Monografia

Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido (gel) de fraturamento hidráulico biocompatível

Luzia Sergina de França Neta

Natal, fevereiro de 2003

UFRN - CT - NUPEG - Campus Universitário - CEP: 59070-970 - Natal-RN - Brasil
Fone-Fax: (84) 215-3773 - www.nupeg.ufrn.br - nupeg@eq.ufrn.br

SUMÁRIO

Resumo 4
1 Objetivos 5
2 Introdução 5
3 Fundamentação Teórica 6
3.1 Tensoativos 6
3.2 Classificação dos Tensoativos 7
3.2.1 Tensoativos Aniônicos 7
3.2.2 Tensoativos Catiônicos 8
3.2.3 Tensoativos Anfóteros 8
3.2.4 Tensoativos Não-Ionicos 8
3.3 Cotensoativos 8
3.4 Classificação de Winsor 9
3.5 Diagramas de Fase 10
3.5.1 Diagramas Ternários 10
3.5.2 Diagramas Quaternários 10
3.5.3 Diagramas Pseudoternários 10
3.6 Fraturamento Hidráulico 11
3.7 Fluido de Fraturamento 12
4 Materiais e Métodos 13
4.1 Obtenção do Tensoativo 13
4.2 Obtenção dos Diagramas de Fase 13
4.3 Obtenção dos Géis 14
4.4 Estudo Reológico do Gel 15
4.5 Ensaio de Perda de Fluido 15
4.6 Velocidade de Sedimentação 15
5 Resultados e Discussões 16
5.1 Diagramas Obtidos 16
5.2 Obtenção dos Géis 23
5.3 Reologia 24
5.4 Ensaios de Filtração 25
5.5 Velocidade de Sedimentação 26

6 Conclusão 27
7 Referencias Bibliográficas 28

RESUMO

Atualmente, as companhias petrolíferas têm investido significativamente no aumento da produtividade de seus reservatórios.

Um dos processos utilizados é a injeção do fluido de fraturamento, que tem por objetivo promover a ruptura da rocha reservatório através do fraturamento hidráulico, originando caminhos preferenciais, os quais facilitam o fluxo dos fluidos do reservatório para o poço. O fluido de fraturamento ideal deve formar reboco nas faces da fratura para diminuir sua perda e simultaneamente minimizar o dano ao “pacote” do agente de sustentação e faces da fratura.

Um grande problema existente atualmente com os fluidos de fraturamento está relacionado com a presença de resíduos insolúveis, causadores da redução da permeabilidade do fluxo de óleo na formação.

Diante disto, buscou-se desenvolver um novo fluido de fraturamento, utilizando matérias–primas regionais e que não ocasione resíduos ao poço. Para a obtenção da nova formulação do fluido de fraturamento, utilizou-se uma mistura composta por tensoativo, cotensoativo, uma fase aquosa e outra oleosa. Diante desta mistura, construiu-se um diagrama de fases, baseado na classificação de Winsor para sistemas microemulsionados, determinando assim, as regiões de gel. Os géis estudados foram formulados variando-se o tensoativo, o cotensoativo e a razão tensoativo/cotensoativo (C/T) e caracterizados mediante ensaios de perda de fluidos, através da filtração estática em célula HPHT(Hight Pressure, Hight Temperature Filter Press), ensaios reológicos em reômetro Haake RS150 e ensaios de velocidade de sedimentação do agente de sustentação.

1. Objetivos

Este projeto tem como objetivo obter e testar novos tensoativos para a formulação de um fluido de fraturamento com baixo teor de resíduos insolúveis (< 2%), utilizando matérias-primas regionais, de viscosidade semelhante aos existentes no mercado e com baixo custo.

2. Introdução

As companhias petrolíferas tem investido significativamente no aumento da produtividade dos reservatórios. Técnicas como fraturamento hidráulico são empregadas para a estimulação desses poços.

Para que haja o fraturamento usa-se um fluido de fraturamento que é responsável pela abertura das fraturas. Atualmente os fluidos mais utilizados são de base polimérica, porém possuem resíduos insolúveis, causadores da redução da permeabilidade do fluxo de óleo e/ou gás na formação.

Em virtude disto, buscou-se desenvolver um novo fluido de fraturamento de base tensoativa, utilizando-se matérias primas regionais e que apresente propriedades inerentes ao gel de hidroxipropilguar (HPG).

Os fluidos de base tensoativa tem como característica não deixar resíduos no pacote do agente de sustentação e na formação rochosa, ao contrário dos fluidos poliméricos. Outra característica importante dos fluidos tensoativos é que a viscoelasticidade é dependente da formação micelar, que se assemelha a uma cadeia polimérica.

Para a obtenção de novos fluidos de fraturamento de base tensoativa compreendeu na elaboração de diagramas de fase pseudoternários, determinação da região de gel presentes nestes diagramas e caracterização das mediante ensaios de perda de fluidos, ensaios reológicos e de sedimentação do propante no fluido de fraturamento.

3. Fundamentação Teórica

Para a formulação de um fluido de fraturamento, foi utilizada uma mistura composta por tensoativo, cotensoativo, uma fase aquosa e outra oleosa. Diante desta mistura, construiu-se um diagrama de fases para a determinação da região de gel, baseados na classificação de Winsor para sistemas microemulsionados. Para uma melhor compreensão dos termos técnicos envolvidos, é necessário conhecermos os seguintes termos:

3.1 Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, agentes emulsivos ou emulgentes, são substâncias que, pela sua estrutura e propriedades, modificam a tensão superficial ou interfacial do sistema onde se encontram. São produtos de estrutura anfifílica, ou seja, possuem diferentes polaridades em suas extremidades (figura 1). De acordo com a sua estrutura química e a baixas concentrações, as mesmas adsorvem-se preferencialmente nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e líquido-sólido, reduzindo, deste modo, a tensão superficial.

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma é um gás, usualmente o ar.

Figura 1: Molécula tensoativa

3.2 Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros); tensoativos não-iônicos.

O caráter não-iônico (figura 2) das moléculas tensoativas, está representado por moléculas não dissociadas em solução aquosa e sua solubilidade deve-se a presença dos grupos polioxietilênicos ou hidróxi. Já os iônicos apresentam carga elétrica na parte hidrófila, ou seja, na região polar do tensoativo.

Figura 2: Molécula Tensoativa não-iônica

As moléculas catiônicas quando dissociada em água originam íons carregados positivamente na superfície ativa, ou contrário das aniônicas que originam íons negativos; já os anfóteros possuem caráter iônico duplo, apresentando características aniônicas a altos valores de pH e catiônicas a baixos valores de pH (figura 3).

Figura3: Molécula Tensoativa Iônica.

3.2.1 Tensoativos Aniônicos: são os mais numerosos e possuem o grupo polar iônico formado por um ânion. São aqueles que possuem um ou vários grupos ionizáveis em solução aquosa, produzindo íons carregados negativamente na superfície ativa. Os mais difundidos deste grupo são os sabões, aminas, compostos sulfonados e os sulfonatados.

3.2.2 Tensoativos Catiônicos: são aqueles cujo grupo polar é iônico e formado por um cátion. Esses tensoativos possuem, em solução aquosa, um ou vários grupamentos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa. São normalmente utilizados para tratamento de água, formulação de desinfetantes e cosméticos devido sua efetiva ação

microbiológica. Podemos citar como exemplo desses tensoativos os sais quaternários de amônio de cadeia longa.

3.2.3 Tensoativos Anfóteros: possuem grupos funcionais que, dependendo do pH em uma solução aquosa, exibem um grupo polar catiônico ou aniônico. Esses tensoativos possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Esse composto, quando em solução aquosa exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativos são as betaínas e os fosfolipídeos.

3.2.4 Tensoativos não-iônicos: muitos numerosos, possuem um grupo polar não ionizado. Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se a presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Exemplos comum deste tipo de tensoativos são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propileno glicol etoxilado.

3.3 Cotensoativos

Os cotensoativos (figura 4) são moléculas não iônicas associadas a uma molécula iônica, cuja função é a estabilização da microemulsão, diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo.

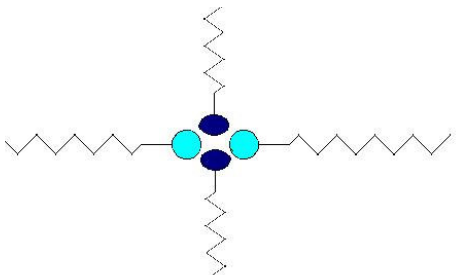


Figura 4: Molécula Cotensoativa.

3.4 Classificação de Winsor

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas, monofásicas e opticamente isotrópicas, formadas a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, geralmente imiscíveis, na presença de surfactantes.

As microemulsões podem existir em equilíbrio tanto com a fase aquosa quanto com uma fase orgânica (figura 5), originando sistemas multifásicos. Baseando-se na natureza das fases envolvidas, Winsor propôs uma classificação que estabelece quatro tipos de sistemas:

a) ***Winsor I***: Microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica, por possuir densidade menor que a da microemulsão a fase óleo, posiciona-se acima desta;

b) ***Winsor II***: Microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa, em virtude de a microemulsão ser uma mistura de água / óleo / tensoativo e cotensoativo, sua densidade é inferior a da fase aquosa, posicionando-se, assim, na parte superior do equilíbrio;

c) ***Winsor III***: Microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica, onde a microemulsão encontra-se em uma região intermediária, tendo a fase óleo acima e a fase aquosa abaixo;

d) ***Winsor IV***: Sistema monofásico constituído apenas por microemulsão.

Figura 5: Sistema de Classificação de Winsor.

3.5 Diagramas de Fase

As microemulsões são representadas através de diagramas de fase ternários, quaternários e pseudoternários.

3.5.1 Diagramas ternários: os diagramas ternários representam diretamente microemulsões formadas por três constituintes: água, óleo e tensoativo, onde em um diagrama triangular, cada componente assume um dos vértices do triângulo, sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão.

3.5.2 Diagramas quaternários: este tipo de diagrama utiliza um tetraedro para representar as regiões de microemulsões, formadas por quatro constituintes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), onde como nos diagramas ternários, cada componente assume um vértice do tetraedro. Este tipo de representação é de pouca praticidade.

3.5.3 Diagramas Pseudoternários: a representação dos sistemas de microemulsão com quatro constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, obtendo-se um sistema de três pseudocomponentes (água, óleo e a mistura cotensoativo/tensoativo). Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares em que um dos vértices representa a mistura de dois componentes, a uma razão constante.

3.6 Fraturamento Hidráulico

O fraturamento hidráulico é tido como uma técnica de estimulação com o intuito de aumentar a produtividade dos poços que contenham óleo ou gás natural.

