ser viáveis devido à falta de tecnologia, investimento financeiro ou cenário econômico da região, mas em uma determinada época este conceito pode se alterar com a descoberta de uma nova tecnologia ou aumento do preço do barril, tornando-o viável novamente.

A perfuração é o processo pelo qual existe o primeiro contato direto entre a equipe multidisciplinar e a formação, até agora intocável. Nesta etapa são requeridos basicamente: sonda de perfuração, BHA (Bottom hole assembly), coluna de perfuração e a broca. Na perfuração, uma das grandes preocupações é a segurança operacional, razão pela qual diversos equipamentos de segurança são utilizados. Com o avanço da tecnologia, os poços terrestres deram lugar aos poços marítimos, cuja complexidade, custos e riscos são essencialmente maiores.

Terminado processo de perfuração, o poço é entregue a equipe de completação, que é responsável por equipar o poço, onde novamente é previamente confeccionado um projeto com método de exploração, que será utilizado naquele poço como método de elevação, que é determinado pelas variáveis profundidade, tipo de fluxo, viabilidade econômica e características de petróleo a ser extraído.

Ainda antes da completação, algumas análises são realizadas para confirmar tudo que foi previsto pela equipe multidisciplinar durante a perfuração. Estas análises são necessárias pois a completação de poços também é uma operação de alto custo e o processo pode ser interrompido caso o resultado destas análises não seja positivo. A avaliação de formações, através de medições, indica se um poço vai ser economicamente viável através de valores de pressão e temperatura coletados, bem como a vazão de petróleo e suas propriedades. Também nesta etapa se confirma o tipo de completação a ser instalado e os equipamentos que vão compor o poço.

A operação de completação é uma intervenção subsequente à perfuração de um poço que, ao interligar o reservatório de hidrocarbonetos à unidade estacionária de produção (UEP), permite que seja conectado de maneira segura e controlada. Essa operação consiste na instalação de

equipamentos tanto no interior do poço de petróleo como também no seu exterior, responsáveis pelo controle da vazão dos fluidos e funções auxiliares, como aquisição de dados, controle da produção de areia e elevação artificial. Esses equipamentos permitem uma maior segurança na operação do poço, seja durante as intervenções ou durante a vida produtiva do poço, proteção do meio ambiente evitando derramamento de óleo ou escape de gases para a atmosfera, proporcionam a obtenção da maior vazão de óleo/gás permitida pelo gerenciamento do reservatório e otimizam a produção do poço com a maior longevidade possível, reduzindo o número de intervenções futuras no poço e, conseqüentemente, reduzindo o custo total do projeto. A instalação destes equipamentos é externa e interna ao poço. No caso de um poço *off-shore*, para conectar a UEP ao poço será preciso a instalação de *risers*, equipamentos resistentes que permitem a passagem de dutos de produção, que protegerão os *liners*, tubos de produção propriamente dito, das ações das correntes que causam tensões e compressões com o movimento das embarcações.

Após o preparo do poço será necessário preenche-lo com equipamentos capazes de permitir que o fluido proveniente permeie o poço e que seja conduzido até a UEP. A coluna de produção (COP) permite, com fluxo controlável, o caminho do óleo, água e/ou gás natural até a superfície. Na maioria dos casos a pressão do reservatório, apesar de maior no início da produção pela pressão estática, vai declinando com o tempo de produção e quando esta se torna menor que a pressão hidrostática da coluna há a necessidade de um incremento. Poucos são os casos onde a pressão estática é mantida ao longo do tempo, estes serão chamados de poços surgentes, onde não há a necessidade de outros métodos. Nos outros casos, métodos artificiais de produção são instalados à coluna para manter a pressão e ter certeza que os hidrocarbonetos cheguem a UEP com a maior eficiência possível, até porque o projeto precisa ser pago com o menor tempo possível.

Na indústria, os métodos artificiais de produção mais utilizados são: gás lift (GL), bombeamento (BCS – Bombeamento centrífugo submerso e BCP – Bombeamento de cavidade progressiva), bombeio mecânico e os indiretos como injeção de água, vapor e produtos químicos.

O gás lift é composto por uma fonte de gás a alta pressão conhecida como compressores, um controlador de injeção de gás na superfície chamado de *choke*, um controlador de injeção de gás de subsuperfície conhecida como válvulas de *gas lift*. De acordo com a necessidade de produção duas configurações são implantadas: *gas lift* contínuo (GLC) onde a válvula utilizada tem um orifício relativamente pequeno, pois requer a injeção contínua de gás na coluna de produção, sendo

a mesma proporcional a vazão de líquidos que vem do reservatório e o *gas lift* intermitente (GLI) que necessita de uma válvula de orifício de abertura rápida, para diminuir a penetração do gás na golfada de fluido, pois não existe elemento de separação entre o líquido e o gás. No GLI a vazão de gás é periodicamente elevada para transmitir grande velocidade ascendente à golfada.

No BCS, método de elevação que vem sendo cada vez mais utilizado devido a disponibilidade, a transmissão de energia para o fundo do poço é através de um cabo elétrico, onde essa energia elétrica através de um motor de subsuperfície é transformada em energia mecânica. Esse motor está diretamente conectado a uma bomba centrífuga que transmite a energia para o fluido em forma de pressão, elevando-o até a superfície.

Para o caso de poços não muito profundos e com limitação de diferencial de pressão sobre a bomba, o BCP é o método mais utilizado. Neste caso, a transferência de energia ao fluido é feita através da utilização de uma bomba de cavidades progressivas. Esta bomba de deslocamento positivo trabalha imersa em poços de petróleo e é constituída de rotor e estator. A ação do bombeio é realizada através do giro do rotor no interior do estator originando um movimento axial das cavidades, progressivamente no sentido da sucção para a descarga. O acionamento da bomba pode ser originado da superfície através da coluna de hastes e um cabeçote de acionamento, ou no fundo do poço devido um acionador elétrico ou hidráulico acoplado à bomba.

O método mais utilizado em todo o mundo é o bombeio mecânico, podendo ser instalado para elevar vazões médias de poços rasos ou baixas vazões para grandes profundidades. No bombeio mecânico com hastes (BM) o movimento rotativo de um motor elétrico ou de combustão interna é transformado em movimento alternativo por uma unidade de bombeio situada próximo à cabeça do poço, então uma coluna de hastes tem a função de transmitir o movimento alternativo para o fundo do poço acionando uma bomba que tem a finalidade de elevar os fluidos produzidos pelo reservatório até a superfície. Ele apresenta problemas operacionais em poços direcionais, em poços que produzem areia e poços onde parte do gás produzido passe pela bomba. Os poços direcionais resultam em elevado atrito da coluna de hastes com a de produção, provocando desgaste prematuro das hastes e da coluna de produção nos pontos onde ocorre um maior contato. A areia desgasta mais rápido as partes móveis e a camisa da bomba devido à sua abrasividade. O gás quando passa pela bomba reduz sua eficiência volumétrica.

Na injeção de água e vapor os objetivos são aumentar ou manter a pressão estática do reservatório e varrer o óleo remanescente de zonas remotas para junto aos poços produtores (*water flooding*). Geralmente poços com baixa vazão de óleo, com equipamentos onde não foi possível a pescaria ou onde o contato óleo-água já chegou a zona produtora, são candidatos a este fim. Esta operação consiste basicamente em equipar um dos tipos dos poços acima, na maioria das vezes desequipar, para receber a injeção de água. Esta injeção é feita de forma contínua e utiliza a própria água da formação produzida pelos poços produtores e proveniente da separação primária realizada na UEP.

Na injeção de vapor ocorrem injeção e produção de fluidos pelo mesmo poço, sendo aplicado para reforçar a recuperação primária de reservatórios de óleos viscosos. É, primeiramente, uma técnica de estimulação que, através da redução da viscosidade e efeitos de limpeza ao redor do poço, ajuda a energia natural do reservatório a expulsar o petróleo (Rosa et al., 2006).

A injeção química é usada na indústria de petróleo e gás para bombear, medir e monitorar produtos químicos agressivos, para prevenir problemas de corrosão que poderiam causar um impacto negativo no local de trabalho. Através do conjunto de injeção química, composto pela linha, válvula e mandril de injeção química (MIQ), esse equipamento permite a entrada de produtos químicos que agirão ainda dentro do poço combatendo alguns problemas antes que eles cheguem na UEP. Este equipamento é um dos mais importantes para este trabalho, uma vez que a injeção de sequestrantes será realizada através deste.

### **2.3 – UNIDADES DE PRODUÇÃO OFF-SHORE**

As UEPs são bases operacionais que recebem todo o óleo produzido pelos poços, que como visto anteriormente podem ser conectados diretamente ou por intermédio de um *manifold*. Estas unidades podem ser classificadas segundo sua mobilidade ou sua funcionalidade.

As plataformas semissubmersíveis (*Semi-Sub Plataforma*) são compostas de uma estrutura de um ou mais conveses, apoiada em flutuadores submersos. Uma unidade flutuante sofre movimentações devido à ação das ondas, correntes e ventos, com possibilidade de danificar os equipamentos a serem descidos no poço. Por isso, torna-se necessário que ela fique posicionada na superfície do mar, dentro de um círculo com raio de tolerância ditado pelos equipamentos de

subsuperfície. Dois tipos de sistema são responsáveis pelo posicionamento da unidade flutuante: o sistema de ancoragem e o sistema de posicionamento dinâmico.

Os Sistemas flutuantes de produção (FPS - Floating Production Systems) são navios, em geral de grande porte, com capacidade para produzir, processar e/ou armazenar petróleo e gás natural, estando ancorados em um local definido. Em seus conveses, são instaladas plantas de processo para separar e tratar os fluidos produzidos pelos poços. Depois de separado da água e do gás, o petróleo produzido pode ser armazenado nos tanques do próprio navio e/ou transferido para terra através de navios aliviadores ou oleodutos. O gás comprimido é enviado para terra através de gasodutos e/ou reinjetado no reservatório. Essas plataformas podem ser ancoradas ou com equipadas com sistema DP (Dynamic Positioning), onde elas dispensam o sistema tradicional de ancoragem permanecendo estacionária através do uso de propulsores comandados por computadores e usando informações de posição através de sistemas GPS.

Os principais tipos de FPS são: FPO (Floating Production and Offloading) onde estas unidades são responsáveis pela produção e descarga; FPSO (Floating Production, Storage and Offloading) (Figura 5) assim como as FPO's são responsáveis pela produção, descarga porém realiza também o armazenamento e FSU (Floating Storage Unity) são unidades que realizam somente o armazenamento. As maiores FPSs têm capacidade de processo em torno de 200 mil barris de petróleo por dia, com produção associada de gás de aproximadamente 2 milhões de metros cúbicos por dia.

Figura 5: FPSO - Cidade de São Paulo



MODEC 2013

## 2.4 – PROCESSAMENTO PRIMÁRIO

Por conta da heterogeneidade no reservatório e das condições necessárias para a produção, não apenas petróleo e gás são produzidos, mas também água e sedimentos (areia e outras impurezas sólidas em suspensão, como material de corrosão, produtos de incrustação por exemplo) em quantidades variadas. Além destes, deve-se considerar que outros compostos não hidrocarbônicos também podem estar presentes no sistema, tais como os contaminantes  $\text{CO}_2$ , e  $\text{H}_2\text{S}$ , quer na fase gasosa ou mesmo arrastados/dissolvidos na fase líquida.

Difícilmente as fases líquida e gasosa são produzidas isoladamente, o gás é produzido em quantidade e composição variada e percorre as tubulações de produção como bolhas arrastadas no óleo. Alternativamente, gotículas de óleo podem ser arrastadas como névoa no gás. A água de formação pode ser levada pelo gás na forma de vapor. Quando no estado líquido, pode ser produzida como água livre, dissolvida ou emulsionada como gotículas dentro do óleo. Mesmo a

---

água livre separada, além dos sais presentes, contém sedimentos, gases dissolvidos e óleo arrastado. (CAMARGO 2011).

Para a eliminação de todas estas impurezas, haverá a necessidade de um processo de separação no próprio campo que é produzido. A esta separação dá-se o nome de primária, que é a separação necessária devido ao gás apresentar relevante interesse econômico para a indústria, e a água, além de não possuir valor econômico, apresenta elevado teor de sal em sua composição e forma emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência, compromete certas operações de processo nas refinarias, além de representar volume ocioso na transferência e armazenamento do petróleo e gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação. Portanto, o objetivo do processamento primário do petróleo é o de separar gás, sob condições controladas, e o de remover água, sais e outras impurezas, suficientemente para torná-lo estável e adequado para ser transferido.

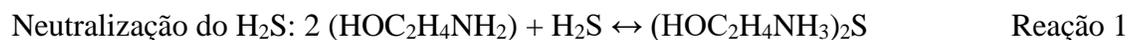
O gás natural não pode conter quantidades excessivas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S e deve ser liberado a uma pressão especificada. O gás não deve conter vapor de água que pode condensar e formar hidratos e causar perdas de carga adicionais ou causar corrosão nas tubulações. Conforme a especificação para Gás Natural constante da Portaria 104/2002 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o máximo aceitável é de 3 a 5 libras por milhão de pé cúbico (lb/Mscf) sendo a especificação interna da Petrobras mais rígida (máximo 2 lb/Mscf). Alguns campos requerem que o gás produzido passe por um processo de remoção de H<sub>2</sub>S, quando o teor deste contaminante é elevado. O óleo não pode conter excessivas quantidades de água e sedimentos (BSW – Basic Water and Sediment) e sais dissolvidos na água. Valores típicos máximos são 1% de BSW e 570 ou 285 mg/L (ou ppm - partes por milhão) de sal no óleo, o primeiro limite para consumo interno e o segundo para exportação. A água produzida deve possuir um valor limitado de óleo disperso (teor de óleo e graxas - TOG) para poder ser descartada. As regulamentações internacionais para plataformas limitam em 10 a 40 mg de óleo por litro de água. No Brasil este valor é de 20 mg/L. Também a temperatura deve ser controlada para o descarte (CAMARGO 2011).

A desidratação de gás é um processo de absorção ou de adsorção, utilizando absorventes líquidos no primeiro caso, ou alternativamente sólidos no segundo caso. O processo de absorção com absorventes líquidos é o mais comum, principalmente em sistemas offshore pois a logística do manuseio de líquidos é mais fácil. Em terra a utilização de peneiras moleculares (material de

elevada porosidade) ou ainda membranas pode ser empregado. Os glicóis, dentre os quais o trietilenoglicol – TEG, são os adsorventes mais largamente utilizados devido às suas características. Eles são álcoois muito higroscópicos, não corrosivos, não voláteis, de fácil regeneração a altas concentrações, insolúveis em hidrocarbonetos líquidos e não reativos com os componentes do gás (hidrocarbonetos, dióxido de carbono e compostos de enxofre).

Na remoção de ácidos, dois são os que costumam estar presentes no gás – o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>S, sendo que este último pode também ter sido originado da ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Para baixas concentrações destes gases, a tendência é utilização de materiais metalúrgicos adequados para minimizar os efeitos corrosivos e, no caso do H<sub>2</sub>S também pode-se injetar produtos químicos sequestrantes. Há que se comentar que o H<sub>2</sub>S a teores relativamente baixos (4 ppm - parte por milhão em volume) já é considerado tóxico. A remoção de gases ácidos é necessária para manter a segurança operacional, especificação do gás para comercialização e redução da corrosividade do sistema. Os processos mais usados são (BRASIL et al., 2011): tratamento com solução de MEA (monoetanolamina) é o mais tradicional e largamente utilizado para remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Permeação por membranas poliméricas está sendo utilizada na separação de gases.

Enquanto no processo de desidratação os álcoois (glicóis) são empregados, no adoçamento utilizam-se as aminas, principalmente as monoetanolaminas – MEA ou dietanolaminas – DEA. As peneiras moleculares e membranas (permeação em polímeros) também são utilizadas, alternativamente. A tecnologia está baseada na reação química de uma base (alcanolamina) com um ácido (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S) e é reversível, o que permite que o solvente também seja regenerado por meio de aquecimento. A reação química está apresentada nas Reações 1 e 2.



De uma forma geral, passado processo de tratamento primário o gás precisa ser comprimido por turbo-compressores para alimentar eletricamente a unidade após conversão em turbo-geradores ou exportado através de gasodutos. O óleo seguirá à terra através do processo de *offload* ou enviado por oleodutos, tendo estes produtos destino certo: terminais que receberão estes produtos que serão comercializados para refinarias e indústrias petroquímicas.

Em todos os processos da separação primária descritos, desde que o petróleo adentra o *header* de produção, os gases provenientes da produção de petróleo além de tóxicos são ácidos, e podem causar corrosão, fissuras e posteriormente vazamentos, motivos que servirão de motivação para este trabalho.

