

Monografia de Graduação

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS HIDROCARBONETOS UTILIZANDO O EBULIÔMETRO FISCHER

Isaac Porfírio de Oliveira

Natal, novembro de 2008

Isaac Porfírio de Oliveira

**DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE
SISTEMAS HIDROCARBONETOS UTILIZANDO O
EBULIÔMETRO FISCHER**

Relatório do trabalho final de curso apresentado a banca examinadora do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) como pré-requisito para obtenção do conceito na disciplina trabalho e conclusão de curso (DEQ0300) no período letivo de 2008.2.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

NATAL

Novembro/2008

Isaac Porfírio de Oliveira - Determinação de Dados de Equilíbrio de Fases Utilizando o Ebuliômetro Fischer. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

RESUMO: Este trabalho visa à obtenção de dados de equilíbrio de fases de sistemas hidrocarbonetos que simulem o comportamento de equilíbrio da água de produção sintética e da própria água de produção do campo em amplas faixas de temperatura e pressão. Esse conjunto de dados permite conhecer as propriedades das fases envolvidas o qual é fundamental para análise e caracterização do comportamento da água de produção, requerido para o tratamento da mesma na indústria do petróleo. O método experimental que será aplicado neste trabalho é sintético e analítico, para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido-vapor.

Palavras Chaves:

- Equilíbrio de fases, Água de Produção, n-Decano, Tolueno.

BANCA EXAMINADORA:

Presidente: Prof. Dr. Adriano dos Santos

Membros:

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Prof^a. Dra. Maria Carlenise P. A. Moura

ABSTRACT

This paper aims to obtain data on phase equilibrium of hydrocarbon systems that simulate the behavior of the balance of water production of synthetic and in the field water production in broad ranges of temperature and pressure. This set of data provides information about the properties of the phases involved which is essential for analysis and characterization of the behavior of water production, required for the treatment of the same in the petroleum industry. The experimental method used in this study is synthetic and analytical, to determine the data of equilibrium liquid-vapor and equilibrium liquid-liquid-vapor.

“A arte de escutar é como uma luz que dissipa a
escuridão da ignorância”.

Dalai Lama

Esta monografia é dedicada:

***A minha mãe, minha avó e meus
amigos.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que aconteceu e tem acontecido comigo durante a graduação e conclusão deste trabalho.

A minha Mãe e minha Avó que estiveram sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

A Lucicléia Paiva da Silva e família que me deram bastante apoio no desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho pela sabedoria, competência e responsabilidade com que me orientou ao longo deste trabalho.

A todos os amigos da graduação, em especial àqueles que me ajudaram a atravessar as dificuldades encontradas durante o curso.

Agradeço a ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo apoio financeiro e ao Nupeg (Núcleo de Pesquisa de Petróleo e Gás Natural/UFRN) pela estrutura física e suporte a este trabalho.

Agradecimentos

1 – Introdução	10
2 – Objetivos	13
3 – Relevância do trabalho	15
4 – Aspectos Teóricos	17
4.1 – Potencial Químico como um critério de Equilíbrio de fases	18
4.2 – Propriedades da fase líquida a partir de dados de ELV	20
4.2.1 - Fugacidade	20
4.2.2 - Atividade	21
4.2.3 - Coeficiente de Atividade	22
4.3 - Função de Gibbs em excesso e Coeficiente de Atividade	22
4.4 - Equilíbrio e Estabilidade	23
4.5 - Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor	24
5 – Estado da Arte	25
5.1 – Dados de Equilíbrio de Fases	26
5.2– Métodos Experimentais para Determinar dados de ELV	26
5.2.1 – Métodos Analíticos	26
5.2.2 – Método Sintético	27
5.3 - Água de Produção	28
5.4 – Água de Produção x Água de injeção	28
6 – Método Experimental	30
6.1. - Equipamento	31
6.1.1 - Princípio de funcionamento do Ebuliômetro Fischer	32
6.1.2 - Procedimento experimental no Ebuliômetro Fischer	34
6.1.3 - Operações do controlador	36
6.2 - Procedimento Experimental	39
6.2.1 - Construção e avaliação de diagramas pressão x temperatura dos sistemas hidrocarbonetos	39
6.2.2 - Reagentes	40
6.2.3 - Análises das Amostras	40
6.2.4 - Método do TOC	40
6.2.5 - Regressão de dados	41
6.2.6 - Regressão não linear	41

7 – Resultados e Discussões	43
7.1 – Construção das curvas pressão x temperatura das misturas hidrocarbonetos e hidrocarbonetos salinas	44
7.2 – Análise qualitativa das misturas hidrocarbonetos de n-Decano	48
7.3 – Construção das curvas pressão x temperatura da água de produção	50
7.4 - Análise quantitativa de misturas hidrocarbonetos de n-Decano e água de produção	52
8 - Conclusões	54
8.1 - Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura sintética água + tolueno	55
8.2 - Análise qualitativa e quantitativa da mistura hidrocarboneto de H₂O/n-Decano/Sal e água de produção	56
8.3 - Projeções Futuras	57
Bibliografia	58

Lista de Figuras

- Figura 1. (Fig. 4.1) – Representação esquemática do ELV
- Figura 2. (Fig. 4.2) – Diagrama Txy a pressão constante para um sistema binário exibindo ELLV
- Figura 3: (Fig. 5.1) – Método do Tipo sintético para determinação de dados de ELV.
- Figura 4: (Fig. 5.2) - Fotografia de testemunhos de tubulações usadas na exploração marítima de petróleo, já em estado avançado de incrustação.
- Figura 5: (Fig. 6.1) - Ebulliômetro Fischer acoplado ao controlador M101, Bomba à vácuo e sistema de refrigeração
- Figura 6: (Fig. 6.2) - Descrição do ebulliômetro Fischer-602
- Figura 7: (Fig. 6.3) - Controlador do ebulliômetro “Fischer ”
- Figura 8: (Fig. 6.4) - Menu principal do controlador
- Figura 9: (Fig. 6.5) - Menu da manta de equilíbrio
- Figura 10: (Fig. 6.6) - Menu da leitura de aquecimento
- Figura 11: (Fig. 7.1) – Diagrama Pressão x Temperatura da solução H₂O/Sal
- Figura 12: (Fig. 7.2) – Diagrama Pressão x Temperatura de mistura Tolueno/Água
- Figura 13: (Fig. 7.3) – Diagrama Pressão x Temperatura de mistura n-Decano/Água
- Figura 14: (Fig. 7.4) – Fases líquida e vapor do H₂O/n-Decano (3v/v)
- Figura 15: (Fig. 7.5) – Fases líquida e vapor do H₂O/n-Decano (10v/v)
- Figura 16: (Fig. 7.6) – Comparação entre as fases vapor do H₂O/n-Decano (10v/v e 3v/v)
- Figura 17: (Fig. 7.7) – Fases líquida e vapor do H₂O/n-Decano/Sal (3v/v e 5000ppm)
- Figura 18: (Fig. 7.8) – Diagrama Pressão x Temperatura da Água de produção
- Figura 19: (Fig. 7.9) – Diagrama Pressão x Temperatura (Água de produção e Água + decano)

Lista de Tabelas

- Tabela 1. (Tab. 7.1) – Constantes de Antoine de soluções salinas.
- Tabela 2. (Tab. 7.2) – Constantes de Antoine de misturas tolueno/água
- Tabela 3. (Tab. 7.3) – Dados de temperatura e pressão de misturas de n-decano
- Tabela 4. (Tab. 7.4) – Constantes de Antoine de misturas tolueno/água.
- Tabela 5. (Tab. 7.5) – Dados de equilíbrio de fases da água de produção
- Tabela 6. (Tab. 7.6) – Resultados de análise pelo método do TOC para a mistura Água + Decano
- Tabela 7. (Tab. 7.7)– Resultados das análises pelo método do TOC para a Água de produção

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1

1. INTRODUÇÃO

Tratamento de água de Produção

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo e água, juntamente com impurezas.

Como o interesse econômico se restringe na produção de hidrocarbonetos (óleo e gás), há necessidade de dotar os campos (marítimos e terrestres) de “facilidades de produção”, que são instalações destinadas a efetuar, sob condições controladas, o “processamento primário dos fluidos”, ou seja:

- A separação do óleo, do gás e da água com as impurezas em suspensão;
- O tratamento ou condicionamento dos hidrocarbonetos para que possam ser transferidos para as refinarias onde é efetuado o processamento propriamente dito; e
- O tratamento de água para re-injeção ou descarte.

Dependendo do tipo de fluidos produzidos e da viabilidade técnico-econômica, uma planta de processamento primário pode ser simples ou complexa. As mais simples efetuam apenas a separação gás/óleo/água, enquanto que as mais complexas incluem o condicionamento e compressão do gás, tratamento e estabilização do óleo e tratamento da água para re-injeção ou descarte. Toda planta possui uma capacidade nominal de processamento, projetada em função do estudo de diversos parâmetros do campo produtor [1].

O nosso estudo se direciona para o tratamento de água para re-injeção ou descarte em que a quantidade de água produzida associada com o óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume ao até mesmo próximo de 100% ao fim da vida econômica dos poços. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para re-injeção ou descarte.