O processo de fraturamento se dá através de um elevado diferencial de pressão, transmitido pelo fluido de fraturamento, e aplicado contra a rocha reservatório até a ruptura desta. Ao se iniciar a fratura esta tende a se propagar até a formação mediante o bombeio de um certo volume de fluido, a uma pressão superior à tensão que tende fechar a mesma. Para que a fratura originada não seja fechada ao finalizar o diferencial de pressão que a mantém aberta, deve-se bombear juntamente com o fluido de fraturamento o agente de sustentação. Após aplicação do agente de sustentação, cria-se um caminho

preferencial, de elevada condutividade, o qual facilita o fluxo do reservatório para o poço.

O fraturamento hidráulico é um incremento no índice de produtividade dos poços, podendo também vir a contribuir para o da recuperação final das jazidas.

O efeito das fraturas na recuperação do reservatório dependerá de alguns fatores sendo o mais importante à permeabilidade da formação e a orientação das fraturas em relação à área de drenagem. Os melhores resultados serão obtidos quando as fraturas desenvolvem-se paralela a maior dimensão da área.

Quando se tem reservatórios de alta permeabilidade, o fraturamento terá uma função antecipatória da produção, contribuindo para o melhoramento do fluxo de caixa. Entretanto no fator recuperação terá uma baixa eficiência, ao contrário dos reservatórios de baixa permeabilidade onde esta influência será extremamente significativa.

Introduzido na indústria do petróleo, por volta de 1948 o fraturamento hidráulico foi inicialmente empregado nos Estados Unidos seguido da União Soviética a partir de 1954. Atualmente é uma técnica bastante empregada devido a sua eficácia, sendo possível produzir comercialmente muitos reservatórios que seriam antieconômicos se não fossem estimulados.

3.7 Fluido de Fraturamento

O fluido de fraturamento é utilizado para estimular a produção nos reservatórios de petróleo. Este fluido deverá formar reboco nas faces da fratura com o intuito de diminuir a perda de fluido para a formação rochosa, ao mesmo tempo em que, permite minimizar o dano (redução da permeabilidade) no pacote do agente de sustentação e faces da fratura.

Outra característica que o fluido de fraturamento deve apresentar está relacionada com a viscosidade, onde este deve ser baixa na coluna para reduzir a perda de carga, porém alta durante a propagação e fechamento da fratura para evitar a decantação do agente de sustentação. Após o fechamento da fratura a viscosidade deverá ser rapidamente reduzida para facilitar a limpeza do reservatório.

Em virtude da variedade de poços existente, os fluidos de fraturamento deverão se adequar às diversas condições de poço como temperatura, permeabilidade, composição mineralógica e pressão de poro.

Os primeiros fluidos usados eram de base óleo (1948). Na década de 50 surgiram os fluidos de base água espessados com goma guar, tornando-se muito populares. No final da década de 60, usou-se pela primeira vez um fluido com goma guar reticulada, em virtude disto à produção de fluido com base óleo reduziram o seu uso para 10%.

Com base na prevenção de danos a formação, levou-se a utilização de géis de hidroxipropilguar (HPG), em virtude do seu baixo teor de resíduos. Atualmente 70% dos fraturamentos usam fluidos base água com goma guar ou hidroxipropilguar. Apenas 5% dos fraturamentos usam géis de base óleo.

4. Materiais e Métodos

A primeira fase de estudos engloba a determinação das regiões de gel através da construção dos diagramas de fase pseudoternários, obtidos mediante a utilização de tensoativos capazes de formar gel com alta viscosidade (≅ 200 cP a 66^{o}C), utilizando matérias-primas regionais.

Os géis obtidos nos diagramas de fase serão submetidos a ensaios reológicos, ensaio de perda de fluidos através de filtração estática em célula API e HPHT e ensaio de velocidade de sedimentação do propante no gel.

4.1 Obtenção do Tensoativo

Dois dos tensoativos utilizados neste trabalhos foram sintetizados em laboratório e denominados de TC (tensoativo de cadeia curta) e TL (tensoativo de cadeia longa). Outro tensoativo foi obtido comercialmente junto a Gessy Lever e denominado de TA (tensoativo comercial).

4.2 Obtenção dos Diagramas de Fase

Os diagramas de fases de Winsor foram obtidos a uma temperatura de aproximadamente 28ºC. Neste estudo, utilizou-se um sistema pseudoternário (figura 6) composto por fase aquosa, oleosa e razão C/T constante. As regiões de gel foram obtidas através da seguinte metodologia:

a) Inicialmente, determinou-se o ponto (S) de solubilidade máxima da mistura água e matéria ativa numa razão constante C/T, caracterizada por uma mudança no aspecto turvo do sistema para um límpido; depois, uma mistura binária da fase oleosa com uma determinada percentagem da razão C/T foi titulada com a fase aquosa para a determinação dessas regiões que compõem o diagrama de fases;

b) O ponto limite é determinado a partir da mudança de seu aspecto, ou seja, para a determinação da região de microemulsão (WIV) observa-se inicialmente um aspecto turvo e ao titular esta mistura (C/T e fase

oleosa) com a fase aquosa observa-se que a mesma torna-se límpida, indicativa de seu ponto de viragem. Então, pesa-se a mistura característica do ponto e assim, determina-se sua composição mediante um balanço de massa;

c) A partir dos pontos limites definidos, traçam-se as várias curvas de separação entre os sistemas de Winsor I, II, III e IV dentro do diagrama pseudoternário.

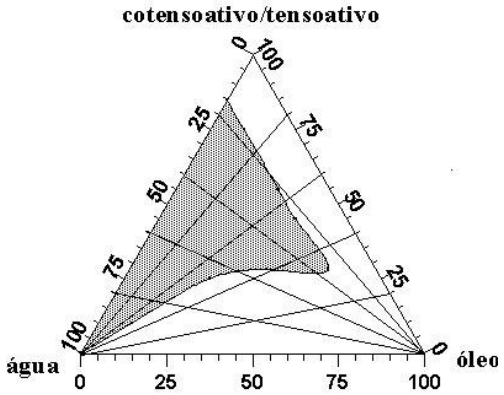


Figura 6: Diagrama pseudoternário.

4.3 Obtenção dos Géis

Mediante a construção dos diagramas de fase, as regiões de gel presente nestes foram identificadas e delimitadas. Estes diagramas foram construídos a temperatura ambiente, utilizando um sistema pseudoternário compostos por uma fase aquosa, fase oleosa e uma razão cotensoativo/tensoativo (C/T).

Após a delimitação das regiões de gel, determinou-se uma composição para os géis presente nestas regiões capazes de serem testados. Os géis foram preparados em um misturador Waring, onde todos os componentes foram adicionados ao mesmo tempo e permaneceram sob agitação por aproximadamente 30 minutos.

4.4 Estudo Reológico do Gel

Foram realizados ensaios de reologia em um reômetro Haake RS150, nas temperaturas de 26ºC, 46ºC, 66ºC e 86ºC, a uma taxa de cisalhamento de $100s^{-1}$ durante 10 minutos em cada temperatura. Este estudo tem como finalidade verificar e comparar o comportamento dos géis variando-se a temperatura.

Neste trabalho a temperatura de interesse é 66 ^{o}C, visto que esta é a temperatura média encontrada nos poços em terra da Bacia Potiguar.

4.5 Ensaio de Perda de Fluido

O ensaio de perda de filtrado foi realizado através do ensaio de filtração estática em célula de filtração HPHT.

No ensaio de filtração estática com a célula HPHT foi aplicada uma pressão de 500 psi com nitrogênio à temperatura de 66ºC. Como meio filtrante utilizou-se papel de filtro. Com o auxílio de Erlenmeyers, de massa conhecida, foram feitas leituras de massa acumulada de filtrado em função do tempo a partir do acionamento do cronômetro quando a pressão foi aplicada. O volume de filtrado foi calculado através da determinação da densidade do filtrado. O tempo da duração do ensaio é de aproximadamente 45 minutos. Foram construídos gráficos de volume de filtrado por unidade de área em função da raiz quadrada do tempo. O coeficiente de filtração é representado pelo coeficiente angular da reta.

4.6 Velocidade de sedimentação

O ensaio de velocidade de sedimentação visa verificar a capacidade do gel de manter em suspensão o propante, ou seja, a capacidade de conduzir o propante até a fratura sem que haja a sedimentação do mesmo.

Com o auxílio de uma proveta graduada de 1000 ml, determinou-se a velocidade de sedimentação (Vs) do propante n gel, através da adição de cerâmica 16/20 mesh (como propante) na concentração de 0.3 g/cm^3, observando-se deste modo à sedimentação deste propante no gel em estudo.

5. Resultados e Discussões

5.1 Diagramas Obtidos

Através da construção de digramas pseudoternários, obtemos diversos sistemas capazes de formar regiões de gel. Para a determinação dessas regiões foi necessário variar os parâmetros que compõe estes diagramas como tensoativo, cotensoativo, fase oleosa, fase aquosa e razão cotensoativo/tensoativo (C/T), observando com isto a influencia de cada um destes parâmetro na formação da região de gel. Todos os diagramas foram obtidos a uma temperatura de aproximadamente 26ºC. A tabela abaixo mostra as variações destes parâmetros.

Tabela 1: Composição dos sistemas estudados.

SIST	DIAGRAMA	RAZÃO C/T	TENSOATIVO	COTENSOATIVO	FASE OLEOSA	FASE AQUOSA
1	Diagrama 1	0,5	TC	Álcool iso-amílico	O Coco	Água
	Diagrama 2	1	TC	Álcool iso-amílico	O Coco	Água
	Diagrama 3	2	TC	Álcool iso-amílico	O Coco	Água
2	Diagrama 4	0,5	TL	Álcool iso-amílico	O Mamona	Água
	Diagrama 5	1	TL	Álcool iso-amílico	O Mamona	Água
	Diagrama 6	2	TL	Álcool iso-amílico	O Mamona	Água
3	Diagrama 7	0,25	TL	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
	Diagrama 8	0,5	TL	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
	Diagrama 9	1	TL	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
	Diagrama 10	2	TL	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
4	Diagrama 11	0,25	TC	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
	Diagrama 12	0,5	TC	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
5	Diagrama 13	0,5	TA	Álcool etílico	O Pinho	Água
	Diagrama 14	0,5	TA	Álcool iso-amílico	O Pinho	Água
6	Diagrama 15	0,5	TL	Álcool butílico	O Pinho	Água
	Diagrama 16	1	TL	Álcool butílico	O Pinho	Água
7	Diagrama 17	0,5	TL	Álcool Octílico	O Pinho	Água
	Diagrama 18	1	TL	Álcool Octílico	O Pinho	Água

Sistema 1

Sistema composto por TC, álcool iso-amílico, óleo de coco e água. A razão de C/T foi variada de 0,5 a 2. De acordo com os diagramas 1, 2 e 3, verificamos que o aumento da razão C/T implica em uma diminuição da região de gel, este fato se dá mediante a diminuição da quantidade do tensoativo, fazendo com que haja uma menor formação de micelas capazes de se agregarem e formar a região de gel. Os géis obtidos neste sistema apresentam um aspecto turvo e de alta consistência.

