

 <b>PETROBRAS</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA</b>		Nº: <b>ET-3010.00-1260-010-PNG-101</b>			
	CLIENTE: <b>E&amp;P</b>			FOLHA: <b>1 de 10</b>		
	PROGRAMA: -					
	ÁREA: -					
TÍTULO: <b>QUALIFICAÇÃO DE INIBIDOR DE HIDRATOS DE BAIXA DOSAGEM PARA INJEÇÃO SUBMARINA</b>			<b>GIA-E&amp;P/EAEP/EOPM</b>			
			<b>PÚBLICO</b>			
<b>ÍNDICE DE REVISÕES</b>						
<b>REV.</b>	<b>DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS</b>					
0	Revisão Original					
	REV. 0	REV. A	REV. B	REV. C	REV. D	REV. E
DATA	30/05/2023					
EXECUÇÃO	BG2L, CTZF					
VERIFICAÇÃO	BE3W, EK6A					
APROVAÇÃO	CJCL					
DE ACORDO COM A DI-1PBR-00337, AS INFORMAÇÕES DESTE DOCUMENTO SÃO PROPRIEDADE DA PETROBRAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.						
FORMULÁRIO PADRONIZADO PELA NORMA PETROBRAS N-381-REV.M.						

**PÚBLICA**

**Sumário**

1. Introdução.....	3
2. Documentos de referência .....	3
3. Requisitos iniciais .....	3
4. Metodologia.....	4
4.1. Preparo do fluido representativo do sistema.....	4
4.1.1. Cenário com teste em fluido aquoso .....	4
4.1.2. Cenário com teste na amostra de petróleo.....	5
4.2. Gás representativo do cenário.....	5
4.3. Testes de avaliação de desempenho dos inibidores de hidrato de baixa dosagem.....	5
4.3.1. Avaliação de desempenho de inibidor do tipo cinético (LDHI-KHI).....	5
4.3.2. Avaliação de desempenho de inibidor antiaglomerante (LDHI-AA).....	8
5. Apresentação dos resultados .....	9
5.1. Caracterização do petróleo.....	9
5.2. Desempenho do inibidor do tipo cinético (LDHI-KHI) .....	9
5.3. Desempenho de inibidor do tipo antiaglomerante (LDHI-AA).....	9
6. Critério de aprovação.....	10

## 1. INTRODUÇÃO

Este documento define os requisitos de qualificação de INIBIDOR DE HIDRATO DE BAIXA DOSAGEM – LDHI (cinético e antiaglomerante) para aplicação em poços e gasodutos em unidades de produção *offshore*.

Este tipo de inibidor é utilizado para evitar a formação de bloqueios durante o escoamento dos fluidos em condições termodinâmicas favoráveis à formação de hidratos.

Os inibidores do tipo cinético (LDHI-KHI) possuem a característica de prolongar o tempo de indução da formação de hidratos, tempo esse que deve ser de mesma magnitude do período de residência dos fluidos nas linhas. Já os inibidores do tipo antiaglomerante (LDHI-AA) não evitam a formação de hidratos, mas na presença do LDHI-AA, os hidratos formados não se aglomeraram, formando uma suspensão de hidratos capaz de permanecer em escoamento.

## 2. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

ET-3010.00-1260-010-PNG-091: Inibidor de hidratos de baixa dosagem para injeção submarina;  
ET-3010.00-1260-010-PNG-036: Qualificação de produtos químicos para injeção submarina.

## 3. REQUISITOS INICIAIS

O fornecedor deve apresentar relatório de testes com o LDHI de acordo com essa especificação técnica para os itens que forem solicitados no Edital da oportunidade. Além dessas informações, o relatório deve conter, no mínimo:

- Identificação do responsável técnico pela realização dos ensaios;
- Dados da instituição responsável pela execução dos ensaios;
- Data de emissão do relatório;
- Condições de teste detalhadas;
- Descrição do equipamento utilizado (autoclave, reômetro, *rocking cell* etc.);
- Ensaio em branco;
- Resultados comentados;
- Conclusões com a indicação do produto e da dosagem.