O tratamento da água de produção é muito importante, pois proporciona benefícios ambientais e econômicos. O descarte da água pode ser feito dentro de

determinadas especificações, regulamentadas por órgãos de controle do meio ambiente que limita a quantidade de poluentes (teor de óleo, graxa, H₂S, etc.) nos efluentes aquosos. A água separada do petróleo é um efluente cujo descarte tem que ser feito com os devidos cuidados para não agredir o meio ambiente, em função:

- Do seu volume. Em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados três a quatro m³/dia de água. Há campos em que este número se eleva a sete ou mais. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados;
- Da sua composição (presença de sais, óleo e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio e temperatura elevada).

O descarte deve ser feito o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia. Em vista disso a solução comumente adotada é:

- Campos marítimos (offshore): lançá-la ao mar após reduzir o teor de óleo aos níveis exigidos pela legislação. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente determina, dentre outras coisas, que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos d’água desde que o teor de óleos minerais seja inferior a 20mg/l”. Pode ser injetada em poços para fins de recuperação secundária.
- Campos terrestres: injetá-la em poços para fins de recuperação secundária ou descarte, após o devido tratamento, de modo que esta não venha causar problemas no reservatório e nos equipamentos através de corrosão e/ou entupimento dos poços.

Nesse estudo, os dados de equilíbrio líquido-vapor avaliados irão contribuir bastante no estudo do comportamento físico-químico de sistemas presentes nas águas produzidas em campos de petróleo. Este projeto tem a finalidade de dar um primeiro suporte prático para o desenvolvimento de equipamentos capazes de diminuir a quantidade de contaminantes presentes nas águas de produção em campos de petróleo para que esta seja reutilizada ou descartada no meio ambiente com os padrões exigidos pelos órgãos controladores ambientais.

Capítulo II

OBJETIVOS

2

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de misturas de hidrocarbonetos capazes de simular o comportamento da água de produção de forma sintética e análises da própria água de produção do campo. Os dados foram obtidos em amplas faixas de temperatura e pressão, com vistas à requerida análise e caracterização destes componentes.

Capítulo III

RELEVÂNCIA DO TRABALHO

3

3. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O estudo e o conhecimento de dados de equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio líquido-líquido-vapor permitem o conhecimento do comportamento da água de produção frente a inúmeros processos de tratamento que venha a ser desenvolvido, dentre eles o evaporador solar que não vem a ser objeto de estudo deste trabalho, no entanto, necessita de dados de ELV e ELLV para o seu desenvolvimento.

Capítulo IV

ASPECTOS TEÓRICOS

4

4. ASPECTOS TEÓRICOS

4.1 - Potencial Químico como um critério para o Equilíbrio de Fases [2]

Em 1875, J.W. Gibbs definiu uma função chamada potencial químico que pode expressar matematicamente o problema de equilíbrio de fases em termos de composição (Prausnitz et al., 1986).

O potencial químico de um componente i (μ_i) é uma grandeza intensiva que em termos da energia de Gibbs (G) é definida como uma função das variáveis usualmente medidas: temperatura (T), pressão (P) e composição ou número de moles de cada componente (n_i), tratando-se, portanto, de uma propriedade parcial molar da energia livre de Gibbs (G_I).

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (1)$$

A definição do potencial químico também pode ser encontrada pela diferenciação total da função G , justamente no termo que multiplica a variação do número de moles, vide equação (2).

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

Integrando a T e P constantes, ou a partir do teorema de Euler, pois μ_i é uma propriedade parcial molar de G , obtém-se a seguinte propriedade aditiva:

Em um sistema fechado constituído por duas fases em

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (3)$$

equilíbrio, teremos no interior do sistema cada uma das fases individualmente sendo um sistema aberto, livre para transferir massa para a outra fase, conseqüentemente teremos:

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (4)$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (5)$$

onde os sobrescritos α e β identificam as fases. Ao escrever estas expressões, admitimos que no equilíbrio T e P são uniformes o longo de todo o sistema.

Para o número de moles tem-se:

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (6)$$

A condição necessária e suficiente para que um sistema heterogêneo fechado multicomponente esteja em equilíbrio, a temperatura e pressão constantes, é que a função de Gibbs, G , seja mínima. Deste princípio, resulta que em equilíbrio, quaisquer variações diferenciais, não devem originar alterações na função de Gibbs do sistema, podendo traduzir-se do seguinte modo:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (7)$$

Se o sistema é fechado, tem-se:

$$dn_i = 0 \text{ e assim } dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (8)$$

Conseqüentemente

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (9)$$

Como os dn_i^α são independentes e arbitrários, a única forma de o lado esquerdo desta equação ser nulo é através da imposição de que cada termo entre parênteses separadamente seja zero.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1, \dots, N) \quad (10)$$

onde N é o número de espécies presentes no sistema. Podemos generalizar para mais de duas fases a igualdade dos potenciais químicos. Para π fases, segue que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (11)$$

obtendo-se assim o critério de equilíbrio.

4.2 - Propriedades da fase líquida a partir de dados do ELV

4.2.1 - Fugacidade

A figura 4.1 mostra um vaso em cujo interior uma mistura vapor e uma solução líquida coexistem em equilíbrio líquido/vapor. A temperatura T e a pressão P são uniformes em todo o vaso.

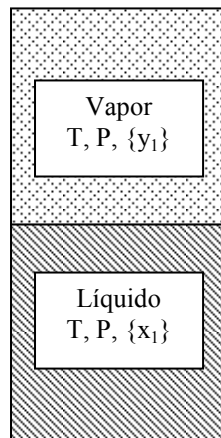


Figura 4.1 – Representação esquemática do ELV

Para a espécie i na mistura vapor temos,

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\Phi} P \quad (12)$$

onde y_i representa a composição da fase vapor e $\hat{\Phi}$ é o coeficiente de fugacidade do vapor saturado.

Para o equilíbrio líquido/vapor tem-se $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$ para cada espécie.

Conseqüentemente,

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\Phi}_i P \quad (13)$$

Para o ELV a baixa pressão, fases vapor normalmente se aproximam de gases ideais, para os quais $\hat{\Phi}_i = 1$. Esta hipótese introduz um pequeno erro e reduz a equação anterior a:

$$\hat{f}_i^v = y_i P \quad (14)$$

Desta forma a fugacidade da espécie i na fase líquida é dada com uma boa aproximação pela pressão parcial da espécie i na fase vapor. No limite onde $x_i = y_i = 1$, a pressão total se iguala à pressão de vapor de espécie pura i , e $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v = P_i^{sat}$.

A equação (15) apresenta a relação generalizada de Lewis entre o potencial químico e a fugacidade.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^0) \quad (15)$$

4.2.2 - Atividade

A razão das fugacidades \hat{f}_i / f_i^0 , da equação 15 foi definida como atividade (Lewis et al. 1961). Ela expressa o quão ativa a substância está na solução em relação ao estado de referência adotado.

$$a_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (16)$$

A fugacidade de referência pode ser escolhida independentemente para cada componente “ i ” da solução. De acordo com o comportamento da lei de Raoult, isto é, $f_i^0 = f_i(T, P, i \text{ puro})$. Assim, como visto na seção 4.2.1, para baixas pressões e componentes não associáveis f_i^0 pode ser aproximado à P_i^{sat} , isto é, fazendo Φ_i^{sat} igual a 1 (vapor saturado \cong gás ideal) e desprezando a correção de Poyinting (Prausnitz et al., 1986), que representa a correção da pressão sobre a fugacidade. Combinando com as Equações (11) e (12).

$$a_i = \frac{f_i^L}{f_i^0} = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{P_i^{sat}} = \gamma_i x_i \quad (17)$$

Analisando a equação (17), observa-se claramente que para uma solução ideal onde $\gamma_i = 1$, a atividade é igual à própria concentração. Isto é análogo à pressão parcial numa mistura de gases ideais, neste caso trabalhando com o conceito de fugacidade.

4.2.3 - Coeficiente de Atividade

Assim, como mencionado anteriormente, o coeficiente de fugacidade do vapor Saturado (ϕ_i^{sat}) e do componente i na fase vapor (ϕ_i^V) expressam o afastamento do comportamento de gás ideal, onde as forças intermoleculares são nulas. De forma análoga, o coeficiente de atividade trabalha com outro modelo de referência, pois trata as não-idealidades da solução (fase líquida e sólida). Esta referência normalmente é a solução de Raoult ou a de Henry.

Fazendo a solução ideal de Raoult, assume-se que os componentes interagem entre si de forma similar quando comparadas às interações quando eles estão sozinhos, ou puros. Contudo, as misturas apresentam forças intermoleculares facilmente diversificadas e é o coeficiente de atividade quem vai levar em consideração estas interações.

4.3 - Função de Gibbs de Excesso e Coeficientes de Atividade

Define-se propriedade de excesso como sendo a diferença entre uma propriedade termodinâmica de uma mistura real a uma dada temperatura, pressão e composição e a mesma propriedade calculada para uma mistura ideal nas mesmas condições.