Sistema 2

Composto por TL, álcool iso-amílico, óleo de mamona e água. Os diagramas aqui obtidos, diagramas 4, 5 e 6, apresentaram região de gel apenas nos diagramas de razão 0,5 e 1, este fato se dá através da diminuição do tensoativo no sistema. As regiões de gel neste sistemas são ricas na fase oleosa e apresentam um aspecto não translúcido e de alta consistência.

Sistema 3

Este sistema é composto por TL, álcool iso-amílico, óleo de pinho e água. Neste sistema variou-se a razão C/T de 0,25 a 2. Analisando os diagramas obtidos, diagramas 7, 8, 9 e 10, pode-se observar que há formação da região de gel apenas nos diagramas de razão C/T igual a 0.25, 0.5 e 1, este fato também se dá mediante a diminuição da quantidade de tensoativo existente no sistema com o aumento da razão C/T. Os géis destes sistemas apresentam um aspecto translúcido e viscoelásticos.

Sistema 4

Sistema composto por TC, álcool iso-amílico, óleo de pinho e água. Para a obtenção desses diagramas (diagramas 11 e 12), variou-se à razão C/T em 0.25 e 0.5. Os géis deste sistema apresentam regiões significativa com aspectos translúcidos e viscoelásticos.

Sistema 5

Composto por TA, óleo de pinho, água, razão C/T igual a 0.5, variando-se o cotensoativo. No diagrama 13 utilizamos como cotensoativo o álcool etílico e no diagrama 14 o álcool iso-amílico. Verificamos nos diagramas que as regiões de gel são ricas na fase aquosa, porém a dimensão da região de gel nos dois diagramas não sofreram mudanças significativas, este fato implica que o cotensoativo não possui uma forte influência sobre este sistema. Estes géis apresentam uma aparência translúcida e viscoelástica.

Sistema 6

Sistema composto por TL, álcool butílico, óleo de pinho e água. Neste sistema variou-se a razão C/T de 0.5 a 1. Neste sistema observamos a formação da região de gel apenas no diagrama 15 de razão 0.5, este também é explicado pela a diminuição do tensoativo neste sistema. O gel aqui obtido apresenta-se de forma não translúcida.

Sistema 7

Composto por TL, óleo de pinho, álcool octílico e água. Este sistema difere do anterior apenas pela mudança do cotensoativo. Nos diagramas 17 e 18, variou-se a razão C/T de 0.5 a 1, podendo-se observar a presença da região de gel nos dois diagramas. Relacionando este sistema com o anterior, verificamos que o aumento na cadeia do cotensoativo influenciou significativamente no aumento da região de gel neste sistema. Os géis deste sistemas não são translúcidos.

Sistema 8

Sistema composto por TC, óleo de coco, álcool etílico e água e razão C/T igual a 0,5. Observando-se o diagrama 19, verificamos que a região de gel formada é pequena e pouco significativa. Comparando o diagrama 19 com diagrama 1, onde houve variação apenas do cotensoativo de um sistema para outro. O diagrama 1 apresentou região de gel significativa quando comparada ao do diagrama 19. Este fato se deve ao menor tamanho da cadeia do álcool etílico quando comparada ao do álcool iso-amílico. O álcool iso-amílico é responsável por dar uma maior estabilidade as micelas formadas no sistema 1.

5.2 Obtenção dos Géis

Analisando os diagramas de fase obtidos anteriormente, foram escolhidos os sistemas onde a região de gel, apresenta-se bem definida e rica na fase aquosa, o que torna esses géis economicamente viáveis.

Diante destes critérios, resolveu-se escolher os diagramas 7 e 11, ambos com razão C/T igual a 0.25, pertencentes respectivamente aos sistemas 3 e 4, onde estes diagramas diferem um do outro apenas pelo tensoativo utilizado. Os sistemas 5 e 7, também estão dentro dos critérios de escolha, porém não foi possível determinar um ponto em comum entre os diagramas de mesma razão C/T.

Em virtude do critério de escolha, estudaremos a influência de cada tensoativo nos sistemas 3 e 4 e compará-los com o gel de HPG existente no mercado. Para isto escolheu-se um ponto em comum nos dois diagramas, onde esse ponto é composto por: 20% C/T, 14% FO e 66% FA (figura 7). Os géis escolhidos apresentam aspecto translúcido semelhante ao gel de HPG.

Após a determinação da composição dos géis a serem estudados, estes serão submetidas a ensaios reológicos, de perda de fluido e velocidade de sedimentação do propante no gel.

Figura 7: Determinação dos pontos a serem testados.

5.3 Reologia

Foram realizados ensaios de reologia em um reômetro Haake RS150, nas temperaturas de 26 ^{o}C a 86 ^{o}C, a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}. Este ensaio foi realizado durante 10 minutos em cada temperatura, para que fosse verificado e comparado o comportamento dos géis variando-se a temperatura.

O gel a base de tensoativo, denominado de GTL, apresentou viscosidade superior ao gel de HPG (4,2 kg/m^3) nas temperaturas de 26 a 66 ^{o}C (Figura 8). O gel GTC também apresentou viscosidade superior ao gel de HPG, igualando-se a esse na temperatura de interesse (66 ^{o}C). Portanto, os géis a base de tensoativo apresentaram maior resistência à temperatura em relação ao gel de HPG.

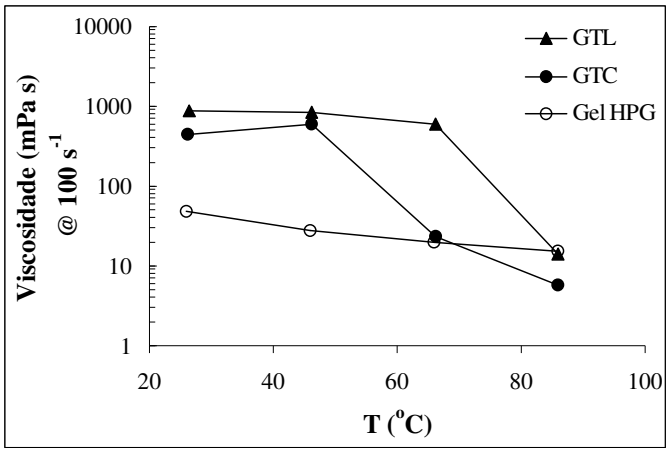


Figura 8: Viscosidade dos géis.

5.4 Ensaios de Filtração

Os ensaios de filtração foram feitos com o gel de HPG e com os géis a base de tensoativo obtidos dos diagramas 7 e 11 denominados de GTL e GTC, ambos com composição 20% C/T, 14% FO e 66% FA.

A figura 9 mostra o volume de filtrado em função da raiz quadrada do tempo para o gel de HPG, GTL e GTC, permitindo-se calcular através do coeficiente angular das retas os coeficientes de filtração.

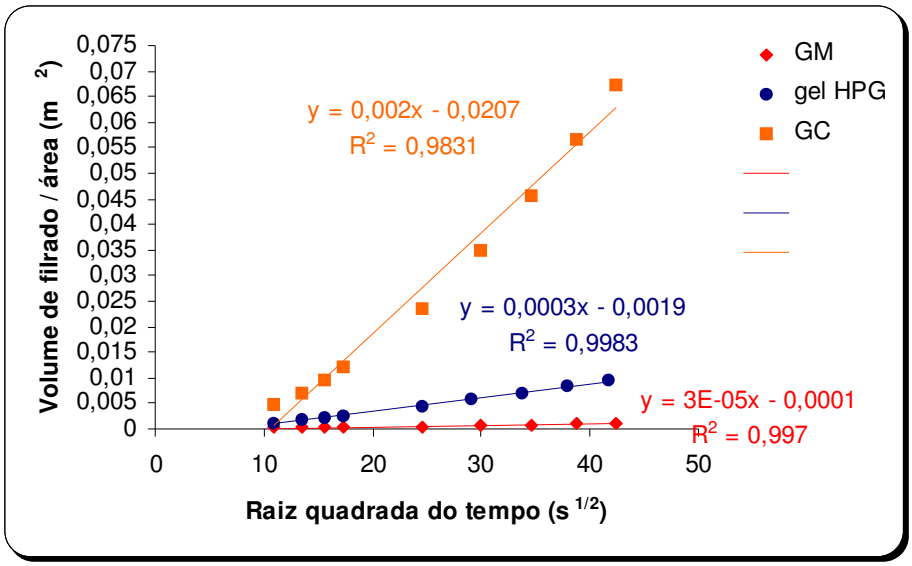


Figura 9: Volume de filtrado/área em função da raiz quadrada do tempo para os géis estudados.

Os resultados obtidos permitiram observar que o gel de HPG apresentou coeficiente de filtração (C_w) igual a 3.10^{-4} $m/s^{1/2}$; já os géis a base de tensoativos, GTC e GTL, apresentaram respectivamente coeficientes 2.10^{-3} $m/s^{1/2}$ e 3.10^{-5} $m/s^{1/2}$.

Os géis a base de tensoativo são isentos de resíduos insolúveis devido a não formação de reboco no papel de filtro ao contrário dos géis a base de polímeros. Para uma mesma percentagem de composição, o volume de filtrado do gel GTL, apresentou-se menor que o gel GTC. Este resultado determina que as interações entre as micelas formadoras do gel GTL é maior que a do gel GTC.

5.5 Velocidade de Sedimentação

Estudou-se a capacidade dos géis de manter em suspensão a cerâmica 16/20 mesh em função do tempo, determinando-se a v_S (velocidade de sedimentação) dos géis. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.

Tabela 2:Velocidade de sedimentação dos géis.

TIPO DO GEL	VS (cm/min)
Gel HPG	1.63
GTL	3.09
GTC	0.07

Observando-se os dados obtidos na tabela acima, verificamos que o gel de base tensoativo GTL apresenta uma velocidade de sedimentação mais rápida que o gel de base polimérica. No entanto, esta velocidade é compatível com a velocidade de géis a baixa concentração de polímero (Di Lullo, 2001). Já o gel GTC apresentou velocidade inferior ao gel de HPG, comprovando a sua capacidade de sustentação do propante.

6 Conclusão

A obtenção de géis a partir da construção de diagramas de fases pseudoternários, a partir de tensoativos sintetizados e comercial, mostrou ser de grande aplicabilidade na indústria do petróleo.