Por ser um gás de alto risco e importância, o H<sub>2</sub>S merece uma abordagem diferente na indústria. Por afetar toda a cadeia descrita anteriormente antes do consumo do petróleo propriamente dito, seu tratamento deve ser efetivado antes que ele se torne parte do processo onde seu risco e custo de remoção são bem menores. A literatura atualmente descreve o uso de sequestrantes como o melhor método para remoção deste gás, porém muito pouco se fala sobre os parâmetros que devem ser empregados para sua efetiva remoção. Variáveis como profundidade de injeção, vazão, tempo de sequestro e efetiva fração de remoção do gás ainda são parâmetros pouco conhecidos da indústria, principalmente considerando o sequestrante utilizado. Considerando serem de grande valia para a indústria, o presente trabalho vem de forma inicial gerar procedimentos para o estudo destes parâmetros e propor uma discussão acerca da minimização de custo através da otimização dos principais parâmetros envolvidos na captura de H<sub>2</sub>S.

## 2.5 – GÁS SULFETO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>S)

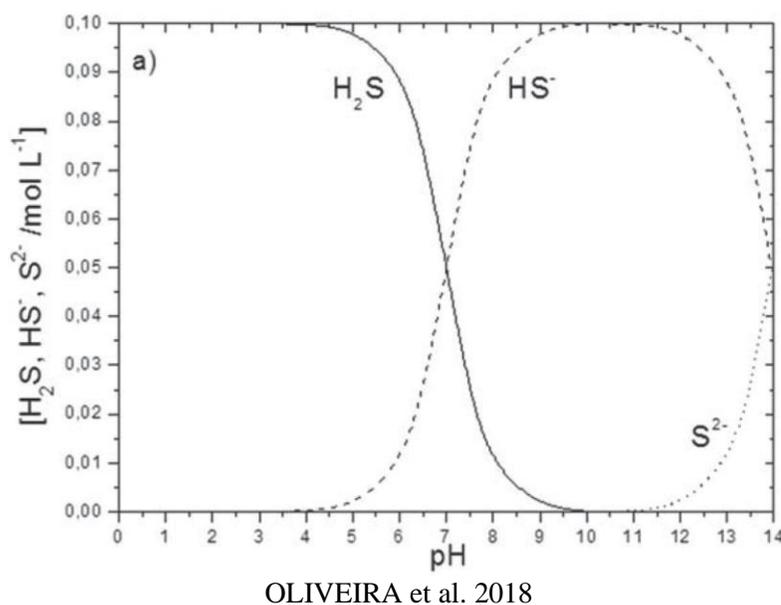
O ácido sulfídrico ou sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás inflamável, venenoso, mais denso do que o ar e de odor característico desagradável (ovo podre). A nomenclatura sulfeto de hidrogênio é comumente utilizada quando se refere ao ácido sulfídrico não dissolvido em água, ou seja, na sua forma gasosa. Em solução aquosa o ácido sulfídrico é considerado um ácido fraco, cujo equilíbrio em meio aquoso é dado pelas reações 3 e 4 (DOUGLAS 2014).



A especiação química do ácido sulfídrico depende do pH do meio aquoso. A espécie molecular (não ionizado - H<sub>2</sub>S) predomina em solução cujo pH é menor que 7. A espécie ionizada,

sulfeto ácido ou hidrogenossulfeto ( $\text{HS}^-$ ), predomina na faixa de pH entre 7 e 13. O íon sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) por sua vez só é encontrado em pH muito elevado, maior que 14. A distribuição destas 3 espécies a uma temperatura de 25 °C está apresentada na Figura 6.

Figura 6: Distribuição das espécies  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  em função do pH da solução



### 2.5.1 – ORIGEM DO $\text{H}_2\text{S}$

O ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) é um importante ácido cuja solubilidade em água a 20°C é de 0,385%. Em substâncias orgânicas esse gás possui maior solubilidade, como por exemplo em éter etílico, em que sua solubilidade é de 2,1%.

O sulfeto de hidrogênio é um gás oriundo da decomposição de depósitos subterrâneos de matéria orgânica, como material vegetal em decomposição. Esse gás pode ser encontrado na natureza em campos de petróleo e gás natural, em águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão ou de minérios sulfetados, e é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Dentre os mecanismos já estudados para geração do  $\text{H}_2\text{S}$  nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se os mecanismos bacteriano e termoquímico (MAINIER 2003).

O mecanismo bacteriano de geração de H<sub>2</sub>S se baseia na redução do sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) pelas bactérias redutoras de sulfato e essa redução depende de parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio, conforme mostra a reação 5.



O mecanismo termoquímico baseia-se no craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfurados como sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular, conforme mostram as reações 6 e 7 (MAINIER 2003):



A quantidade de H<sub>2</sub>S gerada pelos mecanismos bacteriano e termoquímico dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas, podendo gerar teores de H<sub>2</sub>S que podem variar desde 10 a 100.000 ppm (MAINIER 2003).

## 2.5.2 – PROBLEMAS CAUSADOS PELO H<sub>2</sub>S

### 2.5.2.1 – TOXICIDADE DO H<sub>2</sub>S

O gás sulfeto de hidrogênio tem grande potencial irritante aos humanos, agindo primeiramente nos olhos e nariz. A exposição severa a esse gás pode causar coma imediato, com ou sem convulsão, até a morte. O H<sub>2</sub>S quando respirado penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente, o sistema de proteção oxida o H<sub>2</sub>S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Pode ocorrer também a reação com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de funções metabólicas vitais. À medida que a concentração de H<sub>2</sub>S aumenta rapidamente, o organismo não consegue mais oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H<sub>2</sub>S age no sistema nervoso; como consequência ocorre a paralisação do

sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar resultando na morte do indivíduo por asfixia (MAINIER 2005).

A exposição menos intensa ao H<sub>2</sub>S geralmente causa tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia, perda de apetite, irritação na pele, sensação de secura e dor no nariz e no peito, gastrite, dor de cabeça e danos neurológicos (FRARE 2009).

A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, se é cumulativa ou não, e, se os efeitos são completamente reversíveis. A exposição aguda é usualmente rápida e completa e as sequelas resultantes podem ser irreversíveis. Apesar de possuir um odor característico e desagradável, o H<sub>2</sub>S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuro epitélio olfatório) responsáveis por esta função. A Tabela 3 apresenta os efeitos do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos.

Tabela 3: Efeito do Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos

Concentração H <sub>2</sub> S(ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min - 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão.
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

MAINIER et al. 2005

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) - registrou, no período de 1984 -1994, 1.480 casos de contaminações diretas e indiretas com H<sub>2</sub>S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos, enquanto 18 mortes ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo.

---

No Brasil têm ocorrido vários acidentes com vazamentos de sulfeto de hidrogênio para o meio ambiente acarretando, conseqüentemente, intoxicações e mortes. A mídia (Estado de São Paulo, 1996) informa que três operários morreram no Rio Grande de Sul ao entrar em um silo de estocagem de milho. A deterioração do milho gerou altos teores de  $H_2S$  ocasionando, conseqüentemente, o envenenamento dos operários. (ESTADO DE SÃO PAULO, Gás intoxica e mata 3 operários em RS, São Paulo: Estado de S. Paulo, 14/03/1996, p.10c). Em outro acidente, segundo Balbi (2001), ocorreu um vazamento de gás natural contaminado com sulfeto de hidrogênio na plataforma P-37 da Petrobras, na Bacia de Campos, matando dois operários que trabalhavam para uma empreiteira da Estatal (BALBI 2001).

### **2.5.2.2 – CORROSIVIDADE DO $H_2S$**

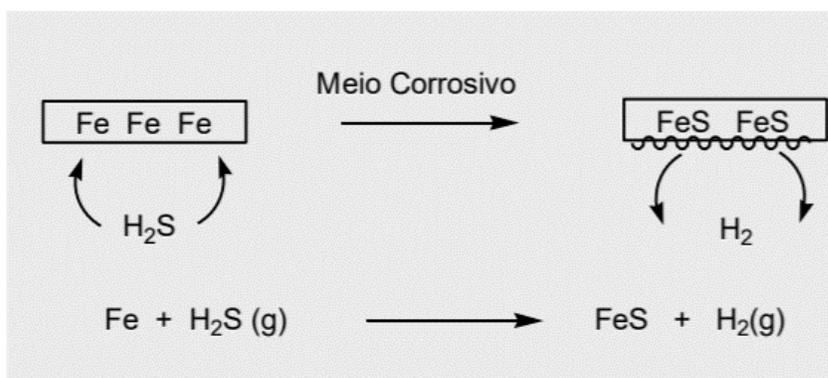
A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino dos petróleos com teores mais elevados de componentes ácidos o que resultou no aumento das perdas pelos processos corrosivos (CARVALHO 2004).

A preocupação com a corrosão por ácido, principalmente ácidos sulfurados, tem aumentado na indústria de petróleo e gás por causa da recente política sobre a transformação de  $H_2S$  e os diversos óxidos de enxofre produzidos durante a extração de petróleo. A água produzida dos poços de petróleo está cada vez mais corrosiva, em virtude dos alto teores de  $H_2S$  presentes nesses poços, e essa corrosividade pode ser associada ao processo de “souring” ou acidificação do reservatório pelo  $H_2S$ . Embora o  $CO_2$ , presente na produção de óleo, também possa provocar corrosão uniforme ou localizada muito severa nos aços, a corrosão causada pelo  $H_2S$  pode ser ainda mais severa ocorrendo na forma de 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 materiais susceptíveis a tais fenômenos de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio (MAGALHÃES 2010).

O sulfeto de hidrogênio está presente em muitos dos produtos brutos provenientes do petróleo e nos gases tratados pelas refinarias. Ele é um gás especialmente perigoso porque estimula

e acelera a corrosão que leva a perda das propriedades de plasticidade do aço e rachaduras. A Figura 7 mostra o exemplo de uma placa de ferro reagindo com o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), na ausência de umidade. Na etapa inicial ocorre a adsorção do gás  $H_2S$  na superfície do ferro e, em seguida, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso ( $FeS$ ) (FRAUCHES 2014).

Figura 7: Exemplo de um processo de corrosão



Adaptado de FRAUCHES 2014

Wilhelm, em 1994, classificou a agressividade de um petróleo pelas concentrações de hidrosulfetos ( $HS^-$ ) e de cianeto ( $CN^-$ ) geradas durante o craqueamento catalítico (WILHELM 1994). Os hidrosulfetos podem ser gerados pela presença de  $H_2S$  ou através da dissociação do  $NH_4HS$ . Durante o ataque do  $H_2S$  ao aço, para uma determinada faixa de pH, um filme de  $Fe_xS_y$  é formado na superfície desse aço, que dá origem a uma lenta corrosão cinética (GARCIA 2001).

A corrosividade do sulfeto de hidrogênio nos equipamentos de aço tornou-se mais importante devido ao grande desenvolvimento de gás e de gás condensado em campos com alto teor de  $H_2S$  (até 25% v/v) em vários países, tais como a Rússia, Uzbequistão, Canadá, França, China e Emirados Árabes Unidos. As companhias de petróleo vêm utilizando vários métodos de remoção de  $H_2S$  presentes em correntes monofásicas e multifásicas de petróleo, visando evitar a ocorrência de danos em instalações de petróleo e produção de gás. A injeção de produtos químicos sequestrantes, em pontos apropriados do sistema, vem sendo uma das mais atuais alternativas de remoção (MAGALHÃES 2010).

### 2.5.3 – CONTROLE/REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S

Os processos utilizados atualmente pela indústria petrolífera para remoção do H<sub>2</sub>S produzem derivados de aminas prejudiciais às torres de destilação, precipitados insolúveis que provocam entupimento dos dutos e dão origem a resíduos pirofóricos de grande impacto ambiental. Por isso, a obtenção de um sistema estável capaz de remover o gás sulfídrico sem formar subprodutos que afetem a qualidade e o custo do processamento, transporte e distribuição do gás natural é de grande importância.

Eliminando-se o gás sulfídrico, haverá significativa redução dos custos de operação e uma melhor qualidade do óleo destinado à refinaria, resultando assim em benefício econômico, pois esse gás, além de contaminar o óleo, causa corrosão em tubulações, tanques e outros equipamentos, danificando suas superfícies internas. O desenvolvimento de um sequestrante de sulfeto de hidrogênio mais eficiente para a indústria de petróleo, objetiva trazer não somente benefício econômico, por meio de menores custos de operação, mas também benefícios ambientais e sociais.

Existem vários métodos que podem ser utilizados para remover o gás sulfídrico. Os processos de remoção de H<sub>2</sub>S mais conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias:

- ✓ Absorção e regeneração com diversos tipos de aminas;
- ✓ Absorção sem regeneração com soluções alcalinas;
- ✓ Oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio;
- ✓ Oxidação seletiva com catalisadores a base de vanádio e outros metais;
- ✓ Absorção e regeneração em óxidos de ferro, manganês, etc.

Os diversos processos disponíveis no mercado industrial para conversão de H<sub>2</sub>S em produtos que causam menor impacto, como enxofre ou sulfetos de sódio ou de cálcio, só são considerados vantajosos quando a recuperação é economicamente viável (MAINIER 2003). Em cada processo de remoção do gás, são utilizados produtos chamados sequestrantes de H<sub>2</sub>S e eles são classificados em função de reação ocorrida ou do caráter químico, que apresentam as seguintes características (TRISTÃO 2005):

- ✓ Neutralizantes (aminas, etoxilados ou bases fortes como NaOH): em que a ação da amina e do etoxilado está baseada na formação de tiocompostos e a ação do NaOH na formação do sulfeto;
- ✓ Compostos metálicos: onde a parte ativa desse produto é constituída de um sal, carbonato ou quelato, ou por óxido de metal. De uma maneira geral, as reações dos quelatos apresentam forte dependência com o pH, e os óxidos tem sua eficiência comprometida quando os fluidos contem polímeros;
- ✓ Oxidantes: onde os processos de ação com produtos oxidantes estão baseados em reações de oxirredução, como a reação do nitrito levando à formação de enxofre elementar aumentando assim, a corrosividade do meio;
- ✓ Aldeídos: onde tipo de produto gerado, acroleína, é ambientalmente inadequado.
- ✓ Triazina: tem sido muito utilizada devido a sua solubilidade em água. A reação com triazinas leva à formação de compostos cíclicos de enxofre e nitrogênio.

### 2.5.3.1 – SEQUESTRANTES

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<sub>2</sub>S, assim como otimiza os aspectos de segurança operacional e do colaborador-SMS.

Algumas características são essenciais aos produtos químicos utilizados com o objetivo de reduzir teor de H<sub>2</sub>S nas correntes a serem tratadas, como bom desempenho no sequestro e velocidade de conversão que deve ser pelo menos equivalente ao tempo de residência do fluido contaminado no equipamento ao qual será aplicado o tratamento. Também são características importantes a não reversibilidade da reação de captura do H<sub>2</sub>S, baixa corrosividade e baixo impacto dos produtos da reação ao meio-ambiente, bem como, não estabilizar emulsões ou implicar na formação de espumas, géis e precipitados. São ainda desejáveis o baixo custo e o fácil manuseio dos produtos in-natura considerando-se os critérios de toxidez e viscosidade (BONFIM 2013).

---

Para qualquer tipo de sequestrantes a serem empregado nas operações de produção, faz-se necessário cumprir alguns requisitos rigorosos, porque a segurança do pessoal e do equipamento depende disso. Um sequestrante ideal deve ter as seguintes características (ELSHIEKH, 2015):

- ✓ Sua reação com o sulfeto de hidrogênio deve ser completa, rápida e previsível. Os produtos da reação formados devem permanecer inerte sob todas as condições.
- ✓ A ação do sequestrante deve ocorrer em uma ampla variedade de ambientes químicos e físicos. Isso inclui uma ampla gama de pH, temperatura, pressão, reações competitivas, condições de cisalhamento, tudo na presença de uma matriz de ativos de produtos químicos e sólidos encontrados nos poços.
- ✓ A quantidade real de sequestrante disponível para reagir em um poço deve ter a capacidade de ser medida rapidamente e facilmente no local da sonda.
- ✓ O sequestrante, assim como seus produtos de reação, deve ser não corrosivo para metais e materiais do poço.
- ✓ O uso de um sequestrante não deve pôr em risco a segurança e a saúde de pessoal ou poluir o meio ambiente. Pelo contrário, o sequestrante deve ser usado em perfurações com zonas de H<sub>2</sub>S e adoçar os processos deixando-os mais seguros.
- ✓ O sequestrante deve ser amplamente disponível e econômico para a aceitação da indústria.

Muitos estudos utilizando diferentes substâncias sequestrantes estão relatados na literatura. Como exemplo, Portela et al. (2018) propôs um estudo experimental para avaliar a eficiência de captura de H<sub>2</sub>S por sequestrantes comerciais. Diferentes sequestrantes de H<sub>2</sub>S mostram diferentes eficiências na captura de sulfeto de hidrogênio do petróleo nas mesmas condições. Dentre os sequestrantes estudados nesse trabalho, aqueles com pH extremo (maior que 10 e menor que 5) apresentaram melhor eficiência quando aplicados nas configurações propostas. Além disso, os sequestrantes com maior eficiência de captura de sulfeto de hidrogênio pertencem ao grupo de captadores com nitrogênio na sua composição. No entanto, os captadores determinados como não-nitrogenados pelos fabricantes e com pH abaixo de 5 também apresentaram alta eficiência de captura de H<sub>2</sub>S. Os sequestrantes de origem vegetal e pouco solúveis em água foram os menos eficientes. Foi verificado nesse estudo que existe uma relação direta entre a faixa de absorvância da ligação C-N (a 1175 cm<sup>-1</sup>) de alquilaminas e a concentração de H<sub>2</sub>S capturada pelos

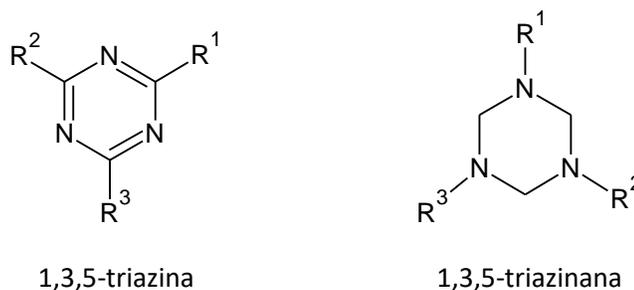
sequestrantes. Segundo os autores, através do ensaio de simulação para prever eficiência de captura pelos sequestrantes comerciais aplicados nas 31 amostras de petróleo com informações desconhecidas, foi possível estimar eficiência dos sequestrantes, com 84% de ajuste (PORTELA et al. 2018).