Para a função de Gibbs molar em excesso, G^E , tem-se:

$$G^E = G - G^{ideal} \quad (18)$$

Os coeficientes de atividade, γ_i , estão relacionados com a função de Gibbs molar em excesso (Prausnitz et al. 1986), segundo a expressão:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (19)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada à função de Gibbs em excesso determina que:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (20)$$

em que V^E e h^E são respectivamente, o volume molar em excesso e a entalpia molar em excesso.

Qualquer expressão que traduza a dependência do coeficiente de atividade com a composição deve satisfazer a equação de Gibbs-Duhem.

A equação (20) constitui a base de desenvolvimento de testes para avaliação da consistência termodinâmica de dados experimentais.

A temperatura e pressão constantes, a equação de Gibbs-Duhem é simplificada:

$$\left(\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{T,P} \quad (21)$$

Diferenciando a equação (19), a temperatura e pressão constantes, e atendendo a equação (21), obtém-se a relação que permite calcular os coeficientes de atividade individuais, γ_i , a partir de G^E :

$$RT \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_t G^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (22)$$

sendo n_t o número total de moles da mistura líquida.

Para pressões moderadas pode-se supor que os coeficientes de atividade, bem como as outras propriedades de líquidos são, em geral, longe do ponto crítico pouco dependentes da pressão.

4.4 – Equilíbrio e estabilidade

Sabe-se que em sistemas fechados que contém um número arbitrário de espécies e fases no qual a temperatura e a pressão são uniformes quaisquer mudanças que ocorram no sistema são necessariamente irreversíveis e levam o sistema para mais perto de seu estado de equilíbrio. *O estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças nas T e P especificadas [2].*

4.5 – Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor

Um sistema binário constituído por duas fases líquidas e uma fase vapor em equilíbrio possui (de acordo com a regra das fases) um grau de liberdade. Consequentemente, para uma dada pressão, a temperatura e as composições das três fases estão especificadas. Em um diagrama temperatura/composição (figura 4.2), os pontos que representam os estados das três fases em equilíbrio estão em uma linha horizontal a T^*_{LLV} . A temperatura acima de T^*_{LLV} pode ser uma única fase líquida, duas fases (líquida e vapor) ou uma única fase vapor, dependendo da composição global.

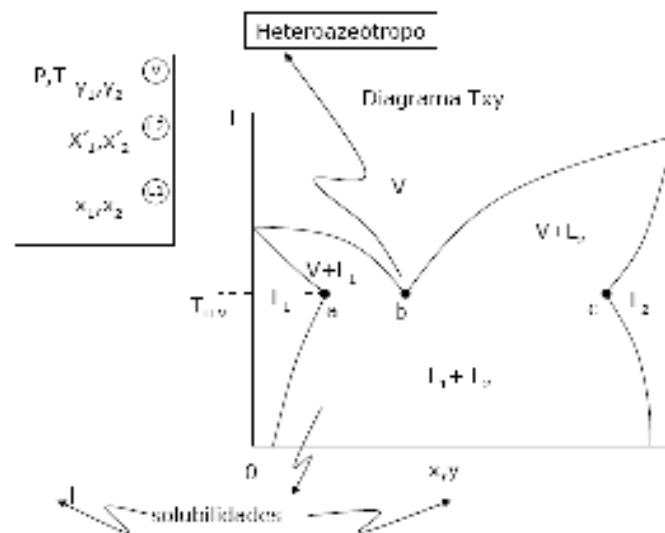


Figura 4.2 – Diagrama Txy a pressão constante para um sistema binário exibindo ELLV

Capítulo V

ESTADO DA ARTE

5

5. ESTADO DA ARTE

5.1 Dados de equilíbrio de fases

No desenvolvimento de projetos com a finalidade otimizar ou criar novos equipamentos à serem utilizados na recuperação de substâncias presentes em misturas de hidrocarbonetos os dados de equilíbrio de fases são fundamentais. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são de grande importância, até mesmo quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura [6].

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros, no nosso caso o ebuliômetro Fischer, e as aplicações práticas destes resultados experimentais podem ser feitas de três maneiras [7]:

- Uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação;
- Uso para montar modelos teóricos para predizer e calcular propriedades de interesse;
- Os dados podem ser usados para desenvolver e/ou melhorar processos, e assim, se adequar e alcançar uma maior eficiência na produção de petróleo.

5.2 Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV

Métodos experimentais para a investigação de equilíbrio de fase podem ser divididos em duas classes principais dependendo como a composição é determinada: métodos analíticos (ou método direto) e métodos sintéticos (ou métodos indiretos) [6].

5.2.1 Métodos Analíticos

Os métodos analíticos envolvem a determinação das composições de ambas as fases. Isto pode ser feito com a coleta das amostras de cada fase e analisando-as através de métodos físico-químicos que apresente resultados do comportamento do sistema no equilíbrio. Dependendo da obtenção das condições de equilíbrio, os métodos analíticos podem ser classificados como métodos isotérmicos, métodos isotérmicos isobáricos e métodos isobáricos.

A pressão é controlada e, nas condições de regime permanente, a temperatura é registrada. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria [8], refratometria [9] ou pelo método do TOC (Carbono Orgânico Total).

5.2.2 Métodos Sintéticos

A idéia de métodos sintéticos é preparar uma mistura de composição conhecida e então observar o comportamento de fase em uma cela de equilíbrio. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Depois de quantidades conhecidas dos componentes terem sido colocados em uma cela de equilíbrio, valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. Então a temperatura ou pressão é variada até a observação da formação de uma nova fase. Cada experiência apresenta resultados onde se constata a pressão de equilíbrio, a temperatura e a composição.

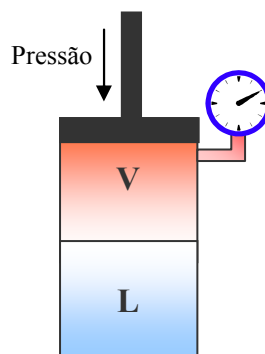


Figura 5.1 – Método do Tipo sintético para determinação de dados de ELV.

Os métodos sintéticos podem ser usados onde métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido [10].

5.3 Água de Produção

As propriedades física, química e biológica da água da formação depende de dois fatores: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório. Estes dois fatores determinam a concentração e o tipo de espécies inorgânicas presentes na água da formação que pode ser produzida em conjunto com a água injetada e o petróleo [10].

O cálculo de determinação estimativa de parâmetros termodinâmicos para sistemas de água de produção não é uma tarefa fácil. A composição química e as propriedades físicas e químicas destes materiais apresentam comportamento complexo e variam consideravelmente de um reservatório para outro [7].

5.4 Água de produção x Água de injeção

A incompatibilidade química entre as águas de injeção e de formação ocasiona um grande inconveniente na exploração de petróleo em plataformas *off-shore*. A presença, em elevadas concentrações, de íons SO_4^{2-} (água de injeção) e de Ba^{2+} e Sr^{2+} (água de formação) propicia a formação de precipitados de BaSO_4 e SrSO_4 ocasionando depósitos nas paredes dos tubos. Estas incrustações podem dificultar o fluxo do petróleo (Figura 5.2). Este controle é de fundamental importância, pois, tecnicamente, é extremamente indesejável a retirada das tubulações para limpeza de incrustações nas mesmas e, do ponto de vista econômico, pode causar prejuízos significativos quando da paralisação de um poço em plena atividade de exploração petrolífera [11].



Figura 5.2 - *Fotografia de testemunhos de tubulações usadas na exploração marítima de petróleo, já em estado avançado de incrustação.*

A água de injeção deve apresentar características que evitem este comportamento, pois os problemas causados por incrustações são significativos e trazem grandes prejuízos técnicos e econômicos.

Capítulo VI

MÉTODO EXPERIMENTAL

6

6. MÉTODO EXPERIMENTAL

6.1 Equipamento

O ebuliômetro de Fischer (Fischer Labor, 1977) apresentado nas Figuras 6.1 e 6.2, trata-se de uma célula dinâmica de medição de dados de ELV, onde ambas as fases líquida e vapor são circuladas. Este dispositivo é adequado para sistemas não eletrólitos e permite o estudo de substâncias com alto ponto de ebulição. Os dados de equilíbrio são obtidos em termos de pressão, temperatura e composições das fases, líquida e vapor (P, T, x, y).

O dispositivo possui um sistema para amostragem das fases líquida e vapor, as quais posteriormente podem ser analisadas preferencialmente por cromatografia, densimetria ou refratometria. Este dispositivo foi aplicado no estudo de misturas de hidrocarbonetos de interesse industrial.



**Figura 6.1. Ebuliômetro Fischer acoplado ao controlador M101,
Bomba à vácuo e sistema de refrigeração**

6.1.1 - Princípio de Funcionamento do Ebulliômetro Fischer. [3]

O ebulliômetro tipo Fischer foi devidamente montado, testado e colocado em operação para a obtenção de dados de ELV e ELLV para as misturas multicomponentes de hidrocarbonetos.