Caso haja necessidade de entrega de amostra do produto para realização de testes pela PETROBRAS, os seguintes requisitos devem ser atendidos:

- Fornecer 100 mL (divididos em dois frascos de 50 mL) de amostra em recipiente compatível com o fluido, íntegro, sem vazamentos, estufamento ou qualquer tipo de degradação.
- O rótulo do produto químico deve ser confeccionado em material que resista às condições normais de uso, transporte e armazenagem dentro do prazo de validade do produto;
- Todas as informações de segurança constantes no rótulo de produto químico comercializado no mercado nacional devem estar redigidas no idioma nacional;

- De acordo com a NR26, a rotulagem de produto químico deve seguir a norma ABNT NBR 14725 parte 3;
- Incluir no rótulo do recipiente o número sequencial do cenário de pré-qualificação/licitação publicado no Edital a que a amostra se relaciona;
- Providenciar a assinatura do protocolo de recebimento de amostras pelo responsável da PETROBRAS, coletando assinatura e a data da entrega;
- Entregar cópia da Ficha de Informações de Segurança do Produto Químico – FISPQ, em conformidade com a norma ABNT NBR 14725 parte 4.

Após o recebimento, a amostra será verificada visualmente pela PETROBRAS quanto à formação de borras, precipitados, turvação e separação de fases. Caso alguma dessas características seja identificada, o produto será reprovado.

#### **4. METODOLOGIA**

A avaliação do desempenho do inibidor de hidrato de baixa dosagem depende das características físico-químicas e termodinâmicas do fluido representativo do sistema. Este fluido pode ser composto por solução aquosa salina, petróleo ou emulsão água/óleo.

Cada cenário irá especificar o fluido representativo a ser considerado na qualificação conforme ET de cenário publicada no Edital da oportunidade. A depender do cenário, amostras poderão ser disponibilizadas pela PETROBRAS bem como as informações a seguir:

- Salinidade equivalente (em NaCl) da água produzida;
- BSW da(s) emulsão(ões) a ser(em) preparada(s) em laboratório a partir das informações das amostras de água salina (ou sintética) e óleo;
- Composição do gás representativo do cenário;
- Temperatura de teste;
- Pressão de teste;
- Tempo de residência dos fluidos na linha do cenário;
- Razão gás-líquido (RGL).

##### **4.1. Preparo do fluido representativo do sistema**

###### **4.1.1. Cenário com teste em fluido aquoso**

Caso o cenário seja, por exemplo, um poço injetor de água, o respectivo teste de qualificação será realizado utilizando, como fluido representativo do sistema, uma solução aquosa salina sintética ou a amostra de água do campo (água produzida).

Caso não seja disponibilizada amostra de água do campo pela PETROBRAS, será necessário preparar a solução sintética com a mesma salinidade equivalente em NaCl da água produzida (informação disponível na ET de cenário) e, posteriormente, filtrar a solução com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm.

#### 4.1.2. Cenário com teste na amostra de petróleo

Caso o cenário seja, por exemplo, um poço produtor de óleo, o respectivo teste de qualificação será realizado utilizando diferentes emulsões com a solução aquosa salina sintética ou a própria amostra da água do campo, conforme descrito a seguir (item 4.1.1).

A amostra de petróleo disponibilizada pela PETROBRAS pode conter água emulsionada ou não. Para o preparo da(s) emulsão(ões) (fluido representativo do sistema) para a realização dos testes, a quantidade de cada componente (óleo e água) e a composição da solução aquosa salina (item 4.1.1) devem ser as mesmas informadas na ET de cenário.

Para fracionamento da amostra de petróleo e preparação da emulsão com determinada fração de água, o seguinte procedimento deve ser seguido:

- (a) Aquecer o frasco original do petróleo em estufa a 80°C por 1 h para garantir a solubilização da fração parafínica;
- (b) Retirar a alíquota de petróleo necessária para o preparo da emulsão;
- (c) Em seguida, adicionar a alíquota da solução aquosa salina (sintética ou do campo), previamente aquecida a 80°C, e utilizar um homogeneizador de alto cisalhamento, na condição de rotação de 8.000 rpm por três minutos, para promover a dispersão das gotas de água no petróleo;
- (d) Usar frasco de decantação para certificação que a emulsão ficou estável e não houve separação de água;
- (e) A emulsão após preparada pode ser mantida em temperatura ambiente e possui validade para uso por 24 h, caso emulsão estável e sem separação de água.

#### 4.2. Gás representativo do cenário

A composição da mistura gasosa a ser utilizada nos testes será informada na ET de cenário. O laboratório de hidratos da PETROBRAS faz a aquisição da mistura gasosa no mercado de gases especiais (cilindros) com certificado de análise. Essa mistura é composta basicamente de metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano, nitrogênio e CO<sub>2</sub>.