Os sequestrantes de H<sub>2</sub>S mais utilizados são à base de triazinas, alcanolaminas e aldeídos alifáticos. Dentre esses, as triazinas são os sequestrantes mais utilizados em simulação para remoção de H<sub>2</sub>S porque cada molécula de sequestrante de triazina pode interagir com numerosas moléculas de H<sub>2</sub>S levando a uma maior quantidade de H<sub>2</sub>S removido por volume do sequestrante.

### 2.5.3.1.1 – TRIAZINAS

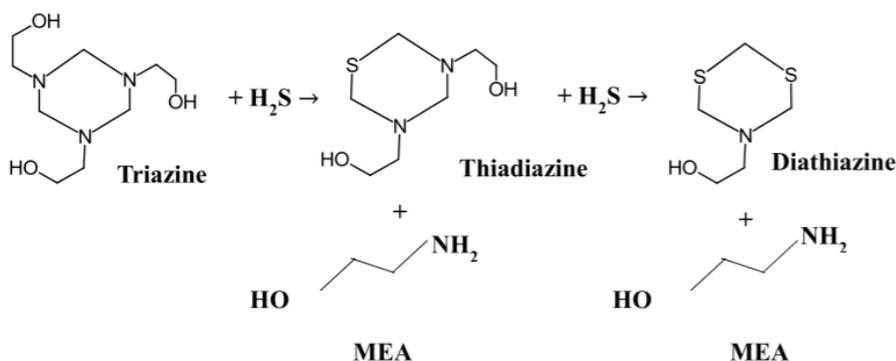
As triazinas, também chamadas de triazinanas, são os sequestrantes mais utilizados. O que difere uma da outra é que se o anel é saturado, adota-se a nomenclatura com a terminação “inana”. Já as 1,3,5-triazinas possuem o anel insaturado e aromático, ou seja, os três carbonos e os três nitrogênios apresentam hibridização sp<sup>2</sup>. O sistema das 1,3,5-triazinanas não é aromático e pode possuir anéis contendo nitrogênio com hibridação sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup> e carbono sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup> ou todos os átomos com hibridação sp<sup>3</sup>, conforme estão apresentadas as estruturas na Figura 8.

Figura 8: Estrutura química da triazina (anel saturado) e da triazina (anel insaturado)



KATRITZKY et al. 2000

O mecanismo de uma reação do processo de eliminação do H<sub>2</sub>S pela triazina está bem estabelecido e apresentado na Figura 9. Um mol de triazina reage com dois mols H<sub>2</sub>S para produzir um mol do produto primário, ditiазina (SUBRAMANIAMA et al 2018).

Figura 9: Reação de eliminação de H<sub>2</sub>S pela triazina

SUBRAMANIAMA et al 2018

O desempenho da triazina na remoção de H<sub>2</sub>S depende principalmente da temperatura, pH, tempo de contato e composição do óleo/gás. A temperatura, o pH e as composições variam com a profundidade do poço. Mesmo assim, estudos têm sido relatados que a triazina pode ser efetivamente aplicada como um eliminador de H<sub>2</sub>S nas injeções em linha gasosa, até onde sabemos, nenhum trabalho foi relatado para determinar a profundidade ótima do poço para remoção máxima de H<sub>2</sub>S. Portanto, é muito importante estudar o efeito da profundidade do poço e da concentração de triazina na remoção econômica de H<sub>2</sub>S dos fluxos de gás natural. Além disso, até onde sabemos, as propriedades termodinâmicas da triazina, tiadiazina e ditiazina não foram publicadas na literatura. As simulações de processos podem ser a melhor abordagem e são altamente encorajadas pelos pesquisadores e indústrias a determinar as condições reais do processo que precisam ser validadas no campo (SUBRAMANIAMA et al. 2018).

Alguns trabalhos sobre a remoção de H<sub>2</sub>S com triazinas já são amplamente estudados e muitos resultados positivos em simulação desse processo já estão sendo realizados. Subramaniama et al. (2018) realizou uma simulação em diferentes profundidades de um poço de gás, utilizando o software Visual Basic para a remoção do H<sub>2</sub>S com triazina e estimou as propriedades termodinâmicas da triazina usando software Aspen Plus®. Segundo os autores, as composições de temperatura, pressão do gás natural simuladas em diferentes profundidades do poço tiveram boa concordância com os valores da literatura. Além disso, a concentração de H<sub>2</sub>S no gás natural limpo e a quantidade de triazina necessária para a remoção de libras de H<sub>2</sub>S em diferentes profundidades do poço foram obtidas e observou-se que a concentração de H<sub>2</sub>S no gás limpo aumentou e a

quantidade de triazina necessária por libra de H<sub>2</sub>S removido diminuiu com a profundidade do poço. Com um aumento na massa e da vazão de solução de triazina, a concentração de H<sub>2</sub>S no gás limpo e a quantidade de triazina necessária por libra de remoção de H<sub>2</sub>S foi diminuída. A profundidade ideal para remoção máxima de H<sub>2</sub>S para uma mínima quantidade de triazina por quilo de remoção de H<sub>2</sub>S poderia ser 7500 pés.

Elshiekh et al (2015) fizeram uma modelagem e simulação do processo de eliminação do sulfeto de hidrogênio a partir do fluido multifásico produzido em uma das empresas petrolíferas egípcias. Nesse trabalho, a concentração inicial de H<sub>2</sub>S na mistura bruta variou de 200 a 12.000 ppmv e era desejado reduzi-la a um valor mínimo abaixo de 10 ppmv antes do processamento. Isto foi conseguido através da injeção da substância química de absorção de H<sub>2</sub>S produzida pelo Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI). As taxas de injeção do sequestrante dependiam do diâmetro do tubo, comprimento do tubo, vazão do gás, pressão e temperatura. O efeito destes parâmetros na taxa de injeção do sequestrante de H<sub>2</sub>S foi estudado e verificou-se que, dentro da gama de parâmetros investigados, foi observado que o diâmetro do tubo tem um efeito negativo no processo de eliminação como resultado da redução da velocidade do gás e turbulência e, portanto, ausência de boa mistura entre o sequestrante e o fluxo; o comprimento do tubo tem um efeito perceptível no processo de eliminação, ou seja, a medida que o comprimento do tubo aumenta, a taxa de dose de injeção do eliminador de H<sub>2</sub>S diminui porque o tempo de contato aumenta. Portanto, é preferível aumentar o comprimento do tubo o máximo possível para dar ao sequestrante tempo suficiente para reagir com o H<sub>2</sub>S contido no óleo bruto. Também foi observado que ao aumentar a pressão do sistema, diminui a taxa de injeção do sequestrante de H<sub>2</sub>S. A pressão tem um efeito considerável. Nesse trabalho, as temperaturas estavam na faixa de 60 a 75° C, onde esta faixa de temperatura foi suficiente para liberar o H<sub>2</sub>S dissolvido no óleo e na água para a fase gasosa.

Lee e Kumar (2013) estudaram a influência das velocidades das fases gasosa e líquida de um poço na eficiência de um sequestrante de H<sub>2</sub>S a base de triazina. Um *loop* de óleo cru de fluxo fechado de alta pressão foi projetado e fabricado para esse estudo. Nesse estudo, a maioria das experiências foram realizadas a 20 bar à temperatura ambiente em tubos de 300 m. Alguns experimentos também foram realizados a 70 bar e 75°C. Este estudo mostrou que um máximo de eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S de 80–90% foi obtido quando o volume líquido presente na tubulação era de 28%, caracterizando um regime caótico de fluxo. Neste volume de líquido, os fluidos

intermitentes multifásicos rodeados por bolhas menores criaram maior probabilidade de interação entre o gás e o sequestrante devido aos pulsos de bolhas arrastados na zona de mistura. Embora a eficiência máxima do sequestrante possa ser melhorada para um tubo enrolado mais longo (maior que 300 m) devido ao tempo de contato mais longo do sequestrante, com a porcentagem de volume de fluido ótima de 28%, a eficiência máxima de até 80% pode ser alcançada mesmo a 150 m. Como a pressão aumenta a transição de regime de um fluxo para outro muda ligeiramente, encolhendo o regime intermitente. A razão para este encolhimento vem das bolhas diminuindo de tamanho, permitindo uma transição do fluxo intermitente para o disperso à medida que a pressão aumenta. Quando a pressão é aumentada de 20 bar para 70 bar, o regime intermitente possivelmente muda para fluxo de regime disperso de tal forma que a eficiência diminui significativamente.

### **2.5.3.1.2 – ALCANOLAMINAS**

A absorção de  $H_2S$  por alcanolaminas como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA) são as técnicas mais comuns para a remoção de  $H_2S$  em comparação com a adsorção e separação por membrana. Essa absorção de  $H_2S$  por alcanolaminas tem vários inconvenientes, incluindo a perda de alcanolaminas devido à transformação irreversível (degradação) e dificuldades com espuma, incrustação e corrosão. Além disso, o uso de alcanolaminas para remoção de  $H_2S$  é um processo de dois estágios que envolve alto custo de capital e requisitos de energia, além da geração de resíduos perigosos secundários. A seleção de um sistema de solvente inadequado pode afetar os custos de dimensionamento e operação de um equipamento, por exemplo. Não há necessidade do uso de um processo de dois estágios quando se escolhe um sistema com solvente adequado, o que pode reduzir o custo adicional do equipamento (SUBRAMANIAMA et al. 2018).

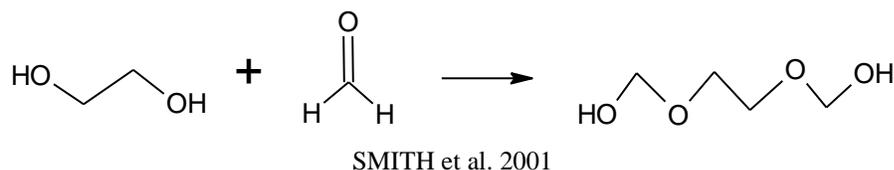
Apesar das dificuldades encontradas no uso de alcanolaminas como sequestrantes de  $H_2S$ , Kandile et al. avaliaram a eficiência destes compostos para a eliminação do gás  $H_2S$  e obtiveram resultados promissores. Os compostos estudados foram obtidos reagindo monoetanolamina com formaldeído. Dentre os três compostos estudados, o composto dihidroxi-3,5-diazaeptano apresentou a maior eficiência de eliminação do gás  $H_2S$ . Além disso, os três produtos atingiram eficiência de eliminação de 79,1%, 84,7% e 97,4%, com teor de 1000 ppm e temperatura de 80°C.

Já os dois produtos comerciais estudados alcançaram, nas mesmas condições, as eficiências de remoção de 81,4% e 98,0%. Estes resultados refletem o alto desempenho dos removedores em comparação com os produtos comerciais usados no campo de petróleo no Egito (KANDILE 2014).

### 2.5.3.1.3 – ETOXILADOS

São compostos obtidos através da reação entre um aldeído e um álcool. Esses compostos vêm sendo aplicados como sequestrantes de  $H_2S$ , em alternativa aos compostos nitrogenados. Um exemplo de obtenção de um Etoxilado é a reação entre o formaldeído e o etileno glicol, conforme mostra a figura 10.

Figura 10: Obtenção do etoxilado através de reação entre o formaldeído e etileno glicol



Nos compostos etoxilados, os grupos hidroxílicos presentes na molécula, reagem com o  $H_2S$ . Essa reação faz com que esses compostos sejam excelentes sequestrantes de  $H_2S$ .

Ainda existem poucos trabalhos na literatura que relatam o uso de compostos etoxilados como sequestrante de  $H_2S$  e as tecnologias existentes descritas anteriormente para sequestro do  $H_2S$  ainda não atendem por completo os requisitos para atuação química neste processo de exploração e produção de petróleo. Um exemplo é a triazina, é um dos mais utilizados, porém para o pré-sal, embora remova o  $H_2S$  com alta eficiência, é considerada inapropriada devido ao seu alto pH, o que favorece incrustações salinas, além de possuir nitrogênio em sua estrutura, não atendendo a legislação ambiental (SILVA 2016).

Como o etoxilado é um sequestrante livre de nitrogênio, pode ser um potencial componente para o combate ao  $H_2S$  no pré-sal, entretanto é necessário estudo mais aprofundado e detalhado para viabilizar seu uso e comprovar sua eficácia, de modo a minimizar os efeitos corrosivos do ácido.

Com objetivo de testar este produto, utilizaremos o etoxilado nas simulações para descrever seu comportamento junto ao H<sub>2</sub>S, comprovar sua eficácia e possíveis efeitos desconhecidos.

#### **2.5.3.1.4 – OTIMIZAÇÃO DO SEQUESTRANTE**

Para otimização, os problemas a serem resolvidos serão sempre de maximização ou de minimização, sendo o segundo o método a ser utilizado em nosso problema, visto que o objetivo é reduzir a concentração de H<sub>2</sub>S. Estes algoritmos utilizados para solução podem ser basicamente probabilísticos ou determinísticos.

##### **2.5.3.1.4.1 - MÉTODOS PROBABILÍSTICOS**

Estes métodos usam somente a avaliação da função objetivo e introduzem no processo de otimização dados e parâmetros estocásticos. Por não utilizarem a derivada da função objetivo, são considerados métodos de ordem zero.

São listadas a seguir algumas vantagens dos algoritmos probabilísticos em relação aos algoritmos determinísticos (BASTOS, 2004):

- a função objetivo e as restrições não precisam necessariamente ter uma representação matemática;
- não requerem que a função objetivo seja contínua ou diferenciável;
- trabalham adequadamente, tanto com parâmetros contínuos quanto com discretos, ou ainda com uma combinação deles;
- não necessitam de formulações complexas ou reformulações para o problema;
- não há restrição alguma quanto ao ponto de partida dentro do espaço de busca da solução;
- realizam buscas simultâneas no espaço de possíveis soluções através de uma população de indivíduos;
- otimizam um grande número de variáveis, desde que a avaliação da função objetivo não tenha um custo computacional demasiadamente alto. A maior desvantagem em relação aos métodos clássicos é o tempo de processamento.

A maior desvantagem em relação aos métodos determinísticos é o tempo de processamento, o que os tornam inviáveis ao nosso projeto. Alguns exemplos destes algoritmos são: genéticos, redes neurais, naive-bayes, KNN, SVM, Las Vegas e Monte Carlo.

#### **2.5.3.1.4.2 - MÉTODOS DETERMINÍSTICOS**

Estes métodos geram uma sequência de possíveis soluções requerendo, na maioria das vezes, o uso de pelo menos a primeira derivada da função objetivo em relação às variáveis de projeto. Nestes métodos, a função objetivo e as restrições são dadas como funções matemáticas e relações funcionais. Além disso, a função objetivo deve ser contínua e diferenciável no espaço de busca (BASTOS, 2004).

Quando se trata de um problema de variáveis discretas, considera-se um espaço de busca com variáveis contínuas que, após a otimização, fornecerão uma aproximação das variáveis de projeto para as disponíveis no espaço discreto. Entretanto, isso gera um trabalho adicional na escolha das variáveis discretas mais próximas das contínuas encontradas. Sempre existirão duas opções de variáveis discretas para cada variável contínua, ou seja, uma imediatamente superior e outra imediatamente inferior.

Estes métodos apresentam teoremas que lhes garantem a convergência para uma solução ótima que não é necessariamente a solução ótima global. Como nesses métodos a solução encontrada é extremamente dependente do ponto de partida fornecido, pode-se convergir para um ótimo local, por isso não possuem bom desempenho em otimizar funções multimodais, isto é, funções que possuem vários ótimos locais.

Como exemplo de métodos determinísticos temos: gradiente, quadráticas e os sem derivadas. Os dois primeiros são baseados em direções de busca que se sustentam no cálculo de derivadas da função objetivo. Estes métodos convergem mais rapidamente, mas só podem ser utilizados em problema caracterizados por funções continuamente diferenciáveis, o que nem sempre se verifica em algumas aplicações práticas, sendo uma delas o caso em questão. Além do mais, em alguns casos, erros numéricos introduzidos por aproximações no cálculo do gradiente podem se tornar significativos, prejudicando a convergência dos métodos baseados em derivadas.