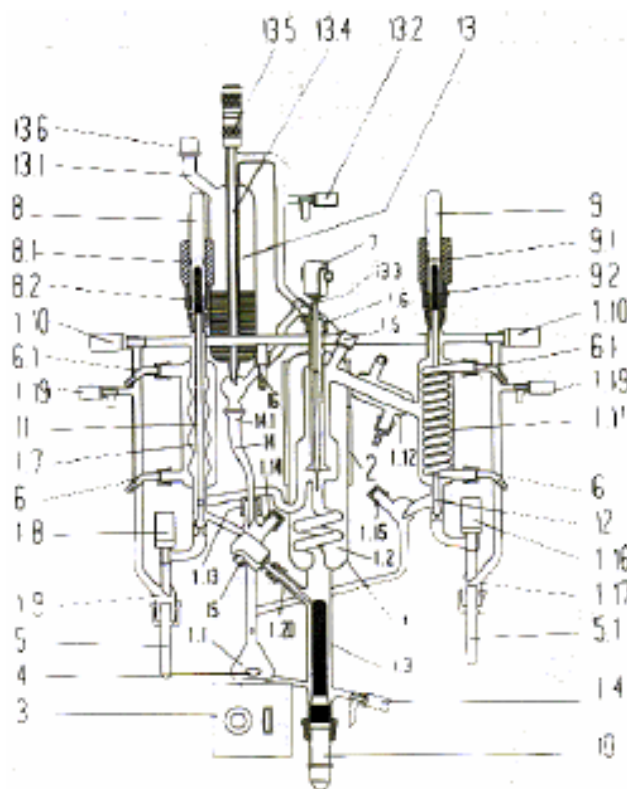


Figura 6.2. Descrição do ebulliômetro Fischer-602

Após a certificação de que todas as ligações elétricas no controlador “M101” e acessórios que fazem parte do sistema tipo Fischer estejam devidamente corretas, ligue-se o banho termostático (TECNAL TE-184, Brasil) controlando a vazão de água e programando a temperatura de refrigeração para -5°C . Ajustam-se os “set-points” para o aquecimento da mistura e pressão de trabalho. Os condensadores têm como objetivo evitar perda de solvente e proteger a bomba redutora de pressão contra eventuais vapores corrosivos quando o sistema é submetido a vácuo.

O ebulliômetro Fischer (Figuras 6.1 e 6.2) tem como princípio a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário).

Após colocar a mistura líquida no frasco (1.1) ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara de mistura (1.3). O calor fornecido à mistura através do elemento aquecedor provoca a formação de bolhas de vapor que, juntamente com o agitador magnético que ajuda no refluxo ou câmara de mistura, agita o líquido em ebulição. O nível do líquido no refervedor deve estar situado acima da resistência de aquecimento e abaixo da entrada do tubo ascendente, de forma que as bolhas de vapor desprendidas da fase líquida arrastem consigo gotículas de líquido e subam através do tubo (1.2), denominado de “bomba Cottrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura, ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (7) para registrar a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (1.19) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura através do tubo (1.14).

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio por um período de pelo menos 30 minutos, são retiradas amostras da fase líquida (frasco 5) e vapor (frasco 5.1) simultaneamente, através do acionamento das válvulas solenóides (11) e (12). Estas amostras poderão ser analisadas através do densímetro digital, cromatógrafo CG e/ou TOC (Teor orgânico total) para que sejam determinadas suas composições. Dessa maneira, teremos obtido as propriedades necessárias para a caracterização do sistema, ou seja: a pressão total no sistema, a temperatura de equilíbrio, dada pelo termopar (7), e as composições das fases líquida e vapor ou o seu teor orgânico em cada fase.

6.1.2 - Procedimento Experimental no ebulliômetro Fischer

Inicialmente fizemos uma adaptação de um tanque “buffer” maior ao sistema Fischer para se ter uma maior estabilidade da pressão no sistema.

O equipamento “Fischer System” possui um sistema automático de controle de pressão, podendo ser operado sob pressões pré-determinadas, que é mantida constante durante todo o experimento.

O equipamento deve estar previamente preparado com a substância pura ou mistura no frasco de mistura (1.1) com o nível acima da resistência de aquecimento, a água de recirculação nos condensadores fluindo regularmente, e as válvulas (1.10), (1.19), (1.8) e (1.16) permanecendo fechadas sempre que se iniciar uma corrida no experimento, para que o interior do equipamento fique “isolado” das variações atmosféricas. Isso é feito para que a pressão no interior do equipamento se “iguale” com a pressão pré-determinada no “set-point” durante os estágios iniciais de vaporização e recirculação das fases líquida e vapor. Assim, garante-se que a pressão no interior do equipamento permanece “constante” e igual a pressão do “set-point”, pré-fixada.

Verificados estes itens, o controlador pode ser ligado. Deve-se também ligar o agitador magnético (3) para que a mistura no frasco seja aquecida de maneira uniforme. Para se obter uma boa recirculação das fases, principalmente da líquida, deve-se regular o agitador magnético (3) de forma a criar um pequeno vórtice na mistura. A agitação deve ser suave e contínua. Uma agitação muito lenta pode dificultar a recirculação da fase líquida. Caso a agitação seja muito elevada, provoca um vórtice muito grande que funciona como uma bomba, ou seja, irá fazer com que a mistura líquida suba rapidamente pelo tubo Cottrell, sem permitir um contato suficiente entre as fases por tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio. Depois de se observar estes detalhes, inicia-se a seguinte seqüência para a aquisição dos dados:

1. No controlador, escolhe-se uma temperatura ideal para o aquecimento da mistura, através da manta de aquecimento (1.3). Geralmente ela deve ficar em torno de 10°C acima da temperatura de ebulição. Caso o experimento seja iniciado com uma substância pura ou mistura com ponto de ebulição ($T_{eb} \approx 70^{\circ}\text{C}$), coloca-se a temperatura da manta em torno de 90°C . Se a substância ou mistura tiver um ponto de ebulição acima de 100°C ($T_{eb} \approx 108^{\circ}\text{C}$), deve-se manter a temperatura da manta em torno de 115°C , por exemplo.

Observa-se que quando a temperatura de ebulição da mistura estiver muito próxima, ou até acima, da temperatura de aquecimento imposta pelo controlador, deve-se escolher uma nova temperatura para o controlador cuja diferença fique em torno de 10°C da temperatura de ebulição da mistura.

2. Aperta-se a tecla “start” no controlador e aguarda-se um tempo até que a mistura entre em ebulição. Iniciada a ebulição, espera-se o aparecimento de uma contínua recirculação da fase vapor no equipamento. Fecham-se as válvulas (1.10) e (1.19) para isolar o sistema e evitar oscilações atmosféricas. Regula-se o agitador magnético, se necessário.

3. Observa-se, no controlador, a temperatura indicada pelo termopar (7) (referido como “head” no controlador), que é a temperatura no ponto de equilíbrio entre as fases dentro da câmara. Quando a temperatura estabilizar e houver uma constante recirculação das fases líquida e vapor, anota-se a temperatura de equilíbrio.

4. Aperta-se a tecla “stop” no controlador e esperar que a mistura pare de “fervor” no frasco de aquecimento (1.3).

5. Observa-se o nível em que se encontra a mistura no frasco de aquecimento (o nível deve estar sempre acima da resistência situada no interior do frasco de aquecimento 1.3 e abaixo da câmara de equilíbrio 1.2). Observação: antes de verificar o nível da mistura, lembrar de desligar o agitador magnético (3). Abre-se a válvula (1.4) e retira-se uma pequena quantidade da mistura (~3 mL).

6. Abre-se novamente as válvulas (1.10) e (1.19), liga-se o agitador magnético e aperta-se a tecla “start” para que seja novamente iniciado o aquecimento da mistura.

7. Após o início da recirculação do vapor, fecha-se as válvulas (1.10) e (1.19) e regula-se o agitador magnético, se necessário.

8. Espera-se novamente que se estabeleça um fluxo das fases líquida e vapor e que a temperatura no termopar (7) se estabilize. Anota-se a temperatura de equilíbrio.

9. Retira-se, simultaneamente, amostras da fase líquida e vapor apertando os controles das válvulas (11) e (12). Observação: ao se acionar as válvulas para amostragem, o sistema que está em equilíbrio sofre uma perturbação. Para que não seja retirado amostras do sistema perturbado, deve-se tentar obter, o mais rápido possível, amostras de ambas as fases ao mesmo tempo. Para tanto, é extremamente necessário que a fase vapor e, principalmente, a fase líquida, estejam recirculando com um fluxo constante.

10. Aperta-se a tecla “stop” no controlador, e eleva-se a pressão do sistema até a pressão ambiente, abrindo as válvulas (1.10) e (1.19) ou mantendo as válvulas (1.19), (1.8) e (1.16) dos coletores das fases líquidas e vapor respectivamente fechadas e

abrindo-se a válvula (1.19). Desta forma ganha-se o tempo no processo de aquecimento do sistema.

11. Retira-se os frascos de amostras (5) e (5.1) e se analisa as suas composições através de densimetria ou cromatografia.