#### 4.3. Testes de avaliação de desempenho dos inibidores de hidrato de baixa dosagem

Neste item está descrita a metodologia que será utilizada pela PETROBRAS para qualificação da amostra do LDHI entregue pelo fornecedor.

A seguir são apresentados procedimentos de forma a orientar a realização dos ensaios de eficiência do LDHI. Onde não estiverem definidos detalhes, tais como tipo e dimensionamento do aparato experimental, é permitido que esses sejam selecionados pelo fornecedor, que deve informá-los em seu relatório (item 3 – Descrição do equipamento utilizado).

##### 4.3.1. Avaliação de desempenho de inibidor do tipo cinético (LDHI-KHI)

O objetivo desse teste é determinar o tempo mínimo de inibição da formação de hidratos (tempo de indução) nos fluidos representativos do cenário em questão, em condições definidas na ET do cenário.

Na PETROBRAS, os testes são realizados em um reator tipo “autoclave” utilizando um agitador do tipo “âncora”. Utiliza-se a amostra preparada conforme descrito no item 4.1, e uma mistura gasosa de composição conhecida como descrito no item 4.2. A Figura 1 ilustra o aparato experimental que será utilizado no CENPES.

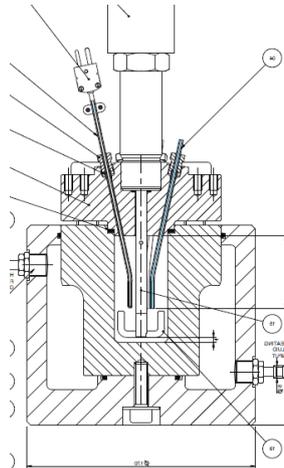


Figura 1 - À esquerda, registro fotográfico da autoclave. À direita, registro do plano frontal do mesmo equipamento ilustrando agitador tipo “âncora”.

O procedimento laboratorial pode ser dividido em 3 etapas, conforme detalhamento a seguir:

### Etapa A – Condicionamento do sistema

O objetivo desta etapa é preparar o sistema para os testes.

- i. Adicionar a amostra do fluido representativo do sistema (preparada no item 4.1) no reator tipo autoclave. A quantidade de amostra dentro do reator deve respeitar a RGL (razão gás-líquido) informada no cenário;
- ii. Adicionar à amostra a quantidade de LDHI-KHI a ser testada (dosagem de teste);
- iii. Fechar o reator;
- iv. Ligar a agitação;
- v. Ajustar a temperatura em 40 °C;
- vi. Pressurizar o reator em pressão superior à pressão de teste com a mistura gasosa do item 4.2;

Obs. Esta pressão inicial deverá ser tal que garanta que, quando o sistema atingir a temperatura de teste, a pressão seja igual à pressão de teste informada no Edital da oportunidade.

- vii. Incorporar gás (mistura gasosa) durante 8 h, mantendo a pressão constante (utilizando um vaso pulmão);
- viii. Isolar o reator.

### Etapa B – Determinação da temperatura de equilíbrio de hidratos ( $T_{eq}$ )

O objetivo desta etapa é determinar a temperatura de equilíbrio de hidratos (momento que a curva de resfriamento se encontra com a curva de aquecimento) que será utilizada nas etapas seguintes.

- i. Etapa de resfriamento:  $T_{inicial}$  ( $T_i$ ): 40 °C;  $T_{final}$ : -10 °C; Taxa de resfriamento: 0,16 °C/min

- ii. Etapa de formação de hidratos:  $T_i$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ; tempo: 8 h.
- iii. Etapa de aquecimento rápido:  $T_i$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $X\text{ }^\circ\text{C}$ ; Taxa de aquecimento:  $0,32\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Observação: O experimentalista deve se assegurar que esta temperatura ( $T_{final}$ :  $X\text{ }^\circ\text{C}$ ) seja inferior à temperatura de equilíbrio de hidratos (momento que a curva de resfriamento se encontra com a curva de aquecimento). Quanto mais conservador, isto é, menor valor de X, mais tempo o experimento durará.

- iv. Estabilização da temperatura até variação da pressão for equivalente ao erro experimental.
- v. Etapa de aquecimento em degraus:  $T_i$ :  $X\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $X + 0,2\text{ }^\circ\text{C}$ ; Taxa:  $0,32\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- vi. Estabilização da temperatura até variação da pressão for equivalente ao erro experimental.
- vii. Repetir etapas "v" e "vi" até a temperatura de equilíbrio ser alcançada (curva de aquecimento encontrar a curva de resfriamento).