### 2.5.3.1.5 – SIMULADOR SIMSEQ

Um fator a ser pensado antes da escolha pelos simuladores é o pacote termodinâmico adequado, relacionado ao equilíbrio de fases, pois este deve possuir meios para representar da forma mais fiel possível o comportamento real do sistema. A determinação das propriedades do sistema (hidrocarbonetos + H<sub>2</sub>S + sequestrante) pode ser feita a partir de uma equação de estado que retrate o comportamento do gás e do líquido para várias condições de pressão, volume específico (ou massa específica) e temperatura. A equação de estado relaciona as variáveis de estado permitindo a obtenção de qualquer propriedade em função de duas variáveis. As propriedades termodinâmicas são necessárias para a solução das equações de conservação de massa, quantidade de movimento linear e energia.

Conhecer as equações termodinâmicas e suas limitações é crucial para uma boa escolha do modelo a ser utilizado no simulador. O simulador empregado no estudo utiliza a equação de estado de Peng-Robinson (PR) por ser mais precisa nos valores de densidade de líquido. Em regiões onde cálculos de engenharia são frequentemente empregados, a PR provê uma melhor concordância entre as previsões de dados PVT experimentais do que a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Além disso, na região crítica, que costuma apresentar maiores desvios, a equação PR é mais precisa. A diferença entre as equações é melhor observada para moléculas grandes, as pequenas normalmente são igualmente bem representadas (PENG; ROBINSON, 1976). Podemos acrescentar que a equação PR apresenta desempenho geralmente superior em relação à SRK na predição da densidade de líquidos especialmente apolares (ALMEIDA, 2013), bem como na representação de equilíbrio de sistemas ternários (MORRIS; BYERS, 1991). A equação de PR (equação 2) é representada da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2Vb - b^2}$$

Equação 2

Onde:

P é a pressão, V o volume molar, T a temperatura absoluta e a,b são constantes.

### **3 – OBJETIVO DO TRABALHO**

#### **3.1 – OBJETIVOS GERAIS**

Expostos os riscos de produção do H<sub>2</sub>S, presentes em reservatórios, na UEP e os benefícios de reduzir o tempo de permanência deste no caminho desde a formação até a *header* de produção, este trabalho teve como objetivo geral a obtenção de pontos ótimos de injeção de sequestrante de H<sub>2</sub>S em um poço produtor e verificar o comportamento do sequestrante etoxilado.

#### **3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Definir, para o poço apresentado, pontos ótimos de vazão e profundidade de injeção de sequestrante para a minimização da concentração de H<sub>2</sub>S produzido na UEP atendendo aos níveis operacionais traçados;
- Estudar o comportamento do sequestrante etoxilado e analisar sua eficácia com dados reais do poço através da simulação computacional;
- Aplicar um algoritmo de otimização para a minimização da concentração de H<sub>2</sub>S produzido para valores distintos de vazão e profundidade de injeção e verificar seu comportamento junto ao sequestrante;
- Analisar o comportamento do etoxilado frente ao acréscimo da água produzida com BSW's de 30%, 60% e 90%.

## 4 – METODOLOGIA

A obtenção de valores ótimos de injeção de sequestrante para um poço dependerá muito das condições operacionais dele, do comportamento de seu reservatório e suas propriedades. No caso estudado, foi utilizado um poço em operação onde, devido sua faixa operacional, seriam necessárias muitas simulações para obtermos valores ótimos dos parâmetros de injeção. Um planejamento estatístico foi utilizado para definir uma menor faixa operacional através de um modelo multi-variável para minimizar o número de simulação de maneira efetiva.

A nova faixa operacional extraída do planejamento estatístico foi introduzida no simulador e os resultados foram utilizados para construção das superfícies de resposta e equação polinomial. Os modelos de superfícies de resposta foram analisados para obtenção dos pontos ótimos de vazão e profundidade de injeção de sequestrante, após validados com os resultados da simulação. Otimizada a injeção de sequestrante, verificou-se a ausência de um mecanismo para automatizar este processo de simulações, pois para cada poço haveria a necessidade de percorrer todo este caminho até obter a condição ótima para sequestro de  $H_2S$ .

Como visto anteriormente, existe uma gama de algoritmos otimizadores que poderiam ser utilizados nesta otimização, porém para o nosso problema optamos pelo de mais fácil aplicação e maior adaptação, que é o método de HOOKE-JEEVS de busca direta de minimização da função objetiva, que fará parte de uma rotina automática, item 4.6 (Algoritmo), acoplada ao simulador de injeção de sequestrante que será descrito no item 4.4 (SIMSEQ 1.0).

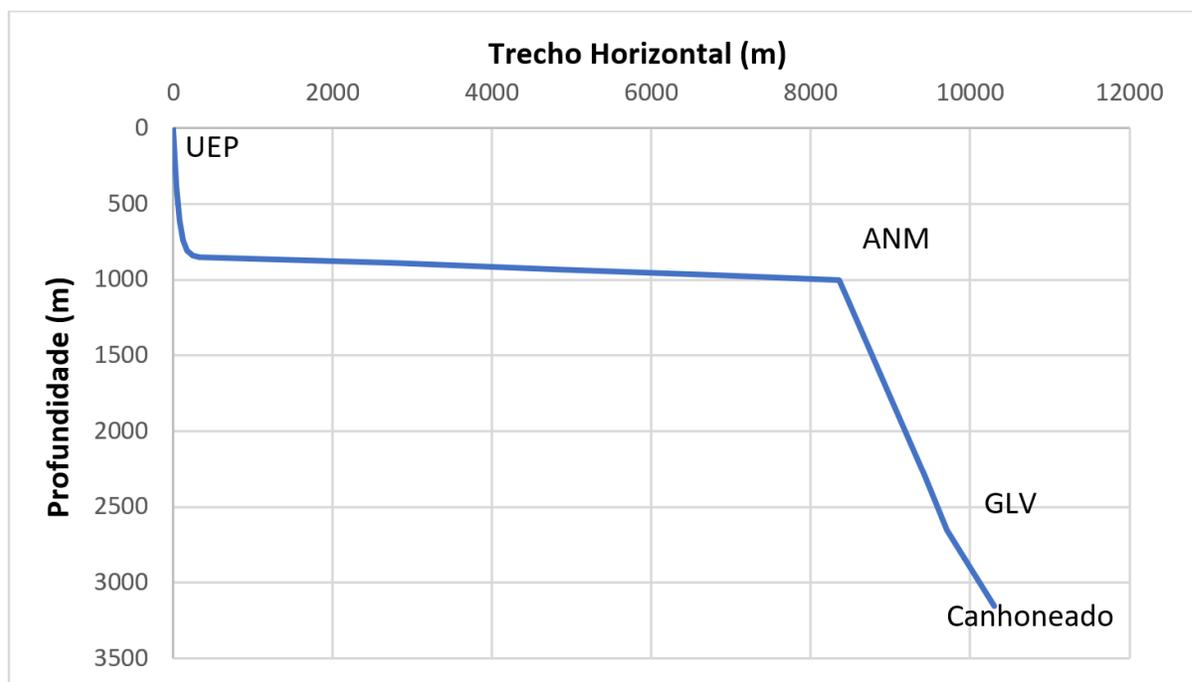
Após construção do algoritmo, a presença do etoxilado foi comparada ao poço sem injeção do sequestrante, onde também foi analisado o comportamento do sequestrante frente à água produzida com acréscimo das porcentagens de BSW.

### 4.1– CONDIÇÕES DE CONTORNO DO POÇO EM ESTUDO

O poço utilizado no estudo é um produtor trifásico, com vazão de óleo de 4 mil  $m^3/d$ , BSW máximo de 90% e vazão máxima de gás de 520  $Mm^3/d$ , RGO (Razão Gás-óleo) variando de 72 a 130  $m^3/m^3$ . Seu método artificial de produção é o *gas lift* com a válvula localizada à profundidade de 2650 m (TVD – True Vertical Depth), 10.060,3 m (MD – Measure Depth). Com lâmina d'água

de aproximadamente 850 metros, tem um primeiro trecho composto pelo *riser* com 910 m e diâmetro interno de 6 polegadas, uma linha flexível de produção de 7.500 m de comprimento e diâmetro interno idêntico ao do *riser*. Sua configuração segue conforme Figura 11.

Figura 11: Diagrama esquemático do poço estudado: UEP – Unidade Estacionária de Produção, ANM – Árvore de Natal Molhada, GLV – Gas Lift Valve e Canhoneado.



SOUZA, 2019

Seu reservatório tem pressão estática de  $300 \text{ kgf/cm}^2$ , temperatura do canhoneado de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  e a produção chega ao trem de separação com  $15 \text{ kgf/cm}^2$  de pressão e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura (Tabela 4) devido à perda de carga e troca de temperatura com meio.

Tabela 4: Configuração da pressão e temperatura ao longo da linha de produção do poço estudado.

Trecho	Cota (m)	Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C )
UEP	0,0	15,0	60,9
TDP	910,3	54,9	65,9
ANM	8410,3	98,1	81,5
MIQ	9660,0	200,0	86,0
VGL	10060,3	220,5	88,5
RESERVATÓRIO	10770,3	272,1	90,0

SOUZA, 2019

Para os dados de fluido, são necessárias análises que não podem ser realizadas a partir do óleo morto, quando as condições de reservatório não são mantidas. À medida que a pressão do reservatório é reduzida e começam a existir as fases líquida e gasosa, uma das duas fases é produzida diferencialmente a um certo grau, devido às variações de permeabilidade relativa da rocha ao gás e ao óleo, à medida que a saturação de fluido varia. O resultado da análise dos hidrocarbonetos que são produzidos vai variando, portanto, o material produzido difere do material originalmente no reservatório. Assim, o comportamento dos fluidos contidos no reservatório durante as operações de produção não pode ser descrito completamente pelo que seria seu comportamento se as condições de equilíbrio tivessem sido mantidas.

Considerado suas propriedades químicas, o petróleo produzido possui grau API igual a 27 e de acordo com sua composição pode ser classificado como parafínico por possuir uma maior fração de carbonos C<sub>20+</sub> conforme Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades e composições molares dos fluidos na liberação flash experimental realizada a 40,0 °C, 3022,0 – 3067m, intervalo produtor.

Componentes	Óleo morto	Gás do flash	Fluido do Reservatório
CO <sub>2</sub>	0.00	0.70	0.36
N <sub>2</sub>	0.00	1.21	0.62
C <sub>1</sub>	0.00	60.91	31.21
C <sub>2</sub>	0.00	15.80	8.10
C <sub>3</sub>	0.67	11.88	6.42
IC <sub>4</sub>	0.32	1.90	1.13
NC <sub>4</sub>	1.20	4.13	2.70
IC <sub>5</sub>	0.89	0.96	0.93
NC <sub>5</sub>	1.64	1.30	1.47
C <sub>6</sub>	3.29	0.88	2.06
C <sub>7</sub>	5.48	0.09	2.72
C <sub>8</sub>	6.62	0.18	3.32
C <sub>9</sub>	5.85	0.06	2.88
C <sub>10</sub>	5.21	0.01	2.54
C <sub>11</sub>	4.47	0.00	2.18
C <sub>12</sub>	4.10	0.00	2.00
C <sub>13</sub>	4.08	0.00	1.99
C <sub>14</sub>	3.43	0.00	1.67
C <sub>15</sub>	3.39	0.00	1.65
C <sub>16</sub>	2.59	0.00	1.26
C <sub>17</sub>	2.28	0.00	1.11
C <sub>18</sub>	2.33	0.00	1.14
C <sub>19</sub>	2.11	0.00	1.03
C <sub>20+</sub>	40.06	0.00	19.53
Densidade do gás		0.9199	
Massa Mol. Total	268.3	26.64	144.5
Massa Mol. C <sub>20+</sub>		449	
Densidade C <sub>20+</sub>		0.9557	
Temperatura		40°C	
RGO do flash		82.95 m <sup>3</sup> std/m <sup>3</sup> std	
API	26.65		
Coef. Exp. Térmica	7.5054 x 10 <sup>-4</sup> °C <sup>-1</sup>		

CALIXTO, 2016

No método experimental utilizado, a liberação *Flash*, o encolhimento do óleo é maior pois uma grande quantidade de componentes pesados vai progressivamente para a fase gasosa carregada pelos componentes leves, diferentemente da liberação diferencial.

Ainda com respeito ao fluido, a aproximação prática para estudar seu comportamento à medida que ele vai sendo produzido, como é feito pela indústria do petróleo, é antecipar as variações de pressão e temperatura que ocorrerão quando estes fluidos forem produzidos da condição de reservatório para a condição de superfície durante as operações de produção; e então fazer as medições através de testes de laboratório dessas mudanças que irão ocorrer nos fluidos do

reservatório. Estes testes são conhecidos como teste PVT (Pressão, Volume, Temperatura), e são realizados simulando-se o comportamento do reservatório durante sua vida produtiva, ou seja, reduzindo a pressão do petróleo mantendo-se a temperatura constante. A partir das análises PVT (tabela 6) pode-se conhecer o comportamento das fases e função da variação da pressão para a aplicação na modelagem do reservatório, dados fundamentais para o estudo realizado.

Tabela 6: Propriedades da fase óleo na liberação diferencial (análise PVT) do fluido do poço, amostra de fundo monofásica, intervalo produtor 3022 - 3067 m, na temperatura de 89°C. Pressão de bolha (P), Fator volume de formação do óleo ( $B_o$ ), Razão de solubilidade ( $R_s$ ), Viscosidade do óleo e do gás ( $\mu_o$ ), Densidade do óleo e gás ( $\rho_o$ ),  $P_{sat}^1$  - Pressão que o gás será liberado do óleo.

$P$ (kgf/cm <sup>2</sup> )(a)	$B_o$ (b)	$R_s$ (c)	$\mu_o$ (cP) (d)	$\rho_o$ (g/cm <sup>3</sup> ) (e)
<b>400,0</b>	1,2627	86,68	2,07	0,7887
<b>360,0</b>	1,2678	86,68	1,98	0,7856
<b>320,0</b>	1,2735	86,68	1,89	0,7820
<b>280,0</b>	1,2794	86,68	1,81	0,7784
<b>240,0</b>	1,2856	86,68	1,69	0,7747
<b>220,0</b>	1,2888	86,68	1,64	0,7728
<b>210,0</b>	1,2905	86,68	1,61	0,7717
<b>200,0</b>	1,2922	86,68	1,59	0,7707
<b>190,0</b>	1,2940	86,68	1,56	0,7696
<b>180,0</b>	1,2957	86,68	1,53	0,7687
<b>170,0</b>	1,2975	86,68	1,52	0,7676
<b>160,0</b>	1,2993	86,68	1,48	0,7665
( $P_{sat}$ ) <sup>1</sup>	1,3006	86,68	1,47	0,7658
<b>120,0</b>	1,2657	71,42	1,79	0,7764
<b>90,0</b>	1,2325	57,27	1,96	0,7873
<b>60,0</b>	1,2020	43,38	2,18	0,7969
<b>30,0</b>	1,1636	28,19	2,44	0,8115
<b>0,0</b>	1,0551	0,00	5,22	0,8469

SOUZA, 2019

Onde o fator volume de formação de um fluido  $B_f$  (Equação 3) definido como:

$$B_f = \frac{\text{Volumeno reservatorio}(rc)}{\text{Volumena superficie}(std)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde a razão de solubilidade  $R_s$  (Equação 4) define a quantidade de gás que pode ser dissolvida no óleo em cada estágio de pressão. É definida como:

$$R_s = \frac{\text{Volume de gas}(std)}{\text{Volume de oleo}(std)} \quad \text{Equação 4}$$

Para o poço em questão, deve-se considerar que ocorrerá inicialmente a produção de 100% de *Água de Formação*. Com o passar do tempo haverá a produção de água com diversas combinações chegando ao limite de mistura de 50% de *Água de formação* e 50% de *Água de injeção tratada*. A composição (físico-química) da *Água Produzida* é dada pelos resultados das análises (normalizadas) em amostras de água apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Composição da *Água de formação* (mg/L) coletada a 3140,6 m.

Componente	mg/L
<b>Sódio</b>	39.232
<b>Potássio</b>	5.093
<b>Magnésio</b>	994
<b>Cálcio</b>	5.957
<b>Bário</b>	2,4
<b>Estrôncio</b>	283
<b>Ferro total</b>	2,4
<b>Cloreto</b>	70.500
<b>Brometo</b>	260
<b>Sulfato</b>	580
<b>Bicarbonato</b>	149
<b>Acetato</b>	307
<b>Formiato</b>	17
<b>Propionato</b>	22
<b>Butirato</b>	10
<b>Lactato</b>	<6
<b>Salinidade</b>	116.330

CALIXTO, 2016

## 4.2– FAIXA OPERACIONAL

No tratamento, foram previstos três possíveis pontos de injeção de sequestrante:

1<sup>a</sup>. Possibilidade: Injeção através da mangueira HCR (*high collapse resistant*) ½” do umbilical (MIQ) localizado a cerca de 10.060 m da superfície. Comprimento do umbilical: 910 (riser) + 7.500 (flexível) + coluna 1.650 m.

2<sup>a</sup>. Possibilidade: Injeção no anular do poço através da mangueira ½” do umbilical (MIQ) com entrada na COP por meio do mandril de gás lift (1.650 m).