12. Espera-se que a mistura pare de “ferver” no frasco de aquecimento (1.3) e repete-se os itens 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 até que se obtenha praticamente um dos constituintes puro no frasco de mistura, no caso da determinação de uma mistura binária.

6.1.3 - Operação do Controlador

O controlador “M101” do ebuliômetro “Fischer” é utilizado para fixar o “set point” de pressão, regular o aquecimento da mistura e ler as temperaturas de equilíbrio do sistema. O aparelho controlador (Figura 6.3) consiste de uma chave geral *on/off* (**O** ou **I**), um visor de cristal líquido e teclas funcionais e numéricas. Quando o aparelho necessita de valores numéricos, as teclas numéricas (canto inferior direito das teclas) são habilitadas automaticamente. Caso contrário, elas passam a utilizar as funções descritas nas mesmas.

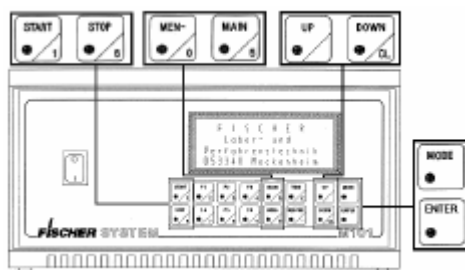


Figura 6.3. Controlador do ebuliômetro “Fischer ”

Ao ligar o controlador, acionando a tecla (**O/I**), aparecerá inicialmente no visor a tela. Após alguns instantes, irá surgir a tela com o menu principal (Figura 6.4). As opções do menu principal, bem como as dos menus subseqüentes, podem ser selecionadas utilizando-se as teclas **UP** e **DOWN**. Entretanto, a única opção a ser empregada durante o experimento é a primeira (item 1 – *meas.points*). Neste item, pode ser regulada a temperatura da manta de aquecimento da mistura, além de se obter a temperatura de equilíbrio do sistema.

Para seleccionar esta opção, deve-se deixar a seta sobre o item desejado e teclar **ENTER**.

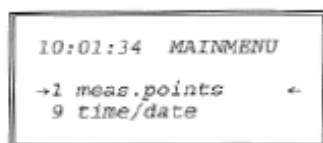


Figura 6.4. Menu principal do controlador

Um segundo menu irá aparecer com duas opções:

1 – “*temperatures*”;

2 – “*vacuum/ pressures*”.

Deixando a seta sobre o item *1* e teclando **ENTER** novamente, surge o menu com três opções: A primeira é utilizada para o controle da temperatura de ebulição da mistura “*2 mantle*”; sendo esta temperatura fornecida pelo termopar que está em contato com a mistura (vide Figura 6.2, item 15). A segunda opção é empregada para o registro da temperatura de equilíbrio “*4 head*”, indicado pelo termopar no topo da câmara de equilíbrio (Figura 6.2, item 7).

Ao se entrar no item “*2 mantle*” irá surgir uma tela como a da Figura 6.5. A opção *preset* é o valor de set-point da manta de aquecimento, ou seja, a temperatura máxima que a manta deverá atingir. O item “*act.value*” representa a temperatura da mistura registrada pelo termopar (Figura 6.2, item 15). Para que a mistura entre em ebulição é necessário que o valor escolhido como “*set-point*” seja **SEMPRE** maior que o valor registrado pelo “*act.value*”. O ideal é que eles possuam uma diferença em torno de 10°C. Para modificar o valor do setpoint, deve-se deixar a seta sobre a opção **preset** e apertar a tecla **MODE**. Depois, entra-se com o novo valor da temperatura e tecla-se **ENTER**. Para voltar ao menu anterior, deve-se apertar a tecla **MEN**.

Observação: Nunca se deve deixar a temperatura do “*set-point preset*” com uma diferença muito maior do que a de ebulição da mistura (por exemplo 20°C de

diferença). Caso isso ocorra, a mistura poderá ficar superaquecida e indicar valores de temperatura de equilíbrio mais elevados do que os verdadeiros.

Após regular a temperatura da manta de aquecimento, o controlador já está pronto para aquecer a mistura e registrar a temperatura de equilíbrio. Ao se pressionar a tecla **START** inicia-se o aquecimento da manta. Ao escolher a opção “4 head” do menu das temperaturas, irá aparecer um tela como a da Figura 6.6. Nesta tela você poderá observar a temperatura de equilíbrio, indicada no item “act.value”. É esta temperatura que deve ser observada até que se estabilize (pelo menos por 20 minutos), sendo posteriormente anotada como a temperatura de equilíbrio do sistema. O item “limit” que aparece neste menu, apenas indica um valor escolhido como temperatura máxima aceita para segurança do aparelho.

Observação: nunca se deve tomar a temperatura indicada no menu da manta “2 mantle” como sendo a de equilíbrio. Ela indica apenas a temperatura de ebulição da mistura.

Após registrar a temperatura de equilíbrio, pode-se desligar o aquecimento através da tecla **STOP**, para que a mistura esfrie e se possa mudar a composição da mesma. Após modificada a composição da mistura, repete-se todo o processo descrito acima.

```
MANTLE      1/1/3/-
>preset    r  78,3°C
act.value   78,1°C
```

Figura 6.5. Menu da manta de equilíbrio

```
HEAD        1/1/4/-
>act.value  78,3°C
limit       85,0°C
```

Figura 6.6. Menu da leitura de aquecimento

Observações:

- Para voltar ao “menu” principal, apertar-se a tecla **MAIN**
- Para voltar a um nível anterior de menus, aperta-se a tecla **MEN-**.

No item 5.2, apresenta-se discriminado os sistemas estudados com este ebuliômetro.

6.2 Procedimento experimental

6.2.1 – Construção e avaliação de diagramas pressão x temperatura dos sistemas hidrocarbonetos

A finalidade de se analisar a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) dos principais constituintes presentes na água de produção bem como misturas sintéticas de hidrocarbonetos + água + sal e da própria água de produção nos mostrará o comportamento dessas misturas auxiliando na análise do processo de evaporação da água de produção para que possam ser reutilizadas e/ou descartadas.

A obtenção dos dados de equilíbrio foi feita utilizando o ebuliômetro Fischer. As curvas de pressão x temperatura foram determinadas com pressões variando de 300mmHg a 760mmHg. Foi feita inicialmente a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas: água, decano, tolueno, os binários água + decano, água + tolueno e os sistemas água + sal, decano + sal e decano + água + sal. Por fim determinaram-se os dados de equilíbrio da água de produção do campo, utilizando a água de produção para descarte no emissário submarino do Rio Grande do Norte.

Primeiro avaliou-se misturas binárias a diversas proporções (2v/v; 3v/v; 10v/v e 20v/v) para avaliar efeitos de solubilidade dos hidrocarbonetos nos dados de ELV e ELLV. Após todo o estudo feito com misturas binárias de hidrocarbonetos/água/sal utilizou-se a água de produção do campo.

6.2.2 – Reagentes

No presente trabalho foram utilizados, para a obtenção dos dados de ELV e ELLV, os reagentes n-decano P.A. (VETEC, 99%), o n-hexano P.A. (VETEC, 97%), tolueno P.A. (VETEC, 99,5%), o cloreto de sódio P.A. (VETEC, 99%) e água de produção tratada para descarte no emissário.

6.2.3 – Análise das amostras

Com as amostras retiradas foram feitas análises qualitativas que nos trouxe resultados significativos e conclusivos, pois a verificação das fases nas amostras retiradas mostrou-se, de forma bastante coerente, o que acontece nos processos de evaporação e destilação de misturas de compostos hidrocarbonetos e a influência de soluções salinas nesses compostos.

Após o estudo dos resultados obtidos com a análise qualitativa surgiu a necessidade de se quantificar a proporção das fases nas amostras recolhidas. Com isto, reavaliamos a mistura sintética de água + decano e a analisamos pelo método do TOC (Carbono Orgânico Total). Como nossa amostra é composta apenas por água + decano, os resultados do carbono orgânico presente mostrará quantitativamente o comportamento das fases, líquida e vapor, do nosso sistema. Com os resultados de TOC da amostra água + decano das fases líquido e vapor pôde-se avaliar o comportamento da água de produção que nos foi disponibilizado. Por fim, a própria água de produção foi avaliada pelo método do TOC e nos trouxe resultados bastante conclusivos.

6.2.4 – Método do TOC [4]

Como o elemento químico carbono faz parte das estruturas moleculares das substâncias orgânicas, o indicador de carbono é um indicativo da presença de matéria orgânica em uma amostra. O teste empregado na determinação do TOC baseia-se na oxidação do carbono da matéria orgânica a CO_2 e H_2O e determinação do CO_2 por método instrumental – o analisador TOC (TOC analyse). No analisador o CO_2 formado é arrastado por corrente de ar sintético e quantificado através de um detector de infravermelho.