### Etapa C – Primeiro ciclo de formação de hidratos

O objetivo desta etapa é formar hidratos que irão atuar como sementes para os próximos ciclos, melhorando a determinação dos tempos de indução.

- i. Etapa de resfriamento:  $T_{inicial}$  ( $T_i$ ):  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ; Taxa de resfriamento:  $0,16\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- ii. Etapa de formação de hidratos:  $T_i$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ; tempo: 8 h.
- iii. Etapa de aquecimento rápido:  $T_i$ :  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $T_{eq} + 2\text{ }^\circ\text{C}$ ; Taxa de aquecimento:  $0,32\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- iv. Estabilização por 8 h na  $T_{eq} + 2\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Etapa D – Levantamento do tempo de indução

Nesta etapa o tempo de indução na pressão e temperatura de teste será medido.

- i. Etapa de formação:  $T_{inicial}$ :  $T_{eq} + 2\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{final}$ :  $T_{teste}$ ; Taxa:  $0,32\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- ii. Manter o sistema em P e T de teste até que se observe a formação de hidrato, observado pela queda de pressão e/ou pico de temperatura, em um tempo limite de 48 horas.
- iii. Tal etapa é realizada, no mínimo, em triplicata.

A Figura 2 ilustra as etapas C e D.

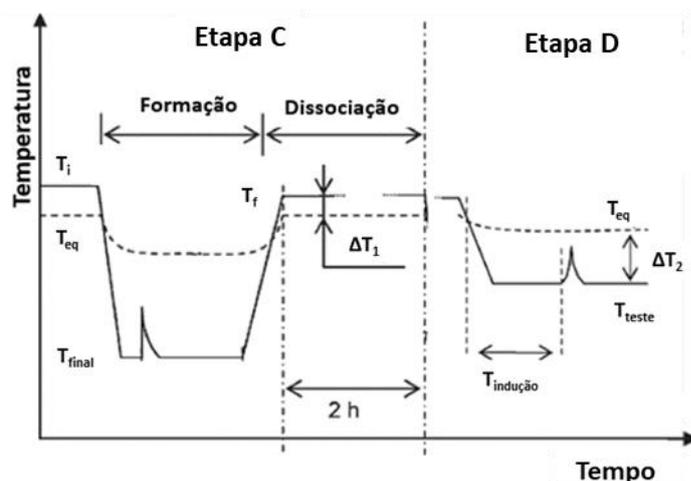


Figura 2 - Detalhamento das etapas C e D.

Na PETROBRAS, será realizado um teste sem inibidor de hidratos (branco) e outro teste com o produto na dosagem a ser testada (dosagem recomendada pelo fornecedor, informada no relatório). A performance do produto é avaliada observando-se o tempo necessário para a formação de hidratos, conforme detalhado na Etapa D.

A formação de hidratos pode ser identificada pelo aparecimento de um pico de temperatura (processo exotérmico), ou por uma queda de pressão, e o momento em que estes eventos ocorrem é o tempo de indução da formação de hidratos.

#### 4.3.2. Avaliação de desempenho de inibidor antiaglomerante (LDHI-AA)

O objetivo do teste é determinar a dosagem de antiaglomerante que promove a diminuição da viscosidade da suspensão de hidratos formada. Os antiaglomerantes são utilizados em condições de pressão, temperatura e composição do gás onde os hidratos são estáveis, ou seja, à esquerda da curva de equilíbrio de hidratos. Estes produtos não evitam a formação de hidratos, mas na sua presença, os hidratos formados devem ter a característica de não se aglomerar, formando uma suspensão de hidratos transportável. Estas condições de temperatura, pressão e composição do gás em que há formação de hidratos devem ser informadas na descrição do cenário.

Na PETROBRAS, os testes são realizados em reômetro, utilizando célula de pressão adequada. Utiliza-se a amostra preparada conforme descrito no item 4.1, e uma mistura gasosa de composição informada no Edital da oportunidade (item 4.2). A Figura 3 ilustra o aparato experimental utilizado pela PETROBRAS para qualificação do LDHI-AA.



Figura 3 - Aparato experimental utilizado para qualificação do LDHI-AA. No registro fotográfico, podem ser vistos o reômetro, a célula de pressão e os sensores.