3<sup>a</sup>. Possibilidade: Injeção na ANM (Árvore de Natal Molhada).

Nos três casos a injeção do produto pode ocorrer de forma contínua. Neste reservatório estima-se que a concentração de H<sub>2</sub>S é de 500 ppm e temos como objetivo que esta concentração chegue ao máximo de 5 ppm na UEP. Para isso é permitida uma vazão de sequestro de 42 à 50 L/h a uma concentração de 215 à 270 ppm em relação ao volume de líquido.

## 4.3- REDUÇÃO DOS LIMITES OPERACIONAIS E ESCOLHA DO MODELO ESTATÍSTICO

Para redução do número de simulações e determinação de uma possível relação entre as variáveis do processo e os pontos ótimos de injeção de sequestrante adotou-se a utilização do *surrogate model* com construção de um modelo estatístico que descrevesse as variáveis resposta. A modelagem estatística foi realizada no software STATISTICA versão 12. Neste início, novamente com intuito de reduzir o número de simulações foi admitido o início de produção do poço, sem a produção da água de formação, ou seja, BSW=0. O objetivo é obter um limite menor para estas variáveis e obter uma função empírica que descreva os pontos ótimos de vazão e profundidade de injeção relacionados com a baixa concentração de H<sub>2</sub>S produzida. Esta

modelagem dos dados provenientes das simulações reduzidas permite sumarizar os resultados, bem como prever respostas aos dados de entrada não simulados. Assim, essa função vai definir um *surrogate model* denominado método de superfície de resposta (MSR), que em sua essência, estimará coeficientes da regressão polinomial para geração de um modelo empírico por meio do qual foi possível encontrar os pontos ótimos desconhecidos da concentração de H<sub>2</sub>S. Esta superfície de resposta será a representação geométrica obtida quando uma variável de resposta é plotada em função dos outros fatores quantitativos.

Os parâmetros operacionais de vazão da injeção contínua do sequestrante podem variar de 42 L / h a 50 L / h, com pressão de ponto de bolha de 160 kgf / cm<sup>2</sup>. Assumindo que o sequestrante irá reagir com o H<sub>2</sub>S ainda na fase líquida, temos como condição limite a profundidade de injeção entre 9500 m e 10500 m no GLV apresentada na Tabela 8.

Tabela 8: Perfil de pressão de produção no poço estudado.

<b>Profundidade (m)</b>	10.550	10.450	10.350	10.250	10.150	10.050	9.950	9.850	9.750	9.650	9.550	9.450	9.350	9.250
<b>Pressão (Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	250	240	230	220	220	220	210	200	190	180	170	160	150	140

SOUZA, 2019

A fim de avaliar o impacto dos parâmetros de entrada do simulador na remoção de H<sub>2</sub>S, foi aplicado um planejamento estatístico para realizar a varredura da vazão e a profundidade de injeção. Esse planejamento foi realizado através de um delineamento composto central rotacional (DCCR) de dois níveis, apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Variáveis e níveis utilizados no DCCR 2<sup>2</sup>.

	<b>Níveis</b>				
<b>Variáveis entrada</b>	-1,414	-1	0	+1	1,414
Vazão de injeção	42	43,17	46	48,83	50
Profundidade de Injeção	9.500	9.646,45	10.000	10.353,55	10.500

SOUZA, 2019

Após a determinação dos limites das variáveis de entrada, foram realizadas simulações seguindo o DCCR 2<sup>2</sup> para obter as variáveis de resposta. Como realizamos simulações numéricas, neste caso apenas um ponto central sem repetição foi realizado, totalizando 9 simulações. Com base neste delineamento, os parâmetros de injeção ideais foram determinados aplicando o ajuste do modelo por Análise de Variância (ANOVA) e MSR, onde a concentração final de H<sub>2</sub>S na fase líquida e gasosa, tempo e distância de sequestro serão as variáveis resposta definindo as faixas ótimas das variáveis de entrada já definidas anteriormente.

A medida de adequação mais comumente usada é o coeficiente de determinação R<sup>2</sup>, e representa a proporção da variação total que é devida (explicada) pelo modelo de regressão. Através da ANOVA realizada, caso o modelo possua Coeficiente de Determinação (R<sup>2</sup>) maior que 0,95, ou seja mais de 95%, ele será considerado ajustado para o nosso problema, com  $p < 0,05$ .

#### **4.4 – SIMULAÇÃO**

Com as respostas do planejamento estatístico DCCR foi possível a redução do número de simulações para nove. As simulações foram realizadas utilizando o simulador SIMSeq versão 1.0, que é um simulador desenvolvido pelo Grupo de Integração de Processos Químicos na Escola de Química da UFRJ e que tem por objetivo calcular dados de taxa e do equilíbrio químico, traçando a partir destes um perfil de concentração de H<sub>2</sub>S ao longo de cada trecho dos sistemas de produção do óleo, onde em um primeiro momento, está sem adição da água, como mostrado na Figura 12.

Figura 12: Tela de operação do SIMSEQ 1.0.



SOUZA, 2019

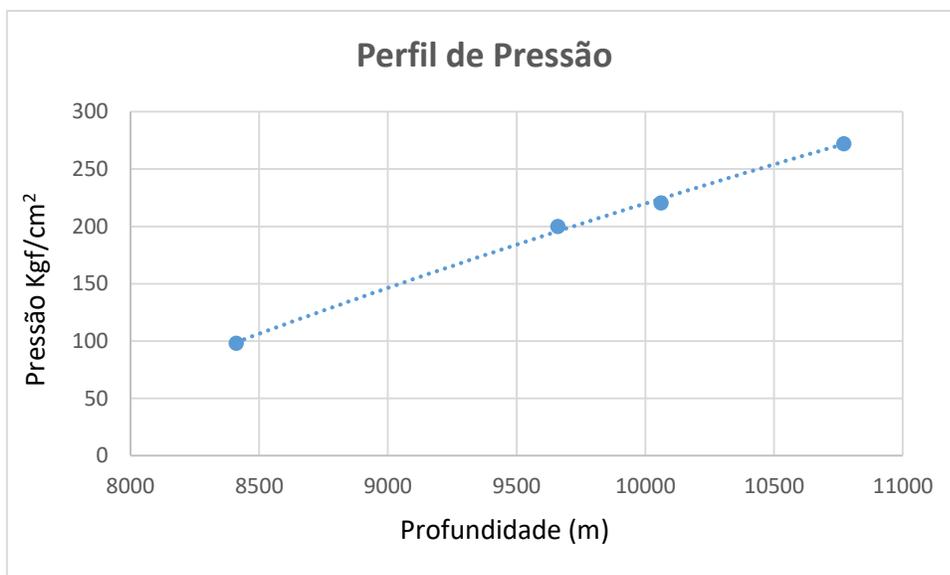
Como nem todos os pontos de pressão do poço eram conhecidos, foi necessária a utilização de uma regressão linear, apresentada na Figura 13, para obtermos uma discretização dos pontos de pressão correspondentes a profundidade que são dados pela Tabela 10.

Tabela 10: Valores pressão ao longo do trecho do poço estudado.

Depht (m)	10.550	10.450	10.350	10.150	9.950	9.850	9.750	9.650	9.550	9.450	9.350	9.250	9.150	9.050	8.950	8.750	8.650	8.550	8.450	8.410
Pressão (Kgf/cm <sup>2</sup> )	257	251	244	237	230	223	216	209	202	195	188	180	173	165	158	150	142	135	127	119

SOUZA, 2019

Figura 13: Gráfico de pressão extrapolada obtido através de regressão linear.



SOUZA, 2019

Na simulação foram utilizados os valores de vazão (Figura 14) e profundidade (Figura 15) de injeção determinados pelo planejamento estatístico (Tabela 11). De acordo com as condições iniciais propostas, cada simulação foi repetida para os BSW 0%, 30%, 60% e 90%, pois estas foram as condições operacionais do poço.

Tabela 11: Conjunto de dados de entrada para as simulações realizadas no SIMSEQ 1.0.

	<b>Vazão (L/h)</b>	<b>Profundidade (m)</b>
<b>1</b>	43,17	9.646,45
<b>2</b>	48,83	96.46,45
<b>3</b>	43,17	10.353,55
<b>4</b>	48,83	10.353,55
<b>5</b>	42	10.000
<b>6</b>	50	10.000
<b>7</b>	46	9.500
<b>8</b>	46	10.500
<b>9</b>	46	10.000

SOUZA, 2019

Figura 14: Tela para inserção dos dados de entrada de produção do poço e a concentração de H<sub>2</sub>S desejada.

**Dados de Produção**

**Dados de Entrada:**

Vazão do óleo (m³/d): 4000

Vazão da água (m³/d): 0

Vazão do gás (m³/d): 520000

Vazão do gás lift (m³/d): 0

Vazão Solução Seq (L/h): 45

\*API: 27

[H2S] inicial (ppmv): 500

[H2S] final (ppmv): 5

**Valores Calculados:**

Vazão do líquido (m³/d): 4000

BS&W (%): 0

RGD: 150

[SEQ] (ppmv): 270

Pressão de Bolha (kgf/cm²):

**SIMULADOR SIMSEQ**

Arquivo Ferramentas Banco de Dados Ajuda

**Dados Básicos**

**Dados de Produção**

**Configuração do Sistema**

**Dados do Sequestrante de H2S**

**Características dos Fluidos**

**SIMULAR**

**Gráficos e Relatórios**

SOUZA, 2019

Figura 15: Tela de inserção dos dados de entrada da coluna para determinação do ponto de injeção.

Trecho	Injeção de Gás Lift	Injeção de Sequestrante	Cota (m)	Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Temperatura (°C)	Diâmetro (in)
Canhoneado			10770,3	272,11	90	6
VGL	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	10060,3	220,52	88,5	6
MIQ	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	9660	200	86	6
ANM	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	8410,3	98,12	81,5	6
TDP			910,3	54,95	65,9	6
UEP (0 m)			0	15	60,9	6
<b>NÃO INJETA</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>				

SOUZA, 2019

## 4.5 – OTIMIZAÇÃO DA INJEÇÃO NO POÇO

Com o objetivo de otimizar os resultados, o *surrogate model* denominado metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizado por ser uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas úteis para modelagem e análise nas aplicações que as respostas de interesse sejam

influenciadas pelas variáveis de entrada. Portanto, desejamos encontrar os níveis em que a vazão e a profundidade de injeção minimizem a concentração de  $H_2S$  produzido na UEP.

Esta metodologia foi escolhida pois seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, porque a metodologia é robusta. Outra vantagem é a simplicidade analítica da superfície de resposta obtida, pois a metodologia gera polinômios. Em geral, polinômios de duas ou mais variáveis são funções contínuas.

Segundo Montgomery (2001), as equações definidas de superfície de resposta podem ser representadas graficamente e utilizadas de três formas: descrever como as variáveis em teste afetam as respostas, determinar as inter-relações entre as variáveis em teste e para descrever efeitos combinados de todas as variáveis em teste sobre a resposta. Algumas considerações devem ser feitas para aplicação desta metodologia:

- a) O uso efetivo MSR deve considerar cinco pressupostos:
  - i. Os fatores que são críticos ao processo são conhecidos;
  - ii. A região em que os fatores influem o processo é conhecida;
  - iii. Os fatores variam continuamente ao longo da faixa experimental escolhida;
  - iv. Existe uma função matemática que relaciona os fatores à resposta medida;
  - v. A resposta que é definida por essa função é uma superfície lisa.
- b) A MSR também apresenta algumas limitações que devem ser consideradas:
  - i. Grandes variações dos fatores podem resultar em conclusões falsas;
  - ii. Os fatores críticos não foram especificados corretamente;
  - iii. A região de ótimo pode não ser determinada devido ao uso de uma faixa muito estreita ou ampla;
  - iv. Como em qualquer experimento, resultados distorcidos podem ser obtidos se os princípios clássicos da experimentação não forem seguidos (casualização, repetição e controle local); e
  - v. Superestimar a computação: o pesquisador deve utilizar de bom senso e seu conhecimento sobre o processo para chegar a conclusões apropriadas a seus dados.

Todas estas considerações foram levadas em conta neste estudo.

A extração dos pontos ótimos se deu pelo gráfico de contorno do modelo, onde mínimos indicaram os pontos otimizados. Uma vez que as superfícies de resposta foram ajustadas para vazão e profundidade de injeção do sequestrante, as equações quadráticas do correspondente modelo

foram utilizadas para comparar o modelo estatístico e as simulações com objetivo de validação do método para extrapolação em outros poços usando a mesma modelagem.

Neste caso possível descobrir as vazões e profundidades de injeção de sequestrante para as condições operacionais do poço. As técnicas utilizadas foram eficientes e descreveram o comportamento esperado para o poço em foco, porém as propriedades de cada poço podem diferenciar para um poço distante, principalmente em reservatórios diferentes, conseqüentemente todo estudo estatístico deverá ser refeito para atendê-lo. Com o aumento do número de poços para o pré-sal, região onde os reservatórios apresentam uma maior incidência de H<sub>2</sub>S, será preciso um método mais eficiente e simples para otimização do sequestrante.

#### 4.6 – ALGORITMO DE OTIMIZAÇÃO

Desta forma, a proposta a seguir foi adaptar o algoritmo de busca direta para otimização das variáveis de forma automática, de acordo com o valor indicado de concentração de H<sub>2</sub>S.

Qualquer que seja a metodologia utilizada, alguns termos precisam ser definidos para um melhor entendimento:

- Variáveis de projeto: São aquelas que se alteram durante o processo de otimização, podendo ser contínuas (reais), inteiras ou discretas. Nesta otimização teremos as variáveis vazão de injeção e profundidade de injeção de sequestrante;
- Restrições: São funções de igualdade ou desigualdade sobre as variáveis de projeto que descrevem situações de projeto consideradas não desejáveis. Seguindo as restrições operacionais no Brasil, a concentração máxima de H<sub>2</sub>S permitida é 0,5 ppm;
- Espaço de busca: É o conjunto, espaço ou região que compreende as soluções possíveis ou viáveis sobre as variáveis do projeto do problema a ser otimizado, sendo delimitado pelas funções de restrição. Estas restrições serão as determinadas pelo poço a ser estudado, vazão máxima e mínima de injeção de sequestrante por exemplo;
- Função Objetivo: É a função de uma ou mais variáveis de projeto que se quer otimizar, minimizando-a ou maximizando-a. Neste projeto será a concentração de H<sub>2</sub>S produzido na UEP;

- Ponto Ótimo: É o ponto formado pelas variáveis de projeto que extremizam a função objetivo e satisfazem as restrições.
- Valor Ótimo: É o valor da função objetivo no ponto ótimo.

#### 4.6.1 – HOOKE JEEVS - ALGORITMO DE OTIMIZAÇÃO

Por todo exposto, utilizamos o método de busca direta Hooke-Jeeves, pois ele possui maior facilidade de adaptação ao problema exposto, por termos poucas variáveis de projeto e uma função objetiva de minimização.

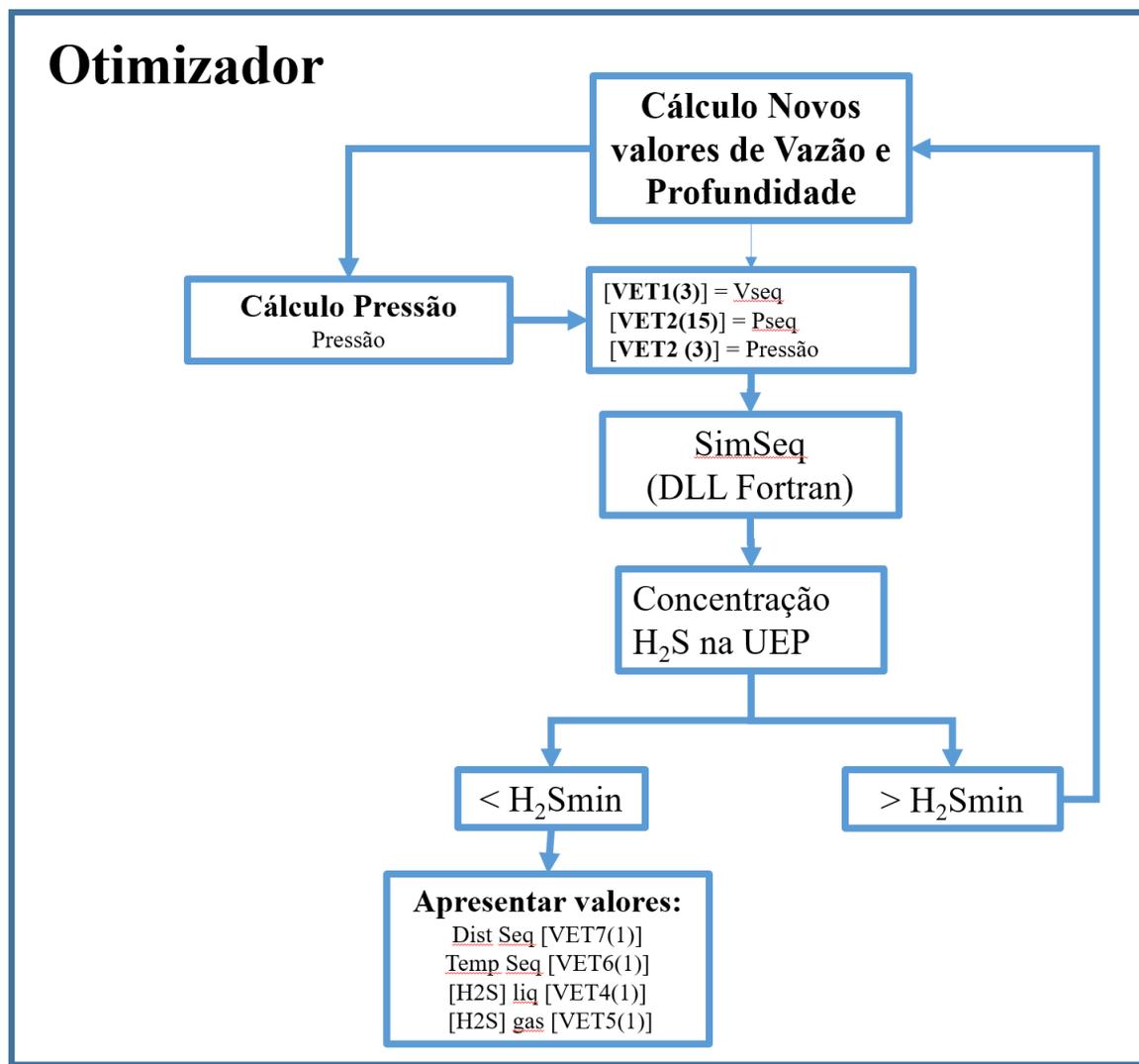
Proposto em 1960, para otimizar funções sem a necessidade que estas sejam contínuas ou diferenciáveis, o método testa pontos padrões a partir do ponto atual, onde também é chamado pela literatura de *Pattern Search*. Ele alterna direções de pesquisa no eixo das coordenadas a partir do ponto de iteração anterior para cada variável, no nosso problema  $V_{seqk+1} - V_{seqk}$  (vazão de injeção de sequestrante) e  $P_{seqk+1} - P_{seqk}$  (profundidade de injeção de sequestrante).