Nesse equipamento é possível determinar o CT (Carbono Total) e o CI (Carbono Inorgânico). No primeiro caso, empregam-se condições mais severas de oxidação, a presença de catalisador e ácido à temperatura elevada garante que toda a matéria orgânica seja oxidada a CO_2 . Enquanto no último, empregam-se condições mais brandas de oxidação, e o ácido forte à baixa temperatura permite somente a oxidação do C inorgânico ($\text{CO}_3^{=}$, HCO_3 , CO_2 dissolvido). Por diferença (CT – CI) se obtém o teor de

carbono orgânico total (TOC) expresso em mg/L. Uma das vantagens deste equipamento é o seu baixo tempo de análise (5-10 minutos).

6.2.5 – Regressão de dados [5]

A partir de alguns poucos dados experimentais em virtude da impossibilidade de se estudar todos os conjuntos de casos que se apresentam em problemas de equilíbrio de fases, a regressão de dados é um importante aliado com a finalidade de se estimar certos casos com erros mínimos.

Com a regressão de dados, queremos detectar, e quando possível corrigir, afastamentos experimentais que possam conduzir a procedimentos menos eficientes e mais complexos.

Comumente nos casos de determinação de dados de equilíbrio líquido/vapor e equilíbrio líquido/líquido/vapor encontramos relações não-lineares entre os dados. A utilização de modelos não-lineares para se ajustar pontos é bastante apropriada.

6.2.6 – Regressão não-linear

Respostas univariadas y_t obedecem ao modelo não linear:

$$y_t = f(x_t, \theta^0) + \varepsilon_t \quad t = 1, 2, \dots, n$$

A função resposta $f(x, \Theta)$ tem forma funcional conhecida, x_t é um vetor k dimensional formado por observações em variáveis exógenas Θ^0 e Θ é um parâmetro p dimensional e ε_t é um erro experimental não observável diretamente.

O modelo utilizado neste estudo baseia-se na equação de Antoine, que é mais adequada para o uso geral, possui forma:

$$\ln P_\tau^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

Uma vantagem importante desta equação é que os valores das constantes A , B e C para um grande número de espécies são facilmente encontrados. Cada conjunto de constantes é válido para uma faixa específica de temperaturas e não deva

ser utilizado fora dela. Através da regressão não-linear dos dados (temperatura x pressão) encontramos os valores das constantes de Antoine.

Capítulo VII

RESULTADOS E DISCUSSÕES

7

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 Construção das curvas pressão x temperatura de misturas hidrocarbonetos e misturas hidrocarbonetos salinas

O trabalho desenvolvido neste projeto tem a finalidade de se estudar o comportamento de misturas hidrocarboneto e misturas hidrocarboneto salina utilizando o ebuliômetro Fischer. Ao avaliar as misturas surgiu a necessidade de comparar alguns resultados experimentais com a teoria para verificar o perfeito funcionamento dos equipamentos utilizados neste trabalho com as substâncias envolvidas.

Primeiramente foi feito um estudo da solução salina água/sal em proporções diferentes (1000ppm, 2000ppm, 5000ppm e 100000ppm). Os resultados obtidos foram os apresentados na figura 7.1 e tabela 7.1.

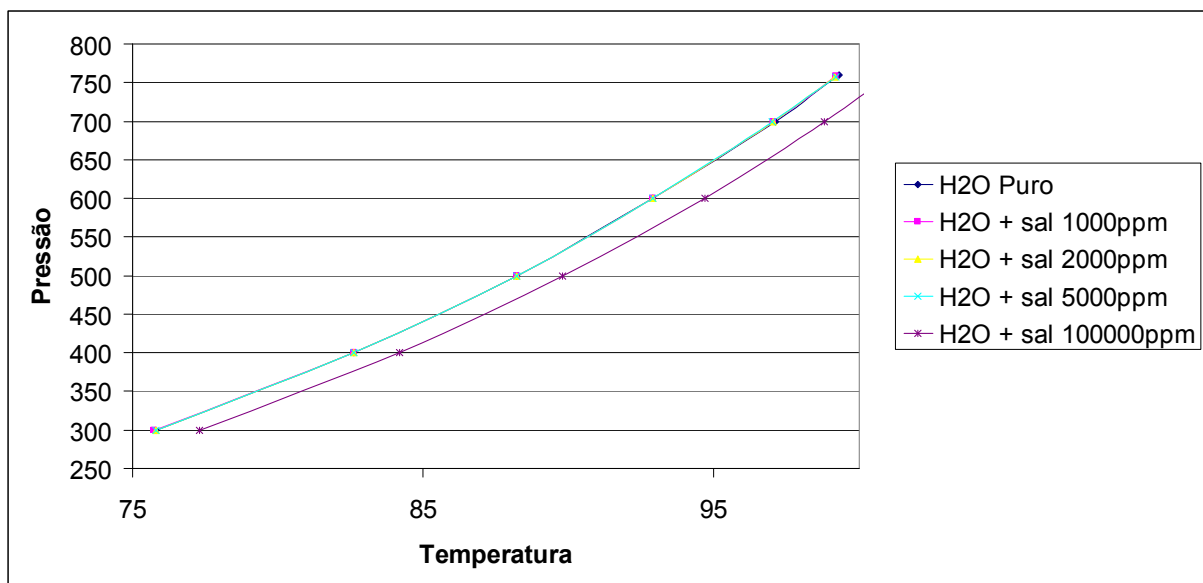


Figura 7.1 – Diagrama de fases Pressão x Temperatura da solução H₂O/Sal

Com o diagrama apresentado na figura 7.1 verificamos que variações significativas foram percebidas apenas em soluções salinas bastante concentrada, neste

caso acima de 100.000ppm. Resultados estes que podem ser comprovados com as constantes de Antoine determinadas e mostradas na tabela 7.1.

Equação de Antoine:

$$\log P_{\tau}^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

Tabela 7.1 – Constantes de Antoine de soluções salinas

	A	B	C
H ₂ O puro	7,066105	1.119,948	168,263
H ₂ O/Sal 1000ppm	7,52705	1.367,854	195,1236
H ₂ O/Sal 2000ppm	6,719347	945,4337	147,0068
H ₂ O/Sal 5000ppm	6,577767	880,3814	138,83
H ₂ O/Sal 100000ppm	16,79158	2886,343	183,0391

* Para a determinação das constantes de Antoine para H₂O/Sal 100.000ppm foi utilizada a equação de Antoine da seguinte forma $\ln P = A - B/(T+C)$.

Com o estudo de viabilidade de utilização de soluções salinas no ebuliômetro Fischer pôde-se começar o estudo de misturas hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos utilizados neste estudo foram o tolueno e o n-decano.

Diagrama pressão x temperatura envolvendo o estudo do hidrocarboneto tolueno e suas respectivas constantes de Antoine são mostradas na Figura 7.2 e tabela 7.2, respectivamente.

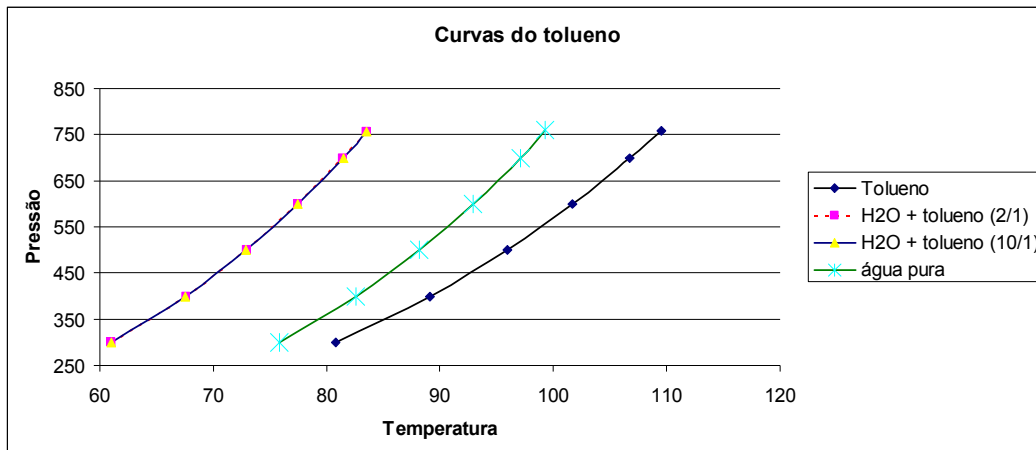


Figura 7.2 – Diagrama Pressão x Temperatura de mistura Tolueno/Água

Tabela 7.2 – Constantes de Antoine de misturas tolueno/água

	A	B	C
Tolueno Puro	6,562524	1071,421	181,4371
H₂O/Tolueno (2v/v)	7,743775	1436,662	211,8419
H₂O/Tolueno (10v/v)	6,882340	990,513	163,8743
Água pura	7,066105	1119,948	168,263

Os resultados apresentados com o estudo do tolueno são comprovados através de equações de equilíbrio termodinâmico que define: *soma das pressões de vapor de cada componente é igual a pressão de vapor da mistura (Tópico 8.1).*

Diagrama pressão x temperatura envolvendo o estudo do hidrocarboneto decano, dados de temperatura e pressão, e suas respectivas constantes de Antoine são mostradas na Figura 7.3 e tabelas 7.3 e 7.4, respectivamente.