A amostra preparada, conforme o item 4.1, é acondicionada na célula de pressão do reômetro. Posteriormente, há a estabilização do sistema na temperatura de 40°C e pressurização com a mistura gasosa até atingir o valor da pressão de teste indicada na descrição do cenário. Após estabilização da temperatura, inicia-se a agitação, permanecendo nessas condições por 8 h. Passado esse período inicia-se o resfriamento do sistema até a temperatura do cenário, permanecendo nessas condições por até 48 h.

Os antiaglomerantes são avaliados de acordo com a influência que provocam na viscosidade da suspensão de hidratos formada.



Na PETROBRAS, será realizado um teste sem inibidor de hidratos (branco) e outro teste com o produto na dosagem a ser testada (dosagem recomendada pelo fornecedor, informada no relatório), A performance do produto é avaliada observando-se a variação da viscosidade ao longo do tempo, comparando-se os resultados dos testes sem inibidor de hidratos e com inibidor de hidratos.

## 5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. Caracterização do petróleo

Caso o cenário seja um poço produtor de óleo (item 4.1.2), a amostra de petróleo fornecida pela PETROBRAS, deve ser caracterizada e os resultados apresentados conforme a Tabela I.

Tabela I – Apresentação dos resultados de caracterização da amostra de petróleo

Parâmetro	Resultado
Teor de água (% m/m)	
Densidade API @ 15 °C	

### 5.2. Desempenho do inibidor do tipo cinético (LDHI-KHI)

Deve ser apresentado um gráfico, conforme o exemplo da Figura 4, onde são mostrados os valores de temperatura e pressão contra o tempo para a etapa D.

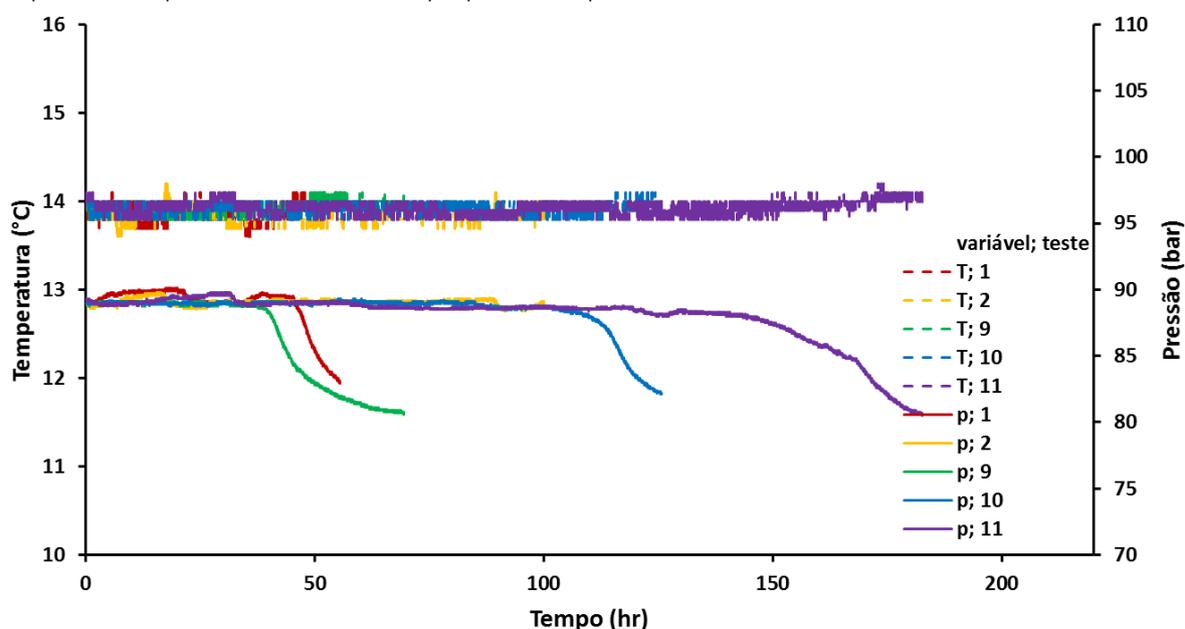


Figura 4 - Resultado típico da qualificação do LDHI-KHI para diferentes óleos e produtos.

### 5.3. Desempenho de inibidor do tipo antiaglomerante (LDHI-AA)

Deve ser apresentado um gráfico, conforme o exemplo da Figura 5, onde são mostrados os valores de temperatura e viscosidade contra o tempo.