Analisando os resultados reológicos para os géis GTL, GTC e HPG, verificamos que o gel de base tensoativa apresentou viscosidade superior ao gel comercial HPG, em quase toda a faixa de temperatura de interesse. Este fato mostra que os géis de base tensoativa possuem uma maior estabilidade dentro da faixa de temperatura desejada, ou seja, as micelas presentes na estrutura desses géis são capazes de resistir ao cisalhamento e a temperatura.

Quanto ao ensaio de filtração, pode-se observar que o gel de HPG apresentou coeficiente de filtração (C_w) igual a 3.10^{-4} $m/s^{1/2}$; já os géis a base de tensoativos, GTC e GTL, apresentaram respectivamente coeficientes 2.10^{-3} $m/s^{1/2}$ e 3.10^{-5} $m/s^{1/2}$. A diferença entre os coeficientes de filtração dos géis de base tensoativa (GTL e GTC) evidenciam uma estrutura micelar distinta entre eles. Entretanto ambos são isentos de resíduos solúveis, ao contrário do gel de base polimérica.

Os ensaios de sedimentação do propante mostraram que o gel GTC possui uma baixa velocidade de sedimentação do propante, sendo este valor muito inferior ao gel polimérico. Quanto ao GTC, este apresentou uma velocidade maior que o gel de HPG, no entanto, a velocidade é compatível com a de géis a baixa concentração de polímero.

Os testes realizados mostraram que o os géis GTL e GTC apresentaram resultados distintos em todos os ensaios, apesar de possuírem uma mesma percentagem de composição, porém pertencerem a sistemas onde o tensoativo difere.

O tensoativo pertencente ao diagrama 11 (GTC) é do tipo saturado ao contrário do tensoativo do diagrama 7 (GTL) insaturado. Esses diferentes tipos de tensoativos irão formar estruturas diversas, ou seja, produzir agregados de tamanhos e formas diferentes, influenciando deste modo na viscosidade do gel.

7 Referências Bibliográficas

[1] DI LULLO, G.; AHMAD, A.; RAE, P.; ANAYA, L. Toward Zero Damage: New Fluid Points the Way. SPE 69453, p. 1-8, 2001.

[2] ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. Fracturing Fluid and Proppant Characterization. Reservoir Stimulation; Schlumberger Education Services: Texas, 2-3, 1989.

[3] GARCIA, José Eduardo de Lima. " Fraturamento Hidráulico". CEN-NOR, Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos no Nordeste. Petrobrás.Julho 1997

[4] GROTHE, V.P.: "Estudo da filtração de fluidos reticulados em simulações físicas de fraturamento hidráulico", dissertação de Mestrado, UNICAMP,São Paulo, 2000.

[5] OLIVEIRA, M.D. Estudo de novos sistemas microemulsionados utilizando óleos vegetais como fase óleo. Dissertação de mestrado, UFRN/PPGEQ, Natal, RN, Brasil. 1994.

[6] ROBB, I.D.: "Microemulsions", Plenum Press, New York, 1982.

[7] SAMUEL, M.M., et al.: "Polymer-free fluid for fracturing applications", SPE Drilling & Completion (1999) 14, No. 4, 240.

[8] SANT'ANNA. V.C. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido (gel) de fraturamento hidráulico biocompatível. UFRN/PPGEQ. 2000.

[9] SANTOS, L.C.L. 1997. Obtenção de microemulsões utilizando óleo de pinho. Relatório final de iniciação científica. UFRN. 1997.

[10] TORAL, M.T.: "Físico-química de superfície y sistemas dispersos", Bilbao: Urmo Espartero, 1973.

ANEXO II

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química

Relatório de Estágio Supervisionado
Unidade de Negócios Refinaria Landulpho Alves – UN-RLAM
Acompanhamento das Unidades de Destilação Atmosférica e à Vácuo – U-9 e U-32

Aluna: Luzia Sergina de França Neta

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (UFRN)

Supervisor: Bartolomeu Rebouças (OT/UN-RLAM/Petrobrás)

Natal, 10 de Janeiro de 2003

SUMÁRIO

1 Histórico 5
2 Objetivos 5
3 Introdução 6
4 Fundamentação Teórica..... 7
4.1 Volatilidade 8
4.2 Pressão de vapor 8
4.3 Ponto de bolha e ponto de orvalho 8
4.4 Pressão de vapor de uma mistura líquida 9
4.5 Princípio geral da destilação 9
4.6 Razão de equilíbrio 10
4.7 Volatilidade relativa 10
5 Tipos de Destilação..... 11
5.1 Destilação integral 12
5.2 Destilação diferencial 12
5.3 Destilação fracionada 13
6 Processos de Refino 14
6.1 Processos de separação 14
6.2 Processos de conversão 14
6.3 Processos de tratamento 15
6.4 Processos auxiliares 15
7 Processos de Destilação de Petróleo..... 16
7.1 Seção de Pré-aquecimento e dessalgação 17
7.2 Seção de Pré-flash 17
7.3 Seção Atmosférica 18
7.4 Seção de Vácuo 18
7.5 Produtos das unidades de destilação de petróleo 19
8.0 Unidades 9 e 32 19
9.0 Atividades Desenvolvidas 20
9.1 Especificação do RV 20
9.2 Trocadores da U-9 20
9.3 Previsão de água condensada no topo da torre atmosférica 21
9.3.1 Unidade 9 21

9.3.2 Unidade 32 21
10.0 Considerações Finais 22
11.0 Referências Bibliográficas 24

Resumo

Este relatório descreve as atividades desenvolvidas ao longo do estágio supervisionado de graduação, realizado no período de 30 de setembro a 30 de dezembro de 2002, na Unidade de Negócio Refinaria Landulpho Alves UN-RLAM, no Setor de Otimização e Análise de Processo. Unidade esta pioneira no setor industrial do petróleo no Brasil.

A Refinaria possui uma produção em larga escala de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, além de processar lubrificantes e parafinas, produtos estes de valores agregados muito maior que os combustíveis.

Atualmente a Refinaria processa cerca de 36.600 metros cúbicos diários de petróleo, que serve como carga para as unidades de destilação a atmosférica e a vácuo (U-9 e U-32) e para a unidade de asfalto (U-21), responsável por cerca de 6,9% da produção nacional de gasolina, 2,7% de QAV(Querosene de Aviação) ou QI (Querosene de Iluminação) , 26,9% de diesel, 37,7% de óleo combustível, 6,4% de GLP, 1,8% de lubrificantes e 0,7% de asfalto.

No período de realização do estágio, acompanhou-se o processo de destilação desta refinaria, adquirindo conhecimentos teóricos e práticos do processamento do petróleo. Foi possível observar que em virtude da complexidade da composição do petróleo, esta variável poderá influenciar diretamente nas frações e na qualidade final do produto. Em virtude disto, este petróleo deverá ser processado de forma conveniente, com o propósito de se obter a maior quantidade possível de produtos e da melhor qualidade possível. Para a melhoria desses processos foi necessário a utilização ferramentas computacionais, juntamente com a pesquisa direcionada para a área de produção, de modo a obter economia nos diversos ramos da refinaria.

1 Histórico

A Refinaria Landulpho Alves (RLAM) é a unidade pioneira na indústria de petróleo no Brasil, antecedendo mesmo a criação da Petrobrás. Sua construção foi iniciada em 1949, pela empresa norte-americana M.W.Kellog, cabendo a chefia do empreendimento ao engenheiro Pedro de Moura - um dos principais responsáveis pela base tecnológica que deu origem à Petrobrás.

Em 17 de setembro de 1950, a RLAM - então chamada Refinaria Nacional de Petróleo, porém mais conhecida como Refinaria de Mataripe - entrou em operação, processando diariamente 400 metros cúbicos (2.500 barris) de óleos provenientes dos campos do Recôncavo.

Ao final da década de 50, o desenvolvimento acelerado dos campos produtores do Recôncavo, aliado às adequadas características do petróleo baiano para a produção de lubrificantes e parafinas, levou mais uma vez à decisão de ampliar a capacidade de processamento da refinaria, que passou para 1.065 metros cúbicos de óleo (6.700 barris/dia). Além dos derivados que já produzia, a Rlam passou então a processar óleos lubrificantes e parafinas em termos pioneiros no Brasil.

Atualmente a Refinaria processa cerca de 36600 metros cúbicos diários de petróleo, que serve como carga para as unidades 9 e 32 (Unidades de destilação atmosférica e a vácuo) e Unidade 21 (Fábrica de Asfalto).

2 Objetivos

O estágio desenvolvido na Unidade de Negócio Refinaria Landulpho Alves- UN-RLAM, compreendido no período de 30 de setembro a 30 de dezembro de 2002 com uma carga horária de 360 horas, teve como objetivo a finalização das atividades curriculares da graduação do curso de Engenharia Química da UFRN.

Neste estágio, busca-se relacionar os conceitos obtidos em sala de aula durante a graduação com as atividades desenvolvidas em uma indústria

petrolífera, bem como o desenvolvimento de trabalhos que sirvam para aperfeiçoar os seus processos de destilação, utilizando-se de simuladores e banco de dados oferecidos pela empresa.

Para isto, pretende-se realizar um trabalho de acompanhamento do processo de destilação nas Unidades U-9 e U-32 (unidades de destilação atmosférica e a vácuo/ Figura 1 e 2).

.

3 Introdução

O petróleo no estado em que é extraído do solo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que tão somente como óleo combustível. Constituído por uma mistura de moléculas, compostas principalmente de carbono e hidrogênio (os hidrocarbonetos), além de algumas impurezas. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias primas, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes, com padrões pré-estabelecidos para determinados objetivos, que denominamos frações.

Além da complexidade de sua composição, não existem petróleos idênticos. Suas diferenças influenciam de forma decisiva tanto nos rendimentos quanto na qualidade das frações.

Dessa forma, o petróleo deve ser processado e transformado de forma conveniente, com o propósito de se obter a maior quantidade possível de produtos valiosos, da melhor qualidade possível, logicamente minimizando-se os produtos de menor valor comercial. Atingir este objetivo com o menor custo operacional é a diretriz básica da refinação.

Uma refinaria de petróleo ao ser planejada e construída pode se destinar a dois objetivos básicos:

- produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas;
- produção de lubrificantes básicos e parafinas.

O primeiro objetivo constitui a maioria dos casos, uma vez que a demanda por combustíveis é muito maior que a de outros produtos. Aqui é fundamental a produção em larga escala de frações destinadas à obtenção de GLP, gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, dentre outros.

O segundo grupo, de menor expressão, constitui-se num grupo minoritário onde o objetivo é a maximização de frações básicas de lubrificantes e parafinas. Estes produtos, de valores agregados muito maior que os combustíveis, cerca de duas a três vezes mais, conferem alta rentabilidade aos refinadores, embora os investimentos sejam também de muito maior porte.