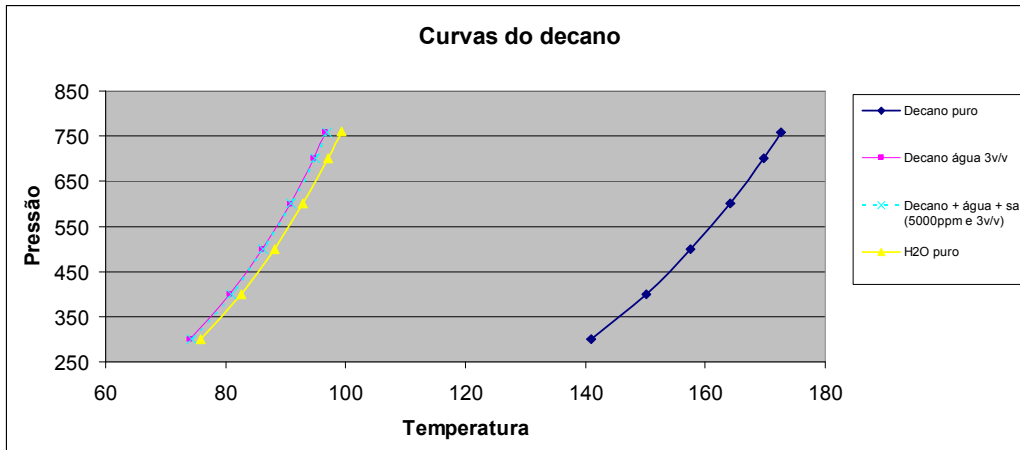


Figura 7.3 – Diagrama Pressão x Temperatura de mistura n-Decano/Água

Tabela 7.3 – Dados de equilíbrio de fases de misturas de n-decano

	Temperatura	Pressão
Decano Puro	172,6	757,56
	169,7	700
	164,1	600
	157,6	500
	150,1	400
	140,9	300
Decano + H ₂ O (3v/v)	96,7	757,56
	94,7	700
	90,7	599,29
	86,1	499,54
	80,7	399,78
	74	299,27
Decano + H ₂ O + Sal 5000ppm (3v/v)	97	757,56
	94,9	700
	90,9	600
	86,3	500
	80,9	400
	74,3	300

Tabela 7.4 – Constantes de Antoine de misturas tolueno/água

	A	B	C
Decano Puro	6,984870	1460,516	183,1252
H₂O/n-Decano (3v/v)	8,391328	1839,622	237,0246
H₂O/n- Decano/Sal (3v/v e 5000ppm)	7,11599	1109,54	164,8931
Água pura	7,066105	1119,948	168,263

7.2 Análise qualitativa de misturas hidrocarbonetos de n-decano

Amostras de misturas hidrocarbonetos de n-decano foram retiradas em três diferentes proporções, H₂O/n-Decano (3v/v), H₂O/n-Decano (10v/v) e H₂O/n-Decano/Sal (3v/v e 5000ppm), e os resultados são mostrados nas figuras 7.4, 7.5, 7.6 e 7.7.

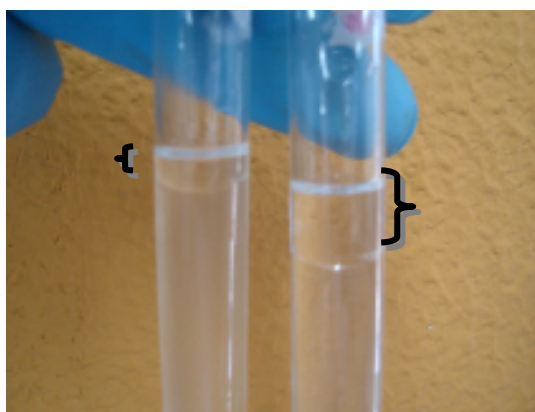


Figura 7.4 – Fases líquida e vapor do H₂O/n-Decano (3v/v)

Onde se escreve fase líquida, entende-se como a amostra líquida retirada do ebulliômetro e onde se escreve fase vapor entende-se como a amostra vapor retirada do ebulliômetro na qual sofreu o processo de condensação e apresenta-se na fase líquida como mostrado na imagem. Através da figura 7.4 percebemos claramente que a na fase

vapor (tubo à direita) existe proporcionalmente mais fase orgânica (n-Decano) do que na fase líquida (tubo à esquerda).

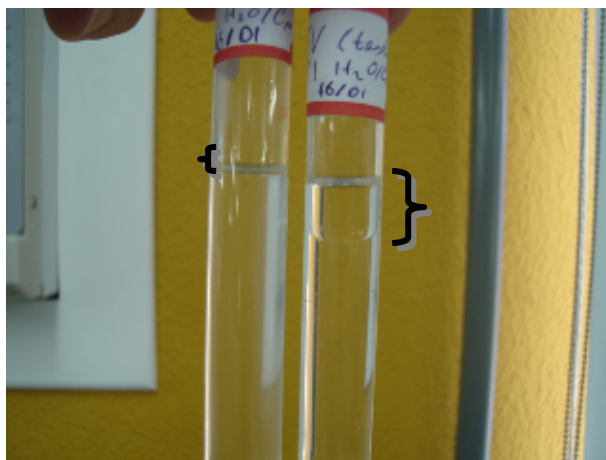


Figura 7.5 – Fases líquida e vapor do H₂O/n-Decano (10v/v)

Foi feita uma solução mais diluída a fim de simular o comportamento de evaporação dessa mistura. O resultado é mostrado na figura 7.5 que mostra claramente que a medida que a fase líquida é diluída mantém-se proporcionalmente a taxa de evaporação da fase orgânica, ou seja, a fase orgânica na fase vapor (tubo à direita) continua sendo bem maior do que a fase orgânica na fase líquida (tubo à esquerda).



Figura 7.6 – Comparação entre as fases vapor do H₂O/n-Decano (10v/v e 3v/v)

A comparação feita na figura 7.6 mostra que se manteve proporcionalmente a fase orgânica na fase vapor da solução de 10v/v (à direita) em relação a fase vapor da solução de 3v/v (à esquerda).



Figura 7.7 – Fases líquida e vapor do $H_2O/n\text{-Decano/Sal}$ (3v/v e 5000ppm)

A figura 7.7 mostra claramente que com a adição da solução salina a fase orgânica na fase vapor (tubo à direita) aumentou drasticamente em relação a fase orgânica na fase líquida (tudo à esquerda). Na figura é praticamente imperceptível a fase orgânica na fase líquida. Já a fase orgânica na fase vapor ficou bastante visível.

Este resultado nos mostrou que a influência da solubilidade do sal na água modificou completamente o comportamento da mistura hidrocarboneto n-Decano/ H_2O quando estão em equilíbrio líquido/líquido/vapor.

7.3 Construção das curvas pressão x temperatura do sistema de água de produção

Após analisar as curvas pressão x temperatura das misturas sintéticas de água + decano e água + tolueno verificamos o comportamento da curva pressão temperatura da água de produção. Os resultados estão mostrados na figura 7.8 e tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Dados de temperatura e pressão da água de produção

	Temperatura	Pressão
Água de produção (Emissário)	97,1	700
	92,9	600
	88,2	500
	82,6	400
	75,8	300

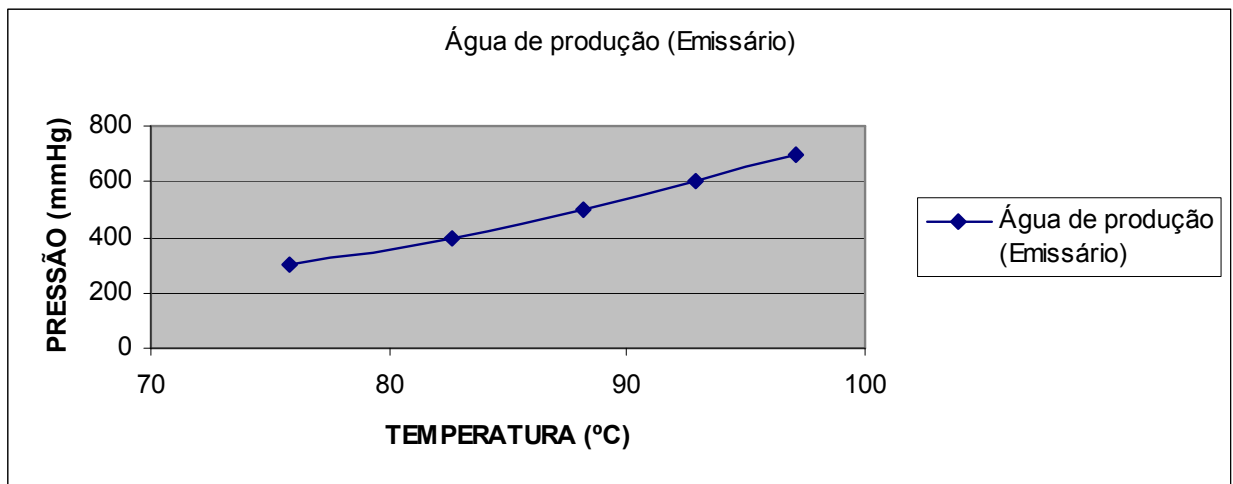


Figura 7.8 – Diagrama Pressão x Temperatura da Água de produção

Avaliando a figura 7.8 e a tabela 7.5 verificamos que os resultados se aproximam dos resultados obtidos para a mistura sintética água + decano. A figura 7.9 mostra uma comparação do comportamento da água de produção em relação ao comportamento da mistura sintética água + decano.