De uma forma simplificada, sendo  $V_{seqk}$  e  $P_{seqk}$  os pontos atuais, o método testa perturbações na direção de cada eixo coordenado, onde o novo incremento  $V_{seqk+1}$  e  $P_{seqk+1}$  são gerados pelas condições:

- $V_{seqn} = V_{seqi} + H_{i+1}$  e  $P_{seqn} = P_{seqi} + H_{i+1}$ , se uma perturbação de magnitude  $H$  na direção positiva das coordenadas  $V_{seqi}$  e  $P_{seqki}$  causam uma melhora no valor da função objetivo;
- $V_{seqn} = V_{seqi} + H_{i+1}$  e  $P_{seqn} = P_{seqi} - H_{i+1}$ , se uma perturbação de magnitude  $H$  na direção positiva da coordenada  $V_{seqi}$  e negativa da coordenada  $P_{seqki}$  causam uma melhora no valor da função objetivo;
- $V_{seqn} = V_{seqi} - H_{i+1}$  e  $P_{seqn} = P_{seqi} + H_{i+1}$ , se uma perturbação de magnitude  $H$  na direção negativa da coordenada  $V_{seqi}$  e positiva da coordenada  $P_{seqki}$  causam uma melhora no valor da função objetivo;
- $V_{seqn} = V_{seqi} - H_{i+1}$  e  $P_{seqn} = P_{seqi} - H_{i+1}$ , se uma perturbação de magnitude  $H$  na direção negativa da coordenada  $V_{seqi}$  e negativa da coordenada  $P_{seqki}$  causam uma melhora no valor da função objetivo;
- $V_{seqn} = V_{seqi}$  e  $P_{seqn} = P_{seqi}$ , caso nenhuma das situações acima são atendidas

A função objetivo representada pela função  $f$  no algoritmo chama através de uma rotina do VBA o simulador SIMSeq, que para os novos valores de vazão, profundidade e pressão associada, sendo os dois primeiros fornecidos pelo algoritmo e a pressão calculada através da regressão apresentada anteriormente, calculará o novo valor de concentração de H<sub>2</sub>S produzida e retornará para o módulo otimizador, para verificar se está de acordo com os valores operacionais estabelecidos, caso contrário a rotina será realizada novamente até atingir o valor estabelecido. Esta rotina é descrita pela Figura 16. Para o estudo comparativo posterior com produção de água, os valores de BSW são configurados manualmente no simulador.

Figura 16: Diagrama de otimização.



Vale ressaltar que as perturbações na direção H são acumulativas, onde ao final de todas as perturbações temos a melhora de cada variável na direção otimizada, ou seja, uma boa direção na busca da função objetivo que pôde descrever mais rapidamente o resultado. Essa direção pode não indicar alinhamento com eixo das coordenadas e sim representar mais uma direção padrão de pesquisa do método.

Para nosso problema, após adaptação do método (TAKAHASHI, 2007) para duas variáveis, temos o algoritmo:

---

### **Algoritmo Método Hooke-Jeeves adaptado ao problema**

#### **(Otimização de Sequestrante minimizando Concentração de H<sub>2</sub>S na UEP)**

>>Início

"H<sub>2</sub>S = Concentração de H<sub>2</sub>S"

"H<sub>2</sub>S<sub>min</sub>"

"V<sub>seq</sub> = Vazão de injeção de sequestrante"

"P<sub>seq</sub> = Pressão de injeção de sequestrante"

"H = unidade de incremento de direção do eixo coordenado"

"k = Incremento da iteração"

1 H<sub>2</sub>S<sub>min</sub>= "valor de entrada do usuário"

2 V<sub>seq0</sub>=Tk

3 P<sub>seq0</sub>=Xk

4 H=0,1

5 k=0

6 Enquanto H<sub>2</sub>S > H<sub>2</sub>S<sub>min</sub> Faça

7     Para cada i=0 to n-1 Faça "Otimização Vazão de injeção de Sequestrante"

8     Se  $f(V_{seqi} + H(i+1), P_{seqi} + H(i+1)) < f(V_{seqi}, P_{seqi})$  então  $V_{seqi+1} = V_{seqi} + H(i+1)$  e  $P_{seqi+1} = P_{seqi} + H(i+1)$  "Aumenta V<sub>seq</sub> e P<sub>seq</sub> para minimizar Concentração H<sub>2</sub>S"

9     Senão Se  $f(V_{seqi} - H(i+1), P_{seqi} - H(i+1)) < f(V_{seqi}, P_{seqi})$  então  $V_{seqi+1} = V_{seqi} - H(i+1)$  e  $P_{seqi+1} = P_{seqi} - H(i+1)$  "Diminui V<sub>seq</sub> e P<sub>seq</sub> para minimizar Concentração H<sub>2</sub>S"

---

```

10      Senão Se  $f(V_{seqi} + H(i+1), P_{seqi} - H(i+1)) < f(V_{seqi}, P_{seqi})$  então  $V_{seqi+1} = V_{seqi} +$ 
       $H(i+1)$  e  $P_{seqi+1} = P_{seqi} - H(i+1)$  "Aumenta  $V_{seq}$  e Diminui  $P_{seq}$  para minimizar
      Concentração H2S"
11      Senão Se  $f(V_{seqi} - H(i+1), P_{seqi} + H(i+1)) < f(V_{seqi}, P_{seqi})$  então  $V_{seqi+1}$ 
       $= V_{seqi} - H(i+1)$  e  $P_{seqi+1} = P_{seqi} + H(i+1)$  "Diminui  $V_{seq}$  e Aumenta  $P_{seq}$ 
      para minimizar Concentração H2S"
12      Senão  $V_{seqi+1} = V_{seqi}$  e  $P_{seqi+1} = P_{seqi}$  "Mantém  $V_{seq}$  e  $P_{seq}$  para minimizar
      Concentração H2S"
13      Fim de Para

14      Se  $f(V_{seqn}, P_{seqn}) < f(T_k, X_k)$  então
15       $T_{k+1} = V_{seqn}$ 
16       $X_{k+1} = P_{seqn}$ 
17       $V_{seqo} = T_{k+1} + a(T_{k+1} - T_k)$ 
18       $P_{seqo} = X_{k+1} + a(X_{k+1} - X_k)$ 
19      Senão
20       $H = H/2$  "reduzir o incremento caso não convergir - valor pode ser
      customizado"
21       $T_{k+1} = T_k$ 
22       $X_{k+1} = X_k$ 
23       $V_{seqo} = T_k$ 
24       $P_{seqo} = X_k$ 
25      Fim de Se

26       $k = k + 1$ 

27 Fim de Enquanto

```

<< Fim

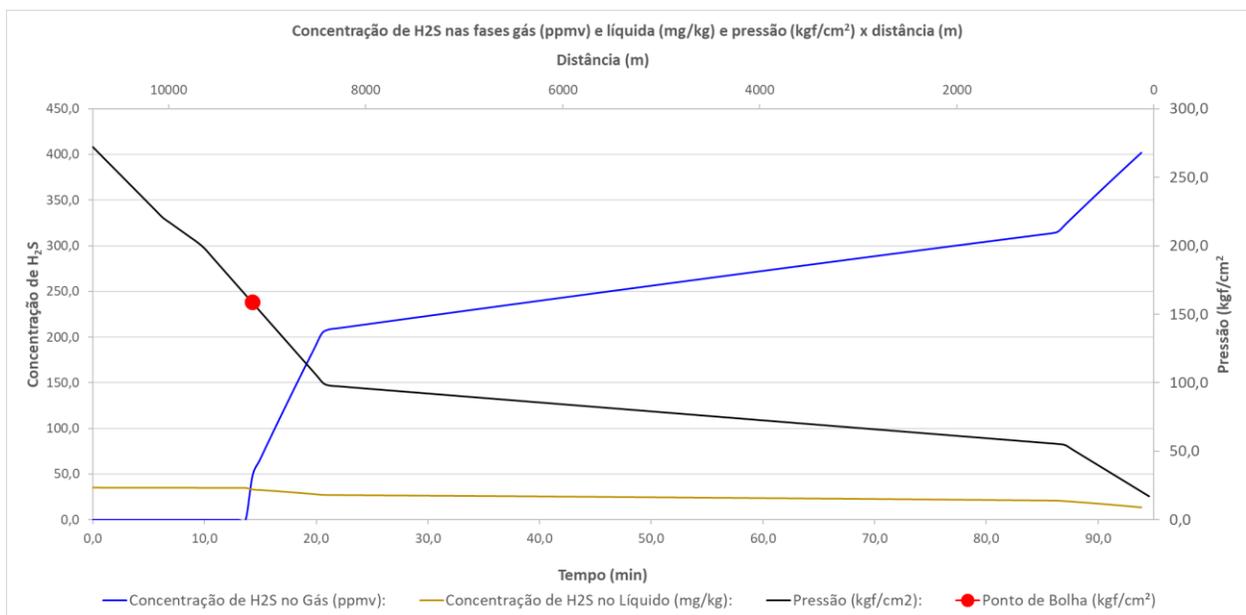
---

No algoritmo, as linhas 7 à 13 executam a fase de busca nos eixos coordenados, onde caso não seja possível o incremento, linha 12, há a possibilidade de redução do incremento para aumentar a precisão do modelo nas linhas 14 à 25. A linha 20, que descreve a discretização do parâmetro  $H$ , pode ser customizável a depender da precisão que se deseja atingir para o cálculo.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciarmos a discussão é importante apresentar os resultados do poço quando simulado sem injeção do sequestrante, onde para os valores apresentados não estão presentes vazão de injeção de *gas lift* e incremento de produção da água da formação, ou seja, com produção 100% de óleo e BSW = 0%. Como pode ser visto na Figura 17, sem a injeção do etoxilado, o poço produz 400 ppm de concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa, oitenta vezes o valor permitido em projeto.

Figura 17: Produção de H<sub>2</sub>S do poço estudado sem injeção de sequestrante.



SOUZA 2019

Neste capítulo, estão apresentados os resultados do planejamento estatístico, MSR e as simulações para cada BSW indicado com a injeção do sequestrante.

A Tabela 13 mostra os resultados da distância e tempo de sequestro, concentrações de H<sub>2</sub>S para a fase gasosa e líquida de cada condição simulada, sem água produzida. Através da ANOVA realizada, o modelo foi considerado preditivo e significativo com o Coeficiente de Determinação (R<sup>2</sup>) 0,99433, ou seja, mais de 99% das variações são explicadas pelo modelo ajustado, com p < 0,05.

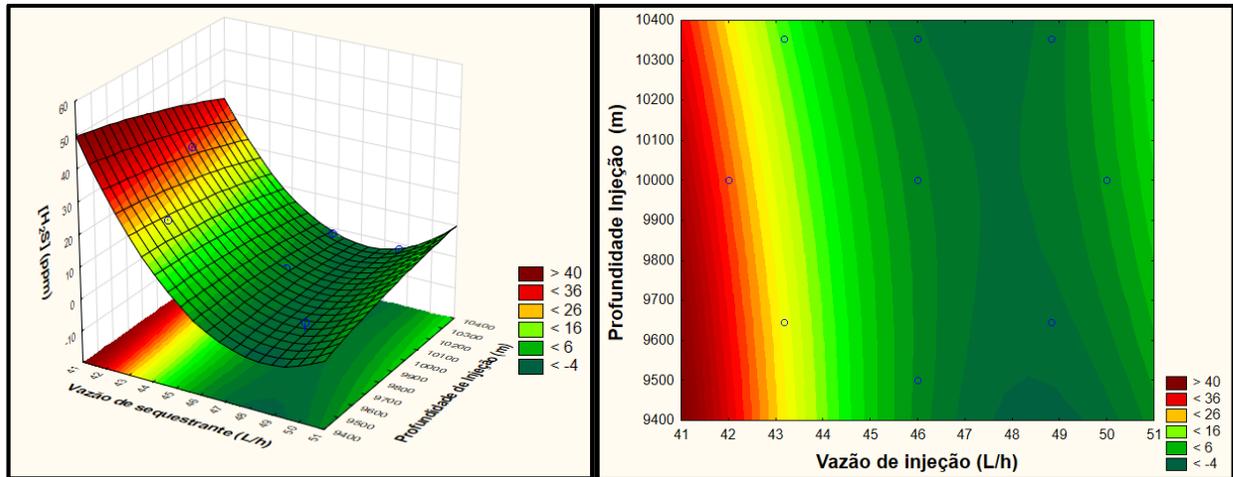
Tabela 12: Distância e tempo de sequestro de H<sub>2</sub>S e suas concentrações na fase gasosa e na fase líquida na UEP para cada condição avaliada no DCCR 2<sup>2</sup>.

Vazão de Injeção	Profundidade de Injeção (m)	Distância de Sequestro (m)	Tempo de Sequestro (m)	[H <sub>2</sub> S] Gás ppm	[H <sub>2</sub> S] Líquido (mg/kg)
<b>43,17</b>	<b>9.646,45</b>	502,7	4,4	21	0,68
<b>48,83</b>	<b>9.646,45</b>	502,7	4,4	0	0
<b>43,17</b>	<b>10.353,55</b>	1.193,7	9,2	11,2	1,52
<b>48,83</b>	<b>10.353,55</b>	1.193,7	10,5	0	0
<b>42,00</b>	<b>10.000,00</b>	805,9	7,1	31,5	1,01
<b>50,00</b>	<b>10.000,00</b>	805,9	7,1	0	0
<b>46,00</b>	<b>9.500,00</b>	279,0	2,4	0	0
<b>46,00</b>	<b>10.353,55</b>	1.193,7	10,5	0	0
<b>46,00</b>	<b>10.000,00</b>	771,1	6,8	0	0

SOUZA, 2019

O objetivo principal foi controlar o valor do nível de concentração de H<sub>2</sub>S produzido abaixo de 5 ppm, portanto obter valores para as variáveis de entrada capazes de atingir essa concentração final estabelecida. Para isso, o método de superfície de resposta foi eficaz para o planejamento já ajustado (Figura 18), onde podemos extrair do gráfico facilmente o valor ótimo no ponto de sela, neste caso 45 L/h, valor onde a concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa é menor que 5ppm.

Figura 18: MSR da Concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa (ppm) obtido pelo DCCR 2<sup>2</sup>.