4 Fundamentação Teórica

A destilação é um processo de separação dos componentes de uma mistura de líquidos miscíveis, baseado na diferença dos pontos de ebulição dos seus componentes individuais. Este processo de destilação é usado quase que na totalidade de uma refinaria, onde o petróleo bruto dá origem aos seus derivados.

Para que se possa entender o processo de destilação é necessário abordar certos conceitos fundamentais como: volatilidade, pressão de vapor, ponto de bolha, orvalho, entre outros.

***4.1- Volatilidade*:** é a capacidade de uma substância de passar para o estado de vapor. Diz-se que uma substância é mais volátil que outra, quando ela possui uma maior tendência de passar para o estado de vapor em relação a esta outra, ou seja, esta substância possui uma maior pressão de vapor.

4.2- Pressão de vapor: com base na teoria cinética, as moléculas da superfície livre de um líquido possuem a tendência de passar para o estado de vapor, devido ao desequilíbrio de forças que atuam sobre estas moléculas, comparadas com as moléculas que estão no interior da massa líquida.

Devido ao desequilíbrio mencionado, ocorre a passagem lenta das moléculas da superfície do líquido para a fase vapor, ou seja, ocorre a evaporação. As moléculas dos vapores chocam-se com as paredes do vaso, exercendo assim uma pressão idêntica à pressão exercida por qualquer gás. Esta pressão é denominada de pressão de vapor do líquido.

O aumento da energia cinética ocasionada pelo aumento da temperatura fará com que um maior número de moléculas passe do estado líquido para o vapor, ou seja, quanto maior a temperatura maior será a pressão de vapor do líquido.

A pressão máxima de vapor de um líquido só dependerá de sua natureza e de sua temperatura, independendo da massa de líquido presente, do volume ocupado pelo vapor e pela presença de outros vapores e gases.

4.3- Ponto de bolha e ponto de orvalho: ao se elevar gradativamente a temperatura, a pressão constante, de uma mistura de composição determinada, a ebulição inicia numa dada temperatura que é conhecida como ponto de bolha, ou seja, nesta temperatura se forma a primeira bolha na massa líquida. Analogamente, ao realizar um processo de resfriamento a pressão constante em um dado vapor de composição determinada, a temperatura em que se condensa a primeira gota de um líquido é conhecida com ponto de orvalho.

4.4- Pressão de vapor de uma mistura líquida: quando duas ou mais substâncias estão misturadas formando uma mistura líquida, a pressão de vapor da mistura não só depende da mistura mas também da composição da mistura.

Quando uma mistura líquida é considerada uma mistura ideal, pode-se calcular a contribuição de cada componente na pressão de vapor da mistura, através da Lei de Raoult.

$$p_A = p_A^* . x_A$$

Onde:

p_A= pressão parcial de vapor do componente A na mistura líquida;

p^*_A= pressão de vapor do componente A puro na temperatura do sistema;

x_A= fração molar do componente A no líquido.

4.5- Princípio geral da destilação: para o estudo da destilação será necessário ter-se conhecimento do equilíbrio líquido-vapor, ou seja, das composições das fases líquido e vapor em equilíbrio. Para se determinar à composição de um determinado componente na fase vapor, pode-se utilizar a Lei de Dalton, onde se pode calcular a pressão parcial de cada componente.

Onde:

p_A= pressão parcial de vapor do componente A na fase vapor;

p= pressão total do sistema;

y_A= fração molar do componente A na fase vapor.

Combinando-se a Lei de Raoult e a Lei de Dalton para um dado componente:

Esta expressão só terá sentido quando houver em equilíbrio um líquido e um vapor. Com esta expressão pode-se concluir que a composição de equilíbrio de um componente no vapor é diretamente proporcional à sua composição no líquido e também à sua pressão de vapor, porém é inversamente proporcional à pressão total do sistema.

A diferença nas composições do líquido e do vapor para uma mistura de multicomponentes em equilíbrio é o princípio no qual se baseia a destilação.

4.6- Razão de equilíbrio: ao se alcançar o equilíbrio, o número de moléculas que passam da fase líquida para a fase vapor será igualada ao número de moléculas que passam da fase vapor para a fase líquida. A diferença é que o vapor fica mais concentrado no componente mais volátil e o líquido no componente menos volátil. Para quantificar esta tendência, a razão ou constante de equilíbrio é utilizada.

A razão de equilíbrio está relacionada com a razão entre as frações molares de um componente nas fases vapor e líquida:

Onde:
y= fração molar na fase vapor;
x= fração molar na fase líquida.

4.7- Volatilidade relativa: defini-se a volatilidade relativa como sendo a relação entre as constantes de equilíbrio dos componentes A e B. Esta relação expressa quanto um componente é mais volátil que outro.

Se considerarmos válida a Lei de Raoult e a Lei de Dalton para uma mistura binária podemos escrever as seguintes equações para os dois componentes A e B.

Logo:

De acordo com a expressão acima, a volatilidade relativa de uma mistura binária ideal é igual à relação entre as pressões de vapor dos componentes puros na temperatura considerada. Esta volatilidade relativa irá demonstrar a facilidade ou dificuldade de separação dos componentes durante a destilação. Quando igual à unidade, é impossível a separação por um a destilação simples, pois indicam que os componentes possuem a mesma volatilidade. Por outro lado, quanto maior for a volatilidade relativa mais fácil se consegue a separação da mistura.

A volatilidade relativa varia com a temperatura e pressão de operação, pois a razão de equilíbrio varia com estas variáveis. No entanto, a temperatura de equilíbrio é diretamente proporcional à pressão. Neste caso, a pressão de operação quem determinará a maior ou menor volatilidade relativa, ou seja, a maior ou menor facilidade de separação. Para cada dois componentes, a volatilidade relativa é mais alta a pressões mais baixas.

5 Tipos de Destilação

Atualmente, os processos de destilação de petróleo são classificados em três tipos:

- destilação integral
- destilação diferencial
- destilação fracionada

5.1- Destilação integral: destilação em uma única etapa ou estágio, em que a mistura líquida é separada em dois produtos, um líquido e outro vapor que estão em equilíbrio termodinâmico. Esta destilação também é conhecida como destilação de equilíbrio ou “flash”.

Nesta destilação, uma parte do líquido é vaporizada sob condições tais que todo o vapor produzido fica durante a vaporização em contato íntimo com o

líquido residual, resultando então em um equilíbrio entre o líquido e o vapor produzidos.

A destilação integral pode ser adiabática ou não (Figura 3). Um exemplo de destilação integral adiabática é a vaporização parcial de um líquido por abaixamento da pressão total, sendo conhecido como vaporização por expansão brusca (VEB), em que uma mistura líquida após passar por uma válvula de controle, gera uma mistura líquida + vapor em equilíbrio a uma outra temperatura menor que a inicial.

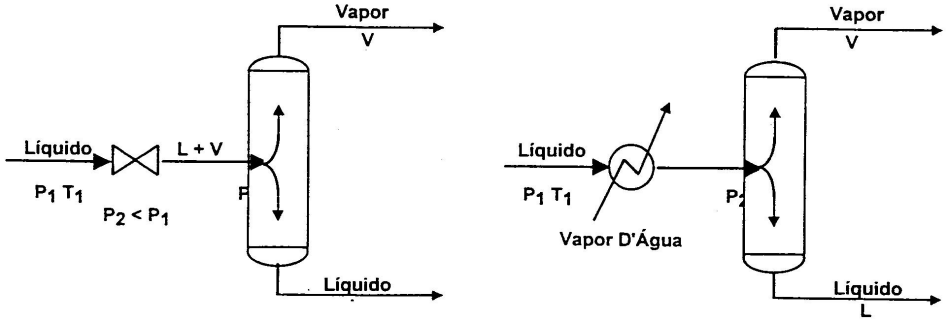


Figura 3: Tipos de Flash

5.2- Destilação diferencial: tipo de destilação intermitente, ocorre em um destilador onde uma mistura a ser destilada será vaporizada até o ponto desejado. A temperatura do líquido no destilador sobe continuamente durante a destilação, pois o líquido vai se enriquecendo com o componente mais pesado. O destilado (vapor condensado) pode por isso, ser coletado em porções separadas chamadas de cortes para produzir uma série de produtos destilados com várias purezas. A destilação ASTM é um exemplo de destilação diferencial realizada em laboratório para controle de qualidade dos produtos de petróleo.

5.3- Destilação fracionada: operação de separação de componentes por intermédio de vaporizações e condensações sucessivas que, devido às diferentes volatilidades das substâncias, torna-se possível à obtenção de dois produtos, um com teor elevado dos componentes mais voláteis e outro nos menos voláteis.

A destilação fracionada (Figura 4) é uma evolução da destilação integral, pois em síntese, é uma destilação integral com múltiplos estágios. Sendo necessária para produzir um ou mais produtos com maior grau de pureza. Na maioria dos casos, um grau de pureza adequado não pode ser alcançado pela destilação em um único estágio .

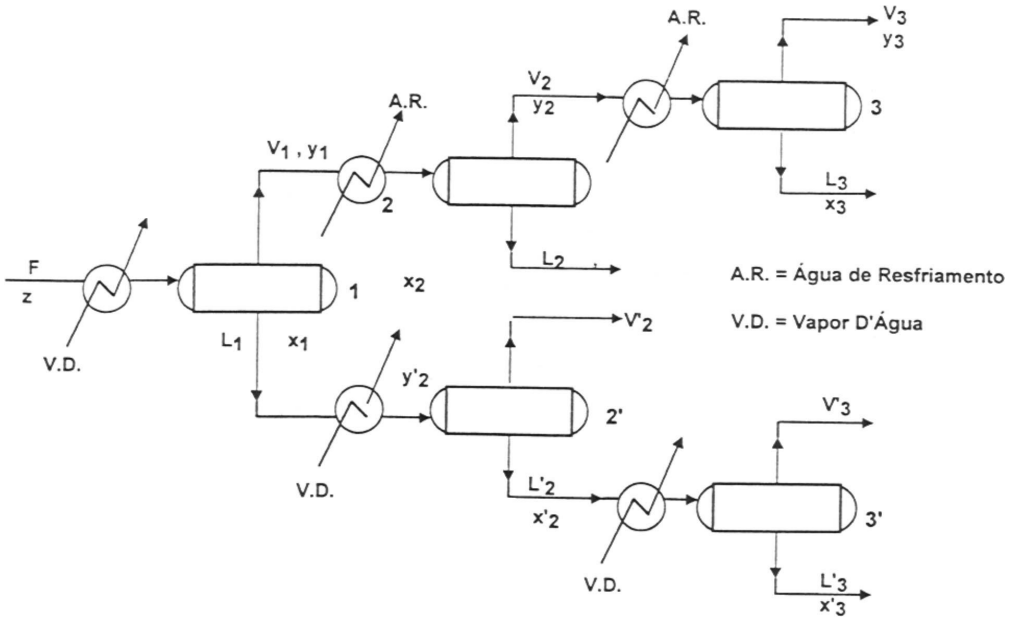


Figura 4: Destilação multi-estágio

6 Processos de Refino

Os processos de refino podem ser definidos em três classes em função do seu objetivo.