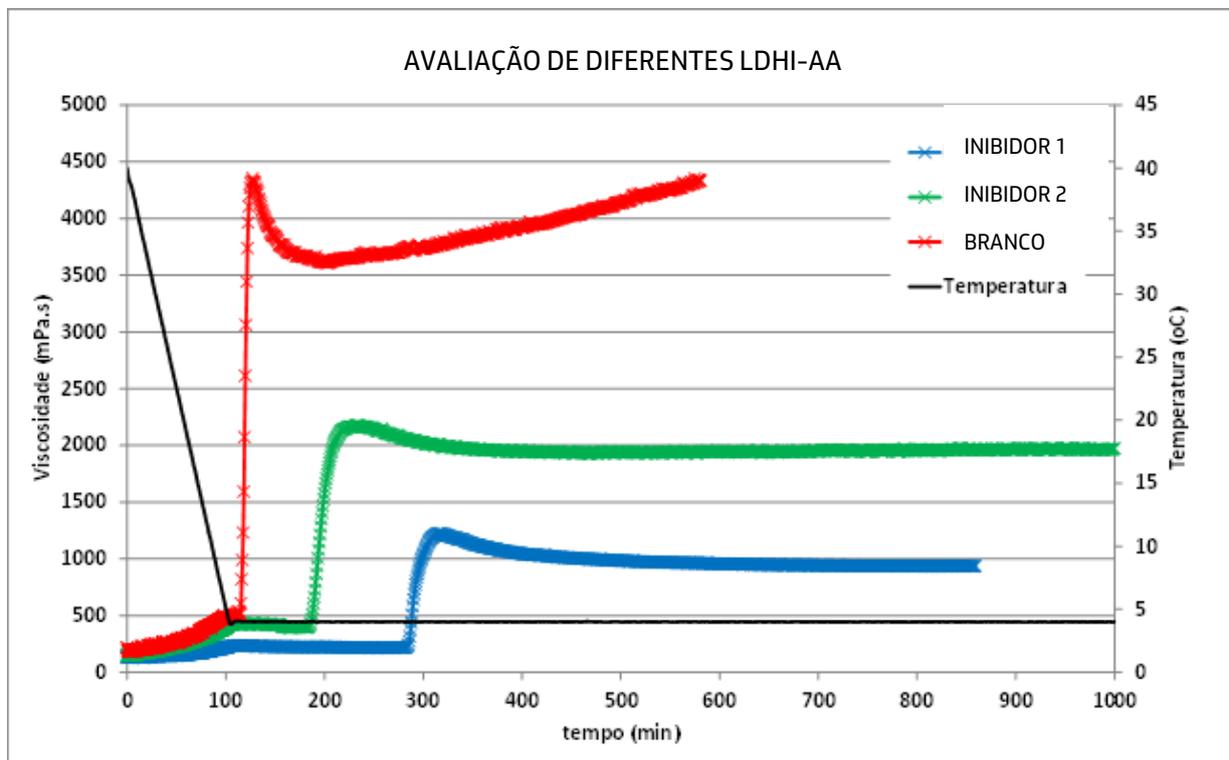


Figura 5 - Resultado típico da qualificação do LDHI-AA para diferentes produtos.

## 6. CRITÉRIO DE APROVAÇÃO

O LDHI-KHI será considerado aprovado se o tempo de indução da formação de hidratos (item 4.3.1) for, no mínimo, igual ou maior ao período de residência dos fluidos nas linhas, informado na descrição do cenário e com dosagem de teste máxima de 5% v/v.

O LDHI-AA será considerado aprovado se o produto atender todos os requisitos abaixo:

- Dosagem de teste máxima de 5 % v/v;
- A suspensão de hidratos formada ao longo do período de teste na presença do produto LDHI-AA (48 h), apresentar viscosidade menor do que aquela da suspensão do ensaio em branco (vide Figura 5);
- A viscosidade final da suspensão de hidratos, na presença do produto LDHI-AA, for um valor estável após o início da formação de hidratos e não superior a 1.000 mPa.s (vide Figura 5);
- Não bloquear o movimento do sensor reológico do reômetro;
- Não apresentar pedaços de hidratos aparentes ao final do teste, com a despressurização e abertura da célula de pressão;
- Não haver presença de água livre antes ou depois do teste reológico, ocasionada pela adição do produto LDHI-AA.