SOUZA, 2019

O modelo de superfície ajustado é dado pela equação 5.

$$[H_2S]_{gás} = 2765,29 - 116,12v + 0,96v^2 + 1,19 * 10^{-3} p - 5,91 * 10^{-6} p^2 + 2,45 * 10^{-3} v * p + 0 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

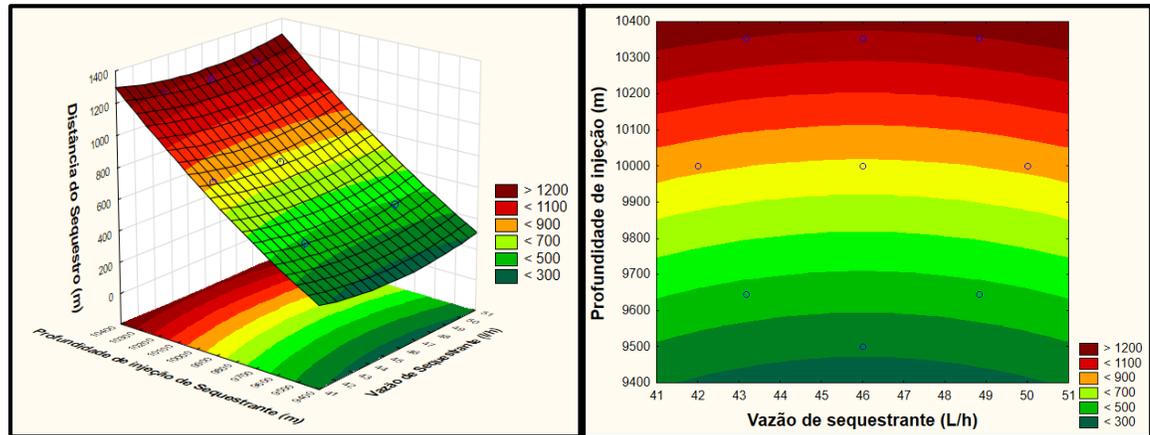
[H<sub>2</sub>S] gás = Concentração do H<sub>2</sub>S na fase gasosa

$v$  = vazão de injeção de sequestrante

$p$  = profundidade de injeção de sequestrante

Também para a variável distância de sequestro, uma superfície de resposta foi construída para detalhar o comportamento da profundidade de injeção (Figura 19). Como observado, quanto menor a profundidade de injeção, menor será a distância de sequestro, limitado a profundidade da pressão do ponto de bolha. Para profundidades menores a do ponto do de bolha, há inversão da fase líquida para fase gasosa no H<sub>2</sub>S, não sendo possível o sequestro de forma a obter níveis seguros na UEP.

Figura 19: MSR da distância de sequestro de H<sub>2</sub>S (m) obtido pelo DCCR 2<sup>2</sup>.



SOUZA, 2019

O modelo de superfície ajustado é dado pela equação 6.

$$DistSequestro = 19668,26 - 245,22v + 2,67v^2 - 3,68p + 2,36 * 10^{-4} p^2 + 3,62 * 10^{-15} v * p + 0 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

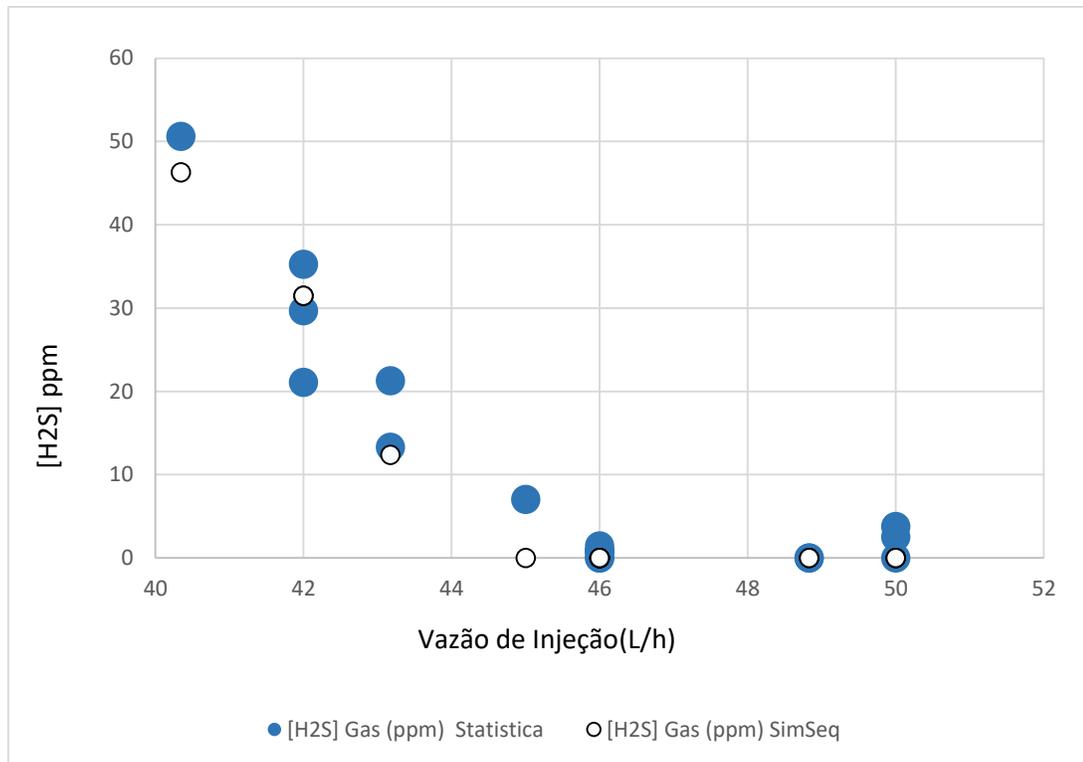
DistSequestro = distância do sequestro

$v$  = vazão de injeção de sequestrante

$p$  = profundidade de injeção de sequestrante

Comparando a equação (5), obtida através do DCCR para valores do poço estudado, com dados simulados do SIMSeq, os dois com BSW=0%, podemos observar que o MSR possui muito pouca variação em relação aos dados do SIMSeq, como mostra a Figura 20, corroborando com o que já foi percebido na Análise de Variância.

Figura 20: Comparativo entre dados simulados no SIMSEQ 1.0 e dados obtidos no programa Statistica para Vazão de injeção x Concentração de H<sub>2</sub>S.

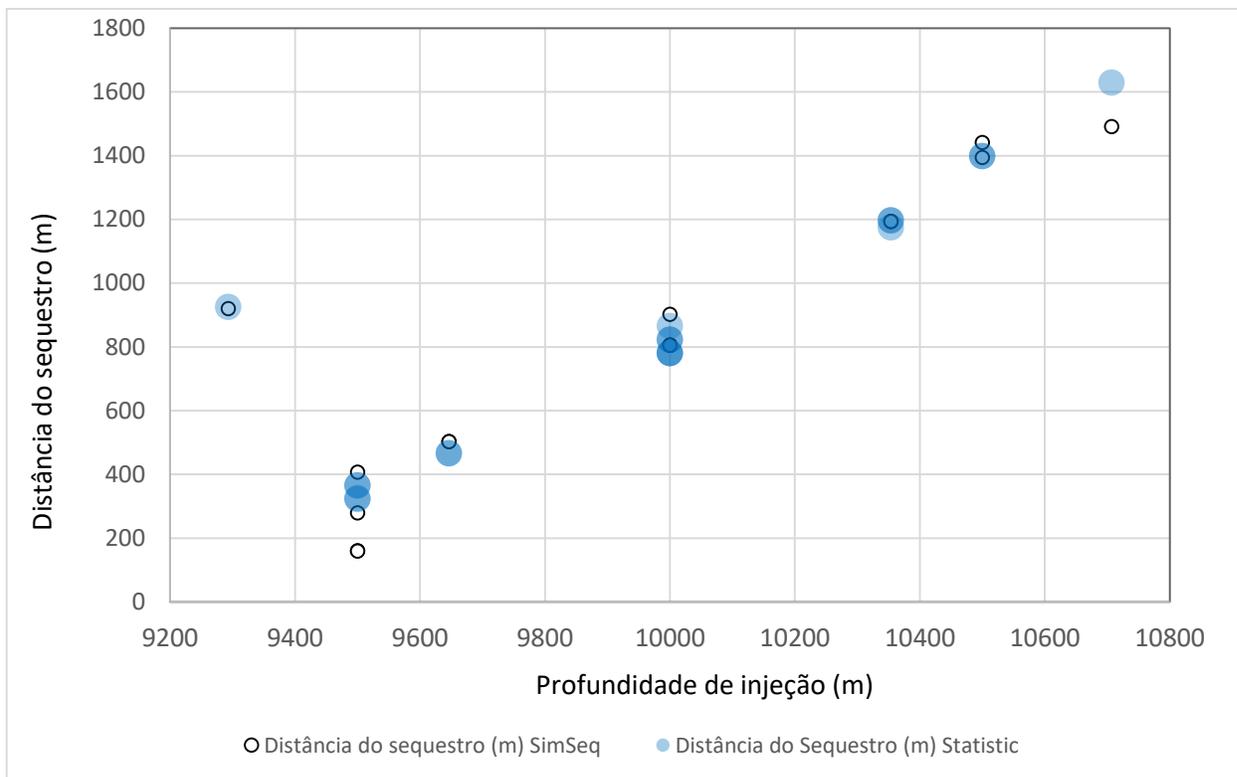


SOUZA, 2019

Novamente, para valores acima de 45 L / h em ambos os casos, simulados e calculados, o H<sub>2</sub>S é sequestrado com valores de concentração residual abaixo de 5 ppm, nível operacionalmente estabelecido. Com relação à profundidade de injeção, observamos (Figura 21) que o poço apresenta sequestro satisfatório com profundidades acima de 9.500 m, também com concentração residual de H<sub>2</sub>S na UEP abaixo de 5 ppm.

Utilizando a equação (6), também comparamos os dados simulados com o MSR, onde com o aumento de profundidade de injeção teremos um aumento da distância de sequestro como apresentado na Figura 21, já que o sequestrante pode se misturar ao H<sub>2</sub>S na fase líquida, que ocorre até a profundidade da pressão de ponto de bolha (160 kgf / cm<sup>2</sup>). A partir deste ponto a fase líquida começa a criar bolhas e gerar um fluido bifásico.

Figura 21: Comparativo entre dados simulados no SIMSEQ 1.0 e dados obtidos no programa Statistica para Distância de sequestro x Profundidade de Injeção.

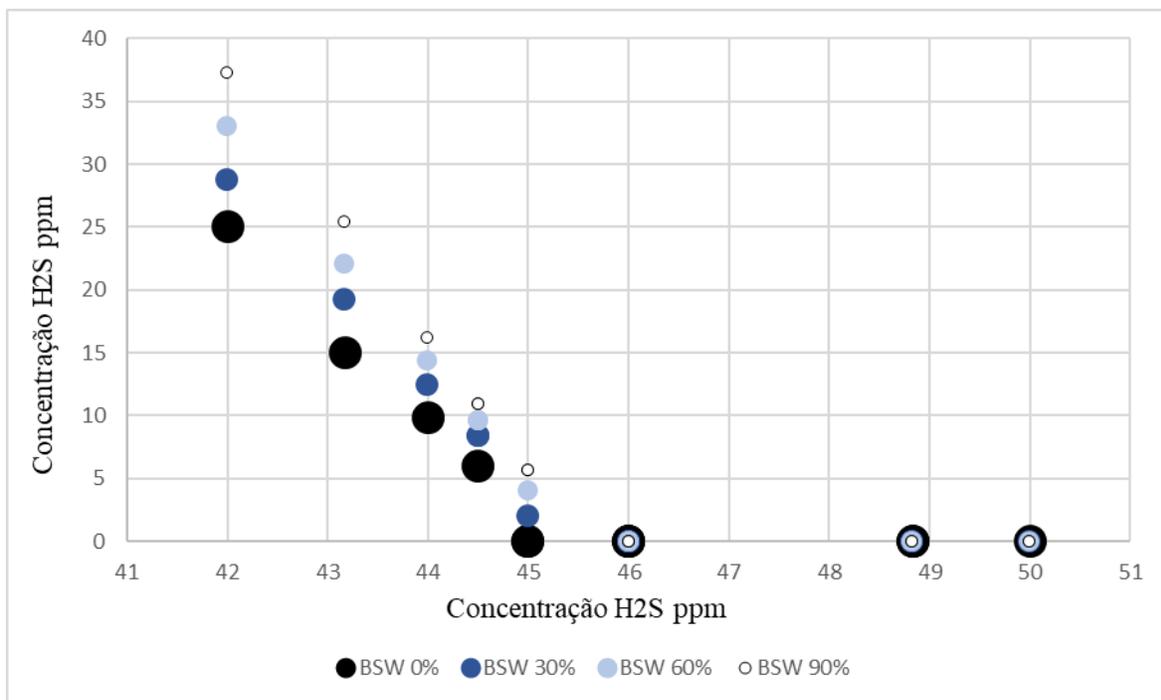


SOUZA, 2019

Para pontos de injeção acima de 9.500 m, não há níveis operacionais seguros porque o sistema indica concentrações de produção de H<sub>2</sub>S de pelo menos 10 ppm na UEP, mesmo com vazão máxima de injeção, onde o H<sub>2</sub>S na fase líquida é transferido para a fase gasosa após atingir o ponto de bolha e antes da reação com o sequestrante, tornando a neutralização uma tarefa mais difícil. Em contrapartida, profundidades maiores indicam um maior tempo e distância de sequestro, além do aumento do custo de se injetar a maiores profundidades utilizando tubos flexíveis.

Considerando a produção de água no sistema, percebemos uma variação tanto na vazão como profundidade de sequestro. Conforme o apresentado no estudo comparativo da Figura 22, as simulações indicam que quanto maior a produção de água maior será a concentração de H<sub>2</sub>S na fase gasosa produzida. Isso provavelmente ocorre devido a solubilidade do sequestrante na água, dificultando a absorção do ácido. Porém, para vazões de sequestrante acima de 46 L/h, a neutralização do H<sub>2</sub>S não se fez sensível ao incremento de água de formação, seja ela de BSW = 30% até BSW = 90%.

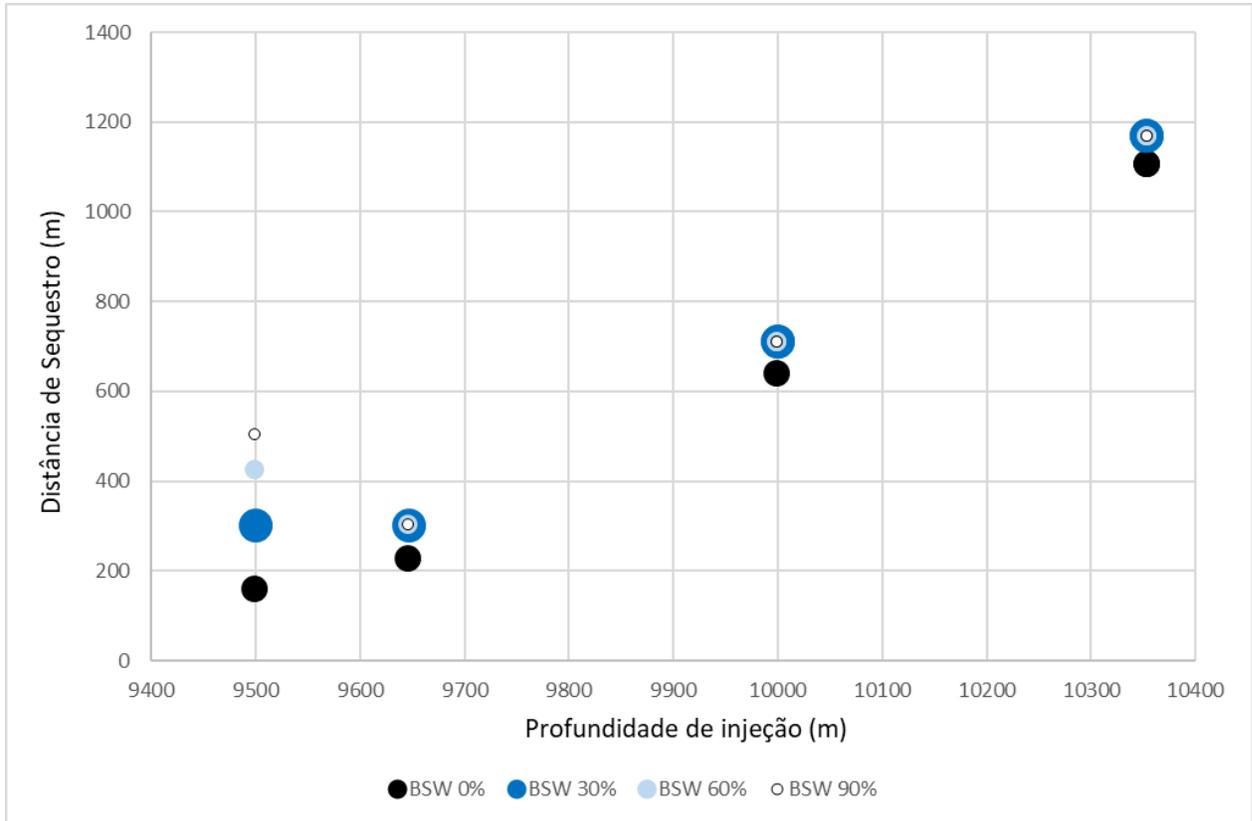
Figura 22: Estudo comparativo de incremento de água de formação em diferentes vazões de injeção de sequestrante.



SOUZA, 2019

Ainda sobre o incremento de BSW, podemos observar que a distância do sequestro também sofre influência, como apresentado na Figura 23, apesar de menor, comparada à concentração de H<sub>2</sub>S. Neste caso, quanto menor a profundidade de injeção do sequestrante, maior a distância de sequestro com aumento do BSW. Isso provavelmente se dá pela aproximação ao ponto de bolha, onde o gás dissolvido no óleo se libera mais facilmente, dificultando assim a ação do sequestrante.

Figura 23: Estudo comparativo de incremento d'água de formação em diferentes profundidades de injeção de sequestrante.