6.1-Processos de separação: são sempre de natureza física e tem por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes.

Uma importante característica nos processos de separação é que , a menos de eventuais perdas ou contaminações, os produtos que saem destes

processos, se misturados reconstituem a carga original, uma vez que a natureza das moléculas não é alterada.

Como exemplo deste grupo de processos podemos citar a destilação, em suas várias formas: a desasfaltação a propano, a desaromatização a furfural e a desparafinação/desoleificação a solvente, entre outros.

6.2-Processos de conversão: diferente dos processos de separação, são sempre de natureza química e visam transformar uma fração em outra(s), ou alterar profundamente a constituição molecular de uma dada fração, sem, no entanto, transforma-la em outra. Isto pode ser conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular.

As reações específicas de cada processo são conseguidas por ação conjugada de temperatura e pressão sobre os cortes, sendo bastante freqüente também a presença de um agente reacional, que denominamos catalisador. Conforme a presença ou ausência desse agente podemos classificar estes processos como catalíticos ou não catalíticos.

É importante ressaltar que, devido às profundas alterações químicas processadas, os produtos que saem desses processos, se misturados, não reconstituem em hipótese alguma a carga original.

Os processos de conversão normalmente são de elevada rentabilidade, principalmente quando transformam frações de baixo valor comercial (gasóleos, resíduos) em outras de maiores valores (GLP, naftas, querosene e diesel).

Como exemplo destes processos pode-se citar o craqueamento, o hidrocraqueamento, a alcoilação, a reformação e a isomerização, todos estes catalíticos. Dentre os não catalíticos podemos citar o craqueamento térmico, a viscorredução, o coqueamento retardado ou fluido.

6.3-Processos de tratamento: também conhecido como processos de acabamento, são de natureza química, porém seus objetivos não são de provocar profundas modificações nas frações, como os vistos anteriormente, e sim causar a melhoria de qualidade de cortes semi-acabados, eliminando ou reduzindo impurezas presentes em suas constituições.

Este tipo de tratamento é utilizado em frações leves (gases, GLP e naftas), não requerendo condições operacionais severas nem de grandes investimentos para suas implantações. Este subgrupo é conhecido como processos convencionais de tratamento, incluindo-se nele o tratamento cáustico simples e o regenerativo (MEROX), o tratamento com etanol-aminas (MEA/DEA), e o tratamento bender.

Ao se utilizar este tratamento em frações médias (querosene, diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes, resíduos), os processos acima mencionados mostram-se ineficazes obrigando a lançar mão de outros de maior eficiência, porém como operam em condições bem mais severas, são também de maiores custos operacionais e de maiores investimentos.

O agente responsável pela remoção de impurezas é o hidrogênio, atuando na presença de um catalisador. Este subgrupo é conhecido como processos de hidrotratamento ou de hidroacabamento, causando uma acentuada melhoria na qualidade dos produtos tratados.

6.4-Processos auxiliares: são aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos processos de separação, conversão e tratamento ou tratar rejeitos desses mesmos processos. Inclui-se neste grupo a geração de hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento); a recuperação de enxofre (produção desse elemento a partir da queima do gás ácido rico em H_2S) e as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes e tocha), que embora não sejam de fato unidades de processo, são imprescindíveis a ele.

7 Processo de Destilação do Petróleo

Para que se tenha o seu potencial energético efetivamente aproveitado, o petróleo, deverá ser desdobrado em cortes de faixas de ebulição característica classificada como frações. Para que esse atinja este objetivo, o cru é submetido ao processo de destilação.

A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença de pontos de ebulição entre compostos existentes numa mistura líquida, variando-se as condições de aquecimento de um petróleo é possível vaporizar-se compostos leves, intermediários e pesados, que ao se condensarem, poderão ser separados.

Um outro fator importante no processo de destilação, além da temperatura de aquecimento do óleo, é a pressão a que ele está submetido. Sabe-se que o ponto de ebulição de um determinado líquido é função da pressão que sobre ele está exercendo o ambiente, ou seja quanto menor a pressão exercida menor será a temperatura de ebulição do líquido. A conjugação desses dois parâmetros –temperatura e pressão- permite que o petróleo seja separado em frações.

De um modo geral todas as unidades de destilação de petróleo possuem os seguintes equipamentos: torres de fracionamento, torres retificadoras, fornos, permutadores de calor, tambores de acúmulo e refluxo, bombas, tubulações e instrumentos de medição (Figura 5).

Figura 5: Unidade de Destilação

Uma unidade de destilação de petróleo pode possuir as seguintes seções:

7.1-Seção de pré-aquecimento e dessalgação: o processo de destilação tem início com o bombeamento contínuo de petróleo frio através de vários trocadores de calor, onde o óleo é progressivamente aquecido ao mesmo tempo em que resfria os produtos acabados que deixam a unidade. O conjunto de permutadores de calor dessa seção é conhecido como bateria de pré-aquecimento.

Antes de o petróleo ser enviado à seção de fracionamento, deverá passar pela dessalgadora, para a remoção de sais, água e suspensões de partículas sólidas, permitindo uma maior flexibilidade operacional em relação aos tipos de petróleos processados. Esses contaminantes causam sérios danos à unidade de destilação, se não forem removidos do cru, limitando o tempo de campanha, e provocando operação ineficiente da unidade. Os principais efeitos resultantes da presença desses contaminantes no petróleo são: corrosão, entupimentos, baixa eficiência de troca térmica, etc.

O petróleo dessalgado flui pelo topo da dessalgadora, e continua seu fluxo dentro da unidade, enquanto que a salmoura formada (água, sais e sedimentos) é contínua e automaticamente descartada do vaso de dessalgação.

O controle do nível da interface petróleo/salmoura deverá ser rigoroso, pois caso haja o arraste de água na corrente de petróleo, sua súbita vaporização, que ocorrerá nas torres poderá provocar variações de pressão, podendo danificar as bandejas de fracionamento.

Após dessalinizado, o petróleo passa por uma segunda bateria de pré-aquecimento, onde a sua temperatura é elevada ao máximo valor possível conseguida por troca térmica com as correntes quentes que deixam o processo.

7.2-Seção de pré-flash: quando há necessidade de se projetar unidades de grandes capacidades de carga, ou de ampliar a carga de uma unidade de destilação já existente, utiliza-se uma torre de pré-fracionamento. Esta torre

retira do petróleo os cortes mais leves (GLP e nafta leve), permitindo desta forma ampliar a carga total da unidade ou dimensionar os fornos e o sistema de destilação atmosférica de menor tamanho.

O petróleo pré-vaporizado que deixa a torre de pré-flash é encaminhado aos fornos e daí à torre atmosférica onde é retirado a nafta pesada, querosene e o diesel, tendo como produto de fundo o resíduo atmosférico.

7.3-Seção atmosférica: o petróleo após deixar o último trocador da bateria de pré-aquecimento é introduzida em fornos tubulares, onde recebe energia térmica produzida pela queima de óleo e/ou gás combustível.

Para que se consiga vaporizar todos os produtos que serão retirados na torre de destilação atmosférica, a carga deverá ser aquecida até o valor estipulado, porém não deve ser ultrapassada uma temperatura limite (360ºC), a partir da qual têm início as decomposições das frações pesadas presentes no óleo bruto. O craqueamento térmico é uma ocorrência altamente indesejável em unidades de destilação, porque provoca a deposição de coque nos tubos dos fornos e nas regiões inferiores das torres.

A carga é introduzida na torre numa região conhecida como zona de vaporização ou zona de flash, onde ocorre a separação do petróleo em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas que sobem em direção ao topo, e outra que desce em direção ao fundo. Em determinados pontos da coluna os produtos são retirados da torre, segundo as temperaturas limites de destilação das frações desejadas. Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, são levados para os condensadores de topo e o líquido depois de resfriado, é recolhido em um tambor de acúmulo.

7.4-Seção de vácuo: o resíduo atmosférico, subproduto da destilação atmosférica do petróleo, é um corte de alto peso molecular, contudo, acham-se nele contidas frações de elevado potencial econômico, tais como os gasóleos, que não podem ser separados por meio da destilação usual.

A temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Logo, ao diminuir a pressão, os pontos de ebulição das frações também cairão, ou seja, elas serão vaporizadas a uma temperatura menor que a necessária à sua vaporização quando se trabalha à pressão atmosférica. Assim, trabalhando-se

a pressões sub-atmosféricas, é possível retirar-se do cru reduzido os gasóleos por meio de destilação a vácuo.

A destilação a vácuo é empregada usualmente em dois casos: produção de óleos lubrificantes ou produção de gasóleos para a carga da unidade de craqueamento catalítico.

7.5- Produtos das unidades de destilação do petróleo: os produtos oriundos da destilação do petróleo são obtidos mediante diferenças de temperaturas (cortes), onde encontramos os seguintes produtos: GLP, naftas, querosene, gasóleos, resíduos (ver quadro abaixo).

FRAÇÃO	FAIXA DE DESTILAÇÃO (ºC)
GLP	-44 a 0
Nafta leve atmosférica	32 a 90
Nafta pesada atmosférica	90 a 190
Querosene	100 a 270
Gasóleo leve atmosférico	270 a 320
Gasóleo pesado atmosférico	320 a 390
Gasóleo leve de vácuo	390 a 440
Gasóleo pesado de vácuo	440 a 600
Resíduo de Vácuo	> 600

8 Unidades 9 e 32

As U-9 e U-32 são unidades de destilação atmosférica e a vácuo. A unidade 32 difere da 9 por possuir em seu processo uma torre de pré-flash, característica de unidades possuidoras de carga elevada.

A unidade U-9 foi projetada inicialmente para processar 8000 m^3/dia de petróleo, após a REVAMP, atingiu a meta de 9000 m^3/dia. Esta carga

processada é dividida em duas campanhas que duram cerca de 24 dias para o petróleo baiano, responsável pela campanha de lubrificante. Já para o petróleo RGN, o seu processamento dura 6 dias, sendo responsável pela campanha de combustíveis.

Na unidade 32 são processados 27000 m^3/dia de petróleo, divididos também em duas campanhas: RV-CRAQ, onde há produção de gasóleos e o RV (Resíduo de Vácuo) servirá como carga para U-FCC (Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado) e RFCC (Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado Residual); a outra campanha denominada de RV-OC produz gasóleos para FCC/RFCC e o RV servirá como óleo combustível.