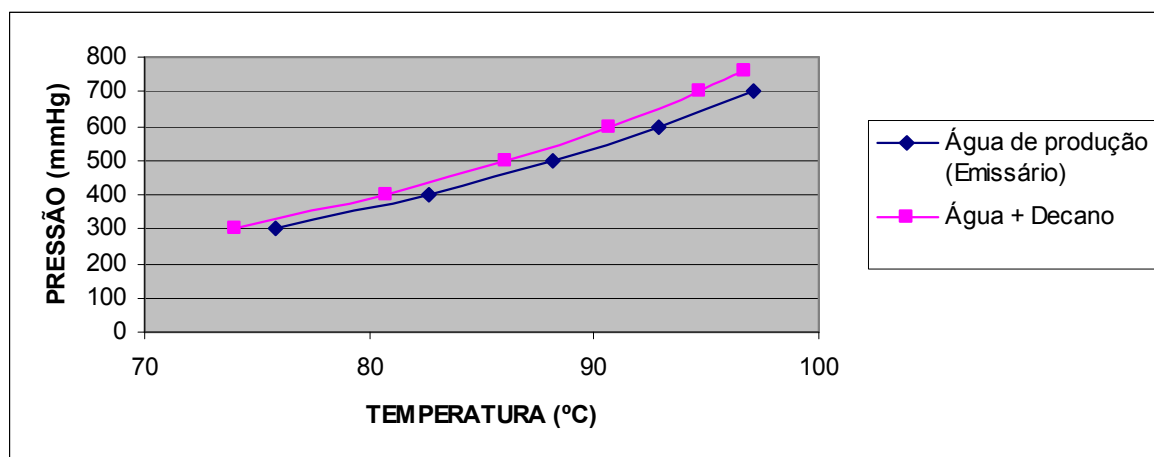


Figura 7.9 – Diagrama Pressão x Temperatura (Água de produção e Água + decano)

7.4 Análise quantitativa de misturas hidrocarbonetos de n-decano e água de produção

Para melhor visualizar os resultados apresentados até o momento avaliamos amostras das fases líquida e vapor dos sistemas pelo método do TOC (Carbono Orgânico Total). As amostras sofreram diluição de 7 vezes em virtude do pequeno volume que é possível retirar no ebuliômetro.

Tabela 7.6 – Resultados de análise pelo método do TOC para a mistura Água + Decano

ID Amostra	Valores médios		
	TOC	IC	TC
Água + Decano (Amostra inicial)	49.15	0.00	49.15
Fase Líquida 1	0.57	0.00	0.57
Fase Vapor 1	1.58	0.00	1.58
Fase Líquida 2	0.99	0.00	0.99
Fase Vapor 2	1.90	0.00	1.90

Analisando a tabela 7.6 constatamos quantitativamente a maior proporção da fase orgânica na fase vapor do que na fase líquida. O método de análise foi o TOC diferencial ($TOC = TC - IC$), onde TOC - Carbono Orgânico Total, IC - Carbono Inorgânico e TC - Carbono Total. Com duas repetições, com agitação e unidade em mg/L.

Estes resultados demonstraram que a fase vapor apresenta teor orgânico total da ordem de duas vezes o teor orgânico total presente na fase líquida da amostra, ou seja, a fase vapor é mais rica em fase orgânica na ordem de 2:1 com relação à fase orgânica da fase líquida.

A tabela 7.7 mostra os resultados do TOC para o sistema composto por água de produção.

Tabela 7.7– Resultados das análises pelo método do TOC para a Água de produção

Nº da amostra	ID Amostra	Valores Médios		
		TOC	IC	TC
1	Amostra inicial (Água de Produção)	12.79	57.77	70.56
2	Fase Líquida 1	14.21	0.00	14.21
3	Fase Vapor 1	26,11	0.00	26,11
4	Fase Líquida 2	21,56	0.00	21,60
5	Fase Vapor 2	46,06	0.00	46,06

Analisando a tabela 7.7 constatamos quantitativamente a maior proporção da fase orgânica na fase vapor do que na fase líquida. O método de análise foi o TOC diferencial ($TOC = TC - IC$), onde TOC - Carbono Orgânico Total, IC - Carbono Inorgânico e TC - Carbono Total. Com duas repetições, com agitação e unidade em mg/L.

Na tabela 7.7 podemos verificar que, proporcionalmente, a fase vapor é mais rica em fase orgânica na ordem de 2:1 com relação à fase orgânica da fase líquida. Resultado, este, semelhante ao resultado apresentado pelo sistema composto por água + decano.

Capítulo VIII

CONCLUSÕES

8

8. CONCLUSÕES

Verificando os dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura sintética água + tolueno percebemos que as constantes de Antoine e ponto de ebulição calculado com estas constantes para a água bidestilada e mistura água/tolueno apresentam uma pequena diferença. Este comportamento pode ser explicado pela equação abaixo (1).

$$P = P_a^{sat} + P_D^{sat} \quad (1)$$

A equação (1) representa o comportamento da solução binária em questão, onde a correlação de Antoine ou outra qualquer pode representar a dependência com a temperatura.

Ou seja, a soma das pressões de vapor de cada componente é igual à pressão de vapor da mistura.

As análises qualitativas e quantitativas das misturas hidrocarbonetos de H₂O/n-Decano/Sal e Água de Produção mostradas nos tópicos 7.2 e 7.4, e ilustradas pelas figuras 7.4, 7.5, 7.6 e 7.7 e tabelas 7.6 e 7.7 mostraram que, em misturas entre o n-Decano + água + sal e a própria água de produção, o comportamento apresentado após se obter o estado de equilíbrio termodinâmico promove proporcionalmente uma maior fase orgânica na fase vapor em relação a fase orgânica da fase líquida. Desta forma, inicialmente, há uma tendência que em sistemas projetados com a finalidade de tratar água de produção será necessária a construção de sistemas de condensação da fase evaporada em virtude da grande quantidade de orgânico evaporado. Quantidade de orgânico evaporado que é aumentada significativamente em presença de soluções salinas, condição esta que é comumente encontrada na água de produção a ser tratada.

Os testes feitos com a água de produção e os sistemas sintéticos demonstram claramente o comportamento dos mesmos em equilíbrio termodinâmico. Proporcionalmente, a fase vapor é mais rica em fase orgânica na ordem de 2:1 com

relação à fase orgânica da fase líquida. Resultado, este, semelhante em ambos os sistemas o que nos dá garantia e confiabilidade para estudos futuros.

Os futuros projetos com o objetivo de desenvolvimento de equipamentos que utilizam a evaporação solar para recuperação de água de produção necessitam de sistemas de condensação dos vapores gerados. Este pelo fator da maior concentração da fase orgânica na fase vapor em relação à fase orgânica da fase líquida.

Vale salientar que este é um trabalho pioneiro, ou seja, este trabalho servirá de base de estudos para possíveis futuros trabalhos que venham a ser desenvolvidos nesta área.

Bibliografia

Bibliografia

- [1] - THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de petróleo**, 2ª Edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2001.
- [2] - VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2000. p283-452;
- [3] - OLIVEIRA, H. N. M. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica**. Setembro de 2003. p.163. Tese de doutorado. PPGEQ/DEQ, UFRN, Natal, 2003.
- [4] – Profª. Magali Christe Cammarota. Notas de aulas – **Tratamentos de Efluentes Líquidos**. Escola de Química – UFRJ.
- [5] – DOUGLAS C. MONTGOMERY, GEORGE C. RUNGER. **ESTATÍSTICA APLICADA E PROBABILIDADE PARA ENGENHEIROS (2ª EDIÇÃO)**
- [6] - BOUBLÍK, T; FRIED, V.; HÁLA, E. *The Vapor Pressures of Pure Substances*; Elsevier: Amsterdam, 1973.
- [7] - TIMMERMANS, J., **Physico-Chemical Constants of Pure Organic Substances**, Elsevier, 2nd ed, New York; 2 vols, 1965.
- [8] - CHIAVONNE-FILHO, O. **Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1)Vapor-Liquid Equilibria, (2) Salt Solubility**. Ph.D. Thesis. Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark, 1993.
- [9] - PERSON, FREDENSLUND. *Computer Controlled Dinamic VLE Cell*. **J. Chem. Thermodynamics**, vol. 23, p. 851-858, 1991.
- [10] - BADER ENGINEERING, INC. **Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations**, May 2006.
- [11] - MARIA CARMEM MOREIRA BEZERRA, **Determinação de Fósforo Orgânico em Águas de Produção Petrolífera por ICP - AES E ICPMS Após Pré-concentração em Coluna de Sílica-C₁₈**. CENPES - DIGER - Cidade Universitária 1998.