SOUZA, 2019

## 6 – CONCLUSÕES

- A análise estatística realizada para os parâmetros de entrada do simulador e processo de sequestro de H<sub>2</sub>S apresentou um modelo matemático eficiente com 99% de ajuste, portanto, podemos concluir que o modelo construído se mostrou confiável e robusto para os parâmetros operacionais estabelecidos, descrevendo fisicamente o comportamento do etoxilado, sendo possível prever pontos durante o processo de produção de óleo sem a necessidade de novos cálculos e simulações, utilizando o MSR.
- O etoxilado se mostrou eficiente no processo de sequestro do H<sub>2</sub>S, onde percebemos que o sequestrante foi capaz de reduzir em cerca de 98% a concentração de H<sub>2</sub>S produzido na UEP, nas condições ótimas de sequestro apontadas no estudo para este poço.
- Foi possível observar que para vazões de etoxilado acima de 45 L/h em profundidades abaixo de 9500 m é possível sequestrar todo o H<sub>2</sub>S produzido atingindo as condições operacionais da UEP de máximo de 5 ppm para concentrações de H<sub>2</sub>S.
- A distância de injeção de sequestrante foi ajustada em função da variável de entrada e observou-se que quanto maior a profundidade de injeção, maior a distância de sequestro, independente da vazão de injeção. No entanto, acima de 9.500 m de profundidade de injeção, a concentração de produção de H<sub>2</sub>S está acima de 5 ppm, impossibilitando as condições operacionais acima dessa profundidade.
- O estudo de simulação não abordou o comportamento do poço quando o fluxo de *gas lift* é iniciado, e não foi possível estabelecer se existem diferenças no modelo que descreve o fenômeno, como a antecipação do ponto de bolha, consequentemente a baixa eficiência no sequestro.

- 
- Como o modelo foi construído com base nos dados do poço produtor, o sistema não apresentou parâmetros confiáveis de extrapolação para outros poços, levando à crença de que a metodologia precisaria ser replicada para poços com diferentes parâmetros comparados ao estudado. Acoplado o algoritmo ao simulador, a replicação da metodologia não será mais necessária, tornando-o mais robusto e eficiente.
  - O método de Hooke-Jeeves mostrou ser o algoritmo mais eficaz por possuir um algoritmo de mais fácil implementação ao problema, onde contava-se apenas com poucas variáveis de projeto e uma função objetiva de minimização.
  - O algoritmo se mostrou robusto mesmo utilizando o módulo VBA do excel, onde os incrementos de direção indicados pelo método Hooke-Jeeves, tanto para a vazão como para profundidade de injeção do etoxilado, mostram rapidez e assertividade para convergência, comprovando assim que para este estudo o método sem derivadas se mostrou mais eficaz.
  - O estudo comparativo de incremento de água da formação no sistema foi muito importante para entender os fatores corretos a serem aplicados durante a produção pelo operador. Como apresentado anteriormente, com chegada do cone de água toda configuração do poço se altera, como o ponto de bolha e valores de BSW, sendo necessário também valores maiores de vazão e profundidade. Para valores de BSW de 90%, seriam necessárias vazões acima de 46 L/H e profundidade de injeção de pelo menos 9.650 m para atingir as condições operacionais estabelecidas. Para valores de BSW de 30 e 60% os limites operacionais são mantidos apesar de um acréscimo da produção do H<sub>2</sub>S na UEP.

## 7 – PROPOSTAS FUTURAS

- O estudo de simulação não abordou o comportamento do poço quando o fluxo de *gas lift* é iniciado, e não foi possível estabelecer se existem diferenças no modelo que descreve o fenômeno, como a antecipação do ponto de bolha, conseqüentemente a baixa eficiência no sequestro, sendo esta mais uma oportunidade de estudo e abordagem de comportamento.
- Atualmente o algoritmo está codificado sob a linguagem VBA no Excel, diferentemente da linguagem original do simulador, FORTRAN, sendo uma próxima fase de implementação à inserção deste algoritmo no código fonte do simulador. Para isto, serão necessários também a construção de uma interface gráfica para entrada de dados à otimização.
- Também na fase de implementação do algoritmo, poderá inserido um estudo de sensibilidade para outras variáveis como BSW e vazão de injeção de *gas lift*, por exemplo, facilitando assim ainda mais a otimização em poços.
- Após implementadas todas as melhorias sugeridas, será importante a validação do sistema com outros poços, pois, por falta de dados, não foi possível comparar os estudos com diferentes profundidades e vazões de sequestro simulados nas diferentes frações de água produzida com dados reais de sequestro nos mesmos parâmetros.

---

## 8 - BIBLIOGRAFIA

1. AMARAL, R.A.; BORGES, C.P.; HABERT, A.C. (2009) “Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural por contactores com membranas”.
2. BAKER, R. (1985) “A Primer of Offshore Operations”. Canada: Petroleum Extension Services.
3. BALBI, A. (2001) “Vazamento de gás mata dois operários em Campos”, Rio de Janeiro: O Globo.
4. BAZARAA, M.; SHETTY, C.M. (1979) Nonlinear programming - theory and algorithms, New York, John Wiley and Sons.
5. BONFIM, A. L. C. (2013) “Avaliação de Desempenho de Sequestrante de H<sub>2</sub>S em Petróleo”. Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ.
6. BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. (1987) “Empirical model building and response surfaces”. New York: John Wiley & Sons.
7. BRAGA, A. C. O. (2006) “Métodos da eletrorresistividade e polarização induzida aplicados nos estudos da captação e contaminação de águas subterrâneas: uma abordagem metodológica e prática”. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.
8. BRASIL, N.I do; ARAÚJO, M.A.S.; DE SOUSA, E.C.M. (2011) “Processamento Primário de Petróleo e Gás”. Rio de Janeiro: LTC.
9. CALIXTO, E. E. S.; PESSOA, F. L. P.; BONFIM, A. L. C.; QUEIROZ, E. M.; (2016) “A New Technology to Optimize the Use of H<sub>2</sub>S Scavengers in the Crude Oil Production”; 26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering.
10. CAMARGO, P.R.C.; PASSOS, C.N.; ARAÚJO, M.A.; BRASIL, N.I. (2011) “Processos de Refino” PETROBRAS.
11. CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A.; CONCEIÇÃO, A. C. F. (2002) “Curso Básico Sobre Cimentação Primária” UENF, Macaé – RJ.
12. CARDOSO, L. C. (2005) “Petróleo do poço ao posto”. Rio de Janeiro: Qualitymark.
13. CARVALHO, L. J.; (2004) Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004
14. CECON, P.R.; SILVA, A.E.; (2011) “Introdução à metodologia de superfícies de resposta”. UFV.

15. CORREA, O. L. S. (2003) “Petróleo: Noções sobre exploração, produção e microbiologia”. Rio de Janeiro: Interciência.
16. COSTA, M. G. A. (2013) “Gamaespectrometria e magnetometria em mapeamento de solos no domínio de rochas pelíticas do Grupo Bambuí”, MG. 2013. 65p. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
17. DINIZ-EHRHARDT, M.A.; MARTINEZ, J.M.; RAYDAN, M. (2007) “A derivative-free nonmonotone line search technique for unconstrained optimization”. Elsevier.
18. ELSHIEKH, T.M.; ELMAWGOUD, H.A.; KHALIL, S.A.; ALSABAGH A.M. (2015) “Simulation for estimation of hydrogen sulfide scavenger injection dose rate for treatment of crude oil”. Egyptian Journal of Petroleum.
19. ELSHIEKH, T.M.; ELMAWGOUD, H.A.; KHALIL, S.A.; ALSABAGH A.M.; (2015) “Simulation for estimation of hydrogen sulfide scavenger injection dose rate for treatment of crude oil”. Egyptian Journal of Petroleum.
20. FARIAS, R. F. de; (2008) “Introdução à química do petróleo”. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.
21. FERREIRA, F. J. F.; SOUZA, J; BONGIOLO, A. B. S.; CASTRO, L. G. (2013) “Enhancement of the total horizontal gradient of magnetic anomalies using the tilt angle. Geophysics”, v. 78, n. 3; p. 33–41.
22. FERREIRA, F. J. F; WEIHERMANN; J. D; BARÃO, L. M; FEDALTO, G. (2016) “Gamaespectrometria Aérea e sua Aplicação na Cartografia Geológica”. In: NADALIN, R. J. Tópicos Especiais em Cartografia Geológica. 2ª ed, p.303-334.
23. FIGUEIREDO, M.W.; RAMALHO, J.B.V.S.; SOUZA, A.L.S.; GOMES, J.A.T.; BURMANN, C.P. (2004) “Desenvolvimento de sistema submarino de separação de água produzida”. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, Rio de Janeiro, RJ.
24. FRARE, L.M.; LUIZ, M.; PEREIRA, N.C.; (2009) “Process of sulfidric acid removal from biogás” Eng Sanit Ambient | v.14 n.2.
25. FRAUCHES, S.C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C., (2014) “A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos”.
26. FRUCHTING, A. (2003) “Gamaespectrometria do Granito Joaquim Murtinho, Complexo Granítico Cunhaporanga (PR)”. In: SBGf - 8th International Congress of The Brazilian Geophysical Society.

27. GALLAS J.D.F. (2000) “Principais Métodos Geométricos e suas Aplicações em Prospecção Mineral, Hidrogeologia, Geologia de Engenharia e Geologia Ambiental”. Rio Claro, 174p. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
28. GALLAS J.D.F.; MALAGUTTI F.W. (2001) “O Método do Potencial Espontâneo (SP) na Detecção de Infiltrações em Barragens”. In: Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, VII; Salvador.
29. GALLAS J.D.F. (1999). “Geofísica - Uma Aplicação em Área Urbana de Ocorrência de Colapso de Terreno”. Acta Geologica Leopoldensia, XXIII(49): 103-109.
30. GALLAS, J.D.F.; AUGUSTO, F. (1999). “Ensaio de eletroresistividade, SP e IP em área de risco associado a colapso de terreno”. In: Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, VI, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro.
31. GARBOW, B.S.; HILLSTROM, K.E.; MORÉ, J.J. (1981) “Testing unconstrained optimization software, ACM Transactions on Mathematical Software”, Vol. 7, No. 1.
32. GARCIA, L. A. C. J.; JOIA, C. J. B. M.; CARDOSO, E. M.; MATTOS, O. R. (2001). “Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results”.
33. GIL, V. N. (2007) “A história do petróleo no Brasil” (fonte: <http://petroleo.50webs.com/>)
34. GOMES, J.A.T (1999) Aspectos práticos da engenharia do reservatório. Petrobras. 1999.
35. GOUVEIA, O. (2010) “Uma história contada em milhões de anos” - IFRJ.
36. HANSELMAN, D.; LITTLEFIELD, B. (2001) “A Comprehensive Tutorial and Reference”, New Jersey, Prentice Hall.
37. HOOKE, R.; JEEVES, T.A. (1961) “Direct search solution of numerical and statistical problems”, Journal of the Association for Computing Machinery.
38. IADC Manual. “International Association of Drilling Contractors”. Site: [www.iadc.org](http://www.iadc.org)
39. JOSHI, S. D. (1987). “A review of horizontal well and drainhole technology”. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, TX, EUA, 27-30 de setembro, (SPE-16868):339–365.
40. KANDILE, N.G.; RAZEK, T.M.A.; AL-SABAGH, A.M.; KHATTAB, M.M.T.; (2014) “Synthesis and evaluation of some amine compounds having surface active properties as H<sub>2</sub>S scavenger”; Egyptian Journal of Petroleum.

41. KATRITZKY, A. R.; POZHARSKII, A. F. (2000) "Handbook of Heterocyclic Chemistry", 2a. ed., Pergamon: New York.
42. KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. "Response Surfaces: designs and analysis". New York: Marcel Dekker Inc..
43. LEE, J.; KUMAR R., (2013) "Laboratory study of hydrogen sulfide removal in slug flows in a high pressure crude oil loop". Journal of Petroleum Science and Engineering.
44. LEON-Ventura, R.; Gonzalez-G.G.; Leyva-G.H. (2000). "Evaluation of horizontal well production". SPE International Petroleum Conference and Exhibition in Mexico, 1-3 de fevereiro, (SPE 59062):1-13.
45. LOWELL, J. (1985) "Structural Styles in Petroleum Exploration". OGCI PUBLICACIONES. Oil and Gas Consultants International INC. Tulsa. USA. 504p. ISBN 09-3097-208-2.
46. MAGALHÃES, A. A. O.; BONFIM, A. L. C. (2010) "Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para injeção em Poços de Petróleo". INTERCORR. Fortaleza, Ceará: ABRACO.
47. MAHAN, Bruce M.; MYERS, Rollie J.; Química: um curso universitário, Ed. Edgard Blucher LTDA, São Paulo/SP – 2002
48. MAINIER F. B., VIOLA E.D.M. (2005) "O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente" II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia.
49. MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M.; (2005) "O Sulfeto de Hidrogênio H<sub>2</sub>S e o Meio Ambiente". II Simpósio de Excelência e Gestão de Tecnologia.
50. MAINIER, F.B.; ROCHA, A.D.A. (2003) "H<sub>2</sub>S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre". 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro.
51. MILANI, E.J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A. e FRANÇA, A. B. (2007). "Cartas Estratigráficas" – Bacia do Paraná». Rio de Janeiro: Petrobras. Boletim de Geociências da Petrobras.
52. MONTGOMERY, D. C. (2001) "Design and analysis of experiments". John Wiley & Sons, New York.
53. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. (2008) "Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros" tradução Verônica Calado. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC.

- 
54. MURRAI R.; SPIEGEL. (1961). "Teoría y problemas de estadística". Mc GRAW-HILL INC. U.S.A. 357 p. ISBN 968-451-066-7
55. OLIVEIRA, M.C.; LIMA, A.P.; FIGUEREDO, R.M.; ACCIARI, H.A.; CODARO, E.N.; (2018) "Um estudo termodinâmico da corrosão dos aços carbono pelo sulfeto de hidrogênio - Explorando conceitos de equilíbrio químico"; Quim. Nova, Vol. 41, No. 5, 594-599.
56. PEDROSO, L.G.; EHRHARDT, M.A.D.; (2005) "Busca direta em minimização irrestrita". UNICAMP.
57. PORTELA, N. A.; SILVA, S. R.C.; JESUS, L.F.R.; DALMASCHIO, G. P.; SAD, C.M.S.; CASTRO, E.V.R.; MORIGAKI, M.K.; FILHO, E.A.S.; FILGUEIRAS, P.R., (2018) "Spectroscopic evaluation of commercial H<sub>2</sub>S scavengers".
58. RAMÍREZ, J. A.; GUIMARÃES, F. G.; CAMPELO, F.; BATISTA, L. S.; TAKAHASHI R.C.H. (2006) "Métodos numéricos para otimização irrestrita".
59. ROCHA, L. A. S.; Azuaga, D.; Andrade, R.; Vieira, J. L. B.; and Santos, O. L. A. (2006). "Perfuração Direcional". PETROBRAS. Editora Interciência, Rio de Janeiro.
60. ROCHA, M. et al. (2017) "Caracterização de Reservatórios Petrolíferos a partir de Perfis de Poços. 9º Congresso Brasileiro de P&D".
61. RODRIGUES M.I.; IEMMA A. F. (2005) "Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos".
62. ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; Xavier, J. A. D. (2006). "Engenharia de Reservatórios de Petróleo". PETROBRAS. Editora Interciência, Rio de Janeiro.
63. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; WEST, D.M. (2014) "Fundamentos de Química Analítica" - 9ª Ed. - Cengage Learning.
64. SMITH, H. L. JOHNSEN, F.; KNUDSEN, B.L.; (2001) "Process for the reduction or elimination of hydrogen sulphite" US Patent 7078005.
65. SOUSA, R. (2017) "Placas tectônicas" Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/tectonica-placas>
66. SOUZA, C.G.A., "Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná", Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- 
67. SUBRAMANIAMA, R.; YASA, S.; BERTRAND, T.; FONTENOT, B.; DUPUIS, T. F.; Hernandez R. (2018) “Advanced simulation of H<sub>2</sub>S scavenging process with triazine at diferente depths of gas well”. Journal of Natural Gas Science and Engineering.
68. TEARPOCK, D. Y R. B. (1991). “APPLIED Subsurface Geological Mapping”. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, U.S.A. 648p. ISBN 01-3091-948-9
69. THOMAS, J.E. (2004) “Fundamentos de Engenharia de Petróleo”. Rio de Janeiro: Interciência.
70. TRISTÃO, M. L. B. (2005). “Controle e Detecção de H<sub>2</sub>S”. Apostila de Curso, CENPES/PDEDS/QM. Natal.
71. VAZ, A. J.; SILVA, A.S. (2012) “Geologia Aplicada à Geografia” Vol1. CEDERJ
72. VIEIRA, R.M.T.; SECCHIM, T.N. (2010) “Comissionamento de um sistema típico de produção: poço-plataforma”. Universidade Federal do Espírito Santo.
73. WILHELM, S. M.; ABAYARATHNA, D. (1994) “Inhibition of hydrogen absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments”. Corrosion Engineering.
74. YILMAZ, O. (1991) “Seismic data processing” Editoria Soc. of Exploration Geophysicists. p526. ISBN 09-3183-041-9