9 Atividades Desenvolvidas

No período de 30 de setembro a 27 de dezembro de 2002, foram desenvolvidas diversas atividades junto às unidades U-9 e U-32. Neste intervalo, as atividades compreenderam visitas a área de produção e ao Centro Integrado de Controle - CIC, buscando-se conhecer os processos de refino destas unidades. Algumas das atividades desenvolvidas serão listadas a seguir.

9.1- Especificação do RV: buscou-se especificar o RV da unidade 09, como carga para a unidade de lubrificante (U-18). Para isto foi realizado um acompanhamento das temperaturas da zona de flash, panela de GOR (Gasóleo Residual), retirada de GOR, panela de GOP (Gasóleo Pesado), retirada de GOP, panela de RIV, retirada de RIV, vapor para a linha de transferência, vapor para a base da torre de vácuo, temperatura de saída do forno B-902, pressão no topo da torre e da zona de flash. Todos esses valores de temperatura, pressão e vazão foram acompanhados em um certo intervalo de tempo, em que o RV apresentava uma viscosidade entre 95 e 115 cSt, característico de óleo lubrificante.

9.2- Trocadores da U-9: utilizando-se os TAGs disponibilizados pelo PI (Informação de Produção), buscou-se acompanhar a eficácia dos trocadores de

calor da unidade de destilação U-9, colocando os TAGs na entrada e na saída das correntes por trocador e torres de destilação. Com este acompanhamento, buscou-se avaliar a eficiência de troca térmica em cada trocador, bem como acompanhar a validação de cada resposta emitida pelos controles desta unidade.

9.3- Previsão de água condensada no topo da torre atmosférica: as torres de destilação atmosférica geralmente utilizam vapor d'água para o abaixamento da pressão parcial dos hidrocarbonetos, porém ao baixar a temperatura do topo da torre atmosférica, este vapor d'água poderá se condensar nos pratos e acarretar o processo da corrosão.

Em função disto, buscou-se determinar a partir do abaixamento da temperatura de topo da torre atmosférica a porcentagem de água condensada no primeiro prato. Para isto, uma simulação foi realizada utilizando o software HYSYS, variando as condições de operação no topo da torre, as variáveis manipuladas foram: pressão, temperatura e vazão de nafta. Este teste foi realizado tanto para a unidade 9 quanto para a 32.

9.3.1-Unidade 9: para a simulação na unidade 9, variou-se a temperatura de topo de 120 a 100ºC, a pressão de 0,5 a 1 kg/cm^2 e a vazão de nafta de 900 a 1100 m^3/dia. Verificou-se que a quantidade de água condensada no topo da torre varia entre 0,22 a 0,42% da corrente de vapor que deixa o topo da torre atmosférica, esta variação se deve às condições de operação no topo da torre, ou seja, a variação de pressão, temperatura e vazão de nafta no topo.

9.3.2- Unidade 32: Na simulação na unidade 32, variou-se a temperatura de topo de 115 à 100ºC, a pressão de 0,01 a 0,04 kg/cm^2 e a vazão de nafta de 1225 a 1275 m^3/dia. Os valores da percentagem de água encontram-se entre 0,66 a 74% da corrente de vapor que deixa o topo da torre atmosférica. Esta variação se deve a condições de operação no topo da torre.

Os resultados obtidos nesta simulação apresentaram curvas, que foram modeladas e as estimativas da porcentagem de vapor d'água condensado no

primeiro prato da torre atmosférica poderá ser acompanhada pelo PI, através do TAG (FR32163) relativo a vazão de nafta pesada que deixa o topo da torre.

10 Considerações Finais

O estágio desenvolvido na UN-RLAM, contribuiu para a finalização das atividades de graduação com um melhor conhecimento do funcionamento de uma área industrial, sua estrutura e organização.

A fundamentação teórica adquirida na industria auxiliou para a compreensão do processo de destilação tanto atmosférica quanto a vácuo, bem como para o desenvolvimento dos trabalhos realizados nestas unidades. Todos os trabalhos desenvolvidos foram realizados mediante o acompanhamento do processo de destilação nas Unidades U-9 e U-32 (unidades de destilação atmosférica e a vácuo).

Para a especificação do resíduo de vácuo – RV, utilizou-se o banco de dados SIO, banco de dados que apresenta o petróleo processado em determinado tempo e o SAB, banco de dados que apresenta o resultados das análises dos óleos e derivados, em conjunto com o sistema PI, que representa o SDCD (Sistema Digital de Controle Distribuído), apresentando valores das variáveis que serão processadas. Com todos estes dados foi possível obter valores médios de operação da torre de destilação a vácuo para a especificação deste produto.

Utilizando-se o PI como fonte de obtenção de dados como temperatura e vazão, foi possível reproduzir em uma planilha o processo de destilação desde a entrada da carga até o seu produto final. Diante dos valores de temperatura obtidos através do PI e dos valores de projeto de cada equipamento, pode-se avaliar a eficiência do funcionamento de cada trocador desta unidade, bem como verificar a veracidade de cada resposta emitida pelo PI.

Problemas de corrosão são freqüentemente encontrados em refinarias, para isto utilizou-se o software HYSYS como ferramenta para determinação da quantidade de água condensada no topo da torre de destilação atmosférica. Utilizando-se algumas variáveis como temperatura, pressão e vazão de retirada de nafta, foi possível obter curvas indicadoras da porcentagem de água condensada no topo da torre. Esta quantidade de água poderá ser estimada mediante a injeção de vapor d'água na torre, já que esta corrente possui um controlador e está diretamente ligada a sala de controle.

Outro fator importante, refere-se ao fato da refinaria manter um contato íntimo com o CENPES, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobrás, responsável pelo desenvolvimento de novas pesquisas para a otimização de seu processo.

Com a finalização do estágio, viu-se que é de fundamental importância manter em paralelo o conhecimento teórico junto com o processamento industrial, seguido de pesquisa que visem a otimização deste processo, trazendo economias de energia e lucratividade e qualidade de seus derivados.

11 Referências Bibliográficas

[1] ABADIE, Elie. *Processos de Refinação*. Petrobrás SEREC/CEN-SUD.

[2] ABADIE, Elie. *Petróleo e seus Derivados*. Petrobrás SEREC/CEN-SUD.

[3] BRASIL, Nilo Índio do. *Destilação de Petróleo*. Petrobrás SEREC/CEN-SUD. 3ª Revisão. Março 2000

[4] BRASIL, Nilo Índio do. *Processos Tecnológicos*. Petrobrás SEREC/CEN-SUD.

Manual de Operação da Unidade de Destilação Atmosférica e a Vácuo da UN-RLAM

ANEXO III

HISTÓRICO ESCOLAR

UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte
PROGRAD - Pró-Reitoria de Graduação
DAE - Departamento de Administração Escolar
Sistema de Registro e Controle Acadêmico

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

SUPERINTENDÊNCIA DE INFORMÁTICA

Histórico Escolar

Matrícula: **199826068**
Nome: **LUZIA SERGINA DE FRANCA NETA**
Curso: **ENGENHARIA QUIMICA - NATAL - FORMACAO - - M/T/N**
Curriculo: **03** Status: **C** IRA: **7.7133**
Reconhecimento do Curso: **DECRETO Nº 82.170**
Data do Decreto: **24/08/1978**
D.O.U.: **25/08/1978**

Ano Semestre Inicial: **19981** Prazo para conclusão: **20062**
Forma de Ingresso: **VESTIBULAR** Perfil Inicial: **0**

Semestre Atual: **10**
Trancamentos de Curso: **Nenhum**
Prorrogações: **0** semestres

Ano Semestre Saida: **20022** Participou do ENC:
Tipo Saída: **CONCLUIDO** Data da Colação de Grau: **03/02/2003**

Aluno Graduando

Disciplinas e Créditos:

Ano/Sem	Disciplina		CH	Tu	Status	Freq.	Nota	Resultado
19981	DCA0302	LABORATORIO DE UTILIZACAO DE MICROCOMPUTADORES	30	06	CONCLUIDO	96.67	9.5	A
19981	DEQ0301	INTRODUCAO A ENGENHARIA QUIMICA	45	02	CONCLUIDO	100.0	9.3	A
19981	DIM0320	ALGORITMO E PROGRAMACAO DE COMPUTADORES	60	02	CONCLUIDO	96.67	7.3	A
19981	FIS0311	MECANICA CLASSICA	90	06	CONCLUIDO	100.0	7.3	A
19981	MAT0311	MATEMATICA PARA ENGENHARIA I	90	01	CONCLUIDO	95.56	8.6	A
19981	QUI0310	QUIMICA GERAL	60	01	CONCLUIDO	98.33	9.2	A
19981	QUI0312	QUIMICA EXPERIMENTAL	45	05	CONCLUIDO	100.0	8.5	A
19982	CIV0302	MECANICA TECNICA	60	02	CONCLUIDO	100.0	7.4	A
19982	DIM0321	LINGUAGENS DE PROGRAMACAO	60	04	CONCLUIDO	100.0	7.2	A
19982	FIS0312	ELETRICIDADE E MAGNETISMO	60	02	CONCLUIDO	90.0	7.8	A
19982	FIS0315	FISICA EXPERIMENTAL I	45	01	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
19982	MAT0312	MATEMATICA PARA ENGENHARIA II	90	04	CONCLUIDO	100.0	6.6	A
19982	QUI0320	ESTRUTURA ATOMICA E LIGACAO QUIMICA	60	02	CONCLUIDO	100.0	7.2	A
19991	ARQ0030	EXPRESSAO GRAFICA	60	02	CONCLUIDO	96.67	10.0	A
19991	DEQ0307	TERMODINAMICA FUNDAMENTAL	60	01	CONCLUIDO	96.67	5.9	A
19991	FIS0313	ONDAS E FISICA MODERNA	60	04	CONCLUIDO	76.67	5.2	A
19991	MAT0313	ALGEBRA LINEAR APLICADA	90	04	CONCLUIDO	97.78	6.3	A
19991	MAT0314	MATEMATICA PARA ENGENHARIA III	90	02	CONCLUIDO	100.0	6.6	A
19991	QUI0350	QUIMICA ANALITICA I	60	01	CONCLUIDO	96.67	7.7	A
19992	DCA0304	METODOS COMPUTACIONAIS EM ENGENHARIA	60	02	TRANCADO			
19992	DEQ0302	FENOMENOS DE TRANSPORTE I	60	01	CONCLUIDO	93.33	7.0	A
19992	DEQ0317	PRINCIPIOS DOS PROCESSOS QUIMICOS	60	01	CONCLUIDO	93.33	8.1	A
19992	ECO0311	ECONOMIA PARA ENGENHARIA	60	04	CONCLUIDO	96.67	7.0	A
19992	QUI0321	QUIMICA INORGANICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.7	A
19992	QUI0330	FUNDAMENTOS DE FISICO-QUIMICA	90	01	CONCLUIDO	88.89	7.6	A
19992	QUI0351	QUIMICA ANALITICA II	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.6	A
20001	DEQ0303	FENOMENOS DE TRANSPORTE II	60	01	CONCLUIDO	96.67	8.0	A
20001	DEQ0308	TERMODINAMICA DO EQUILIBRIO	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.8	A
20001	DEQ0310	TERMODINAMICA EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	86.67	8.7	A

20001		FIS0316	FISICA EXPERIMENTAL II	45	01	CONCLUIDO	100.0	7.2	A
20001		QUI0331	CINETICA QUIMICA	90	01	CONCLUIDO	100.0	6.6	A
20001		QUI0332	FISICO-QUIMICA EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	5.5	A
20001		QUI0340	ORGANICA I	60	01	CONCLUIDO	91.67	7.2	A
20001		QUI0341	ORGANICA EXPERIMENTAL I	30	01	CONCLUIDO	93.33	6.9	A
20002		DCA0304	METODOS COMPUTACIONAIS EM ENGENHARIA	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.1	A
20002		DEQ0304	FENOMENOS DE TRANSPORTE III	60	01	CONCLUIDO	96.67	5.7	A
20002		DEQ0309	TERMODINAMICA DE PROCESSOS	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.3	A
20002		DEQ0311	OPERACOES UNITARIAS I	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.8	A
20002		DEQ0322	PLANEJAMENTO E PROJETO DE INDUSTRIAS QUIMICAS	60	01	CONCLUIDO	96.67	7.5	A
20002		QUI0323	QUIMICA DOS ELEMENTOS	30	01	CONCLUIDO	100.0	7.7	A
20002		QUI0342	ORGANICA II	60	01	CONCLUIDO	93.33	7.2	A
20002		QUI0343	ORGANICA EXPERIMENTAL II	30	01	CONCLUIDO	93.33	7.3	A
20004		DPT0208	GESTAO DE MATERIAIS	45	01	CONCLUIDO	100.0	7.1	A
20011		CIV0306	RESISTENCIA DOS MATERIAIS I	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.0	A
20011		DEQ0305	FENOMENOS DE TRANSPORTE EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.5	A
20011		DEQ0312	OPERACOES UNITARIAS II	60	01	CONCLUIDO	83.33	7.0	A
20011		DEQ0315	CALCULO DE REATORES I	60	01	CONCLUIDO	96.67	7.6	A
20011		DEQ0318	MODELAGEM E SIMULACAO DE PROCESSOS QUIMICOS	60	01	CONCLUIDO	90.0	8.1	A
20011		DEQ0326	ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE	60	01	CONCLUIDO	100.0	6.7	A
20011		DEQ0327	MICROBIOLOGIA E ENZIMOLOGIA INDUSTRIAL	60	01	CONCLUIDO	90.0	6.2	A
20011		DPT0209	PLANEJAMENTO E CONTROLE DA PRODUCAO	45	01	CONCLUIDO	86.67	9.2	A
20011		QUI0322	QUIMICA INORGANICA EXPERIMENTAL	30	01	CONCLUIDO	100.0	7.6	A
20012		DEQ0313	OPERACOES UNITARIAS III	60	01	CONCLUIDO	100.0	9.7	A
20012		DEQ0314	OPERACOES UNITARIAS - EXPERIMENTAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.7	A
20012		DEQ0316	CALCULO DE REATORES II	60	01	CONCLUIDO	93.33	7.2	A
20012		DEQ0319	INSTRUMENTACAO E CONTROLE DE PROCESSOS	60	01	CONCLUIDO	98.33	8.1	A
20012		DEQ0324	CIENCIA DOS MATERIAIS	60	01	CONCLUIDO	90.0	8.6	A
20012		DEQ0328	ENGENHARIA BIOQUIMICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	7.8	A
20012	*	DEQ0370	REFINO DE PETROLEO E PETROQUIMICA	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.5	A
20012	*	DEQ0376	INTRODUCAO A ENGENHARIA DE PETROLEO	60	01	CONCLUIDO	90.0	7.3	A
20012	*	DEQ0377	SISTEMAS DE COMBUSTAO A GAS NATURAL	60	01	CONCLUIDO	100.0	8.4	A
20012		QUI0344	POLIMEROS	45	01	CONCLUIDO	100.0	7.0	A
20021		CIV0348	LEGISLACAO E SEGURANCA DO TRABALHO	60	-	APROVADO	0.0	9.0	A
20021	*	DEQ0372	ENGENHARIA DE PROCESSOS	60	01	CONCLUIDO	86.67	9.8	A
20021	*	DEQ0375	SEMINARIOS DE PETROLEO E GAS NATURAL	60	01	CONCLUIDO	96.67	7.2	A
20021	*	DEQ0423	TRABALHO FINAL DE CURSO	60	01	CONCLUIDO	90.0	8.3	A
20021	*	DEQ0483	PROCESSOS DAS INDUSTRIAS QUIMICAS	60	-	APROVADO	0.0	8.0	A
20021		ELE0390	ELETROTECNICA BASICA	60	03	CONCLUIDO	83.33	8.6	A
20021		EST0313	ESTATISTICA APLICADA A ENGENHARIA QUIMICA	75	01	CONCLUIDO	78.67	9.7	A
20022		DEQ0330	ESTAGIO SUPERVISIONADO	360	05	CONCLUIDO	100.0	10.0	A

Legenda:
* Discip. Equivalente/Complementar # Disciplina Extra-Curricular @ Atividade Obrigatória § Atividade Complementar

Exigências para integralização curricular:

	Obrigatórias			Complementares	Total	
	Disciplina		Atividade	Disciplina/Atividade		
	CR	CH	CH	CH	CR	CH
Exigido	254	4050	0	300	254	4350
Integralizados	254	4050	0	360	254	4410
Pendentes	0	0	0	0	0	0

Atividades (disciplinas e atividades) obrigatórias pendentes: 0

Disciplina	Ch

Observações:

ANEXO IV

PUBLICAÇÕES

INFLUÊNCIA DO COTENSOATIVO NA OBTENÇÃO DE REGIÕES DE GEL EM DIAGRAMAS DE FASE, PARA FORMULAÇÃO DE GÉIS DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO

Atualmente, as companhias petrolíferas têm investido significativamente no aumento da produtividade de seus reservatórios. Um dos processos utilizados é o fraturamento hidráulico que ocorre através da injeção do fluido de fraturamento,juntamente com um agente de sustentação, originando fraturas na rocha reservatório, formando assim caminhos preferenciais, os quais facilitam o fluxo dos fluidos do reservatório para o poço.

Este trabalho tem como objetivo obter e testar novos tensoativos para a formulação de um fluido de fraturamento com baixo teor de resíduos insolúveis (< 2%), utilizando matérias-primas regionais que levem a um fluido biodegradável, de viscosidade semelhante aos existentes no mercado e com baixo custo.

Para a formulação deste fluido de fraturamento, utilizou-se uma mistura composta por tensoativo, cotensoativo, uma fase aquosa e outra oleosa, onde se variou o cotensoativo para analisar a sua influência diante da formação de regiões de gel em diagramas de fase. Diante desta mistura, construiu-se diagramas de fases para a determinação de géis, baseados na classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

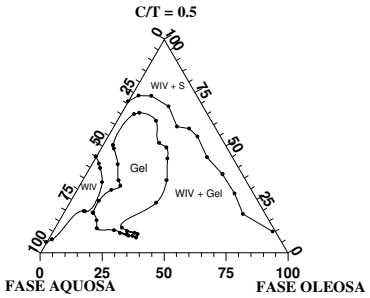
Os géis obtidos desta mistura serão caracterizados, e suas propriedades físico-químicas e reológicas serão comparadas a outros fluidos (géis) de fraturamento existentes no mercado.

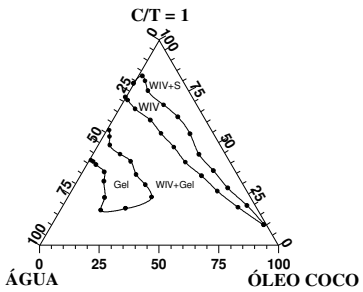
INFLUÊNCIA DA RAZÃO C/T NA OBTENÇÃO DE REGIÕES DE GEL EM DIAGRAMAS DE FASE, PARA FORMULAÇÃO DE GÉIS DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO

*Vanessa Cristina Santanna (PG)[1], *Tereza Neuma de Castro Dantas (PQ)[2], Afonso Avelino Dantas Neto (PQ)[1], Luzia Sergina de França Neta (IC)[1], Heraldo da Silva Albuquerque (IC)[2]*

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química[1]
Programa de Recursos Humanos da ANP em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural – PRH14[1]
Departamento de Química[2]
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal (RN), Brasil.
tereza@linus.quimica.ufrn.br

Atualmente, as companhias petrolíferas têm investido significativamente no desenvolvimento de novas técnicas para aumentar a produtividade de seus reservatórios. Uma das técnicas utilizadas é o fraturamento hidráulico, que consiste na injeção do fluido de fraturamento com alto diferencial de pressão para promover fraturas na rocha reservatório, originando dessa forma, caminhos preferenciais, os quais facilitam o fluxo dos fluidos do reservatório para o poço. O fluido de fraturamento é injetado no poço juntamente com os agentes de sustentação (areia, bauxita ou cerâmica) para evitar que as fraturas originadas sejam fechadas. O teor de resíduos insolúveis deixados na fratura pelo fluido de fraturamento tem sido, nos últimos anos, objeto de estudo, uma vez que esses resíduos causam dano (redução da permeabilidade) no pacote de agente de sustentação ou nas próprias faces da fratura. Portanto, este trabalho tem como objetivo obter géis de fraturamento a base de tensoativo, a partir de sistemas microemulsionados, a fim de minimizar ou eliminar o dano à fratura. As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas, monofásicas e opticamente isotrópicas, formadas a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, geralmente imiscíveis, na presença de tensoativos. Os géis foram obtidos de regiões de gel em diagramas de fases, baseados na classificação de Winsor para sistemas microemulsionados, variando-se a razão cotensoativo/tensoativo (C/T) de 0,5 a 2. Os diagramas obtidos estão apresentados nas figuras 1, 2 e 3 a seguir:





Pode-se concluir que as regiões de géis são fortemente influenciadas pela razão C/T, ou seja, estas regiões diminuem com o aumento da razão C/T. Os géis obtidos serão caracterizados através de análises reológicas; ensaios de perda de fluido através da filtração estática; determinação da velocidade de sedimentação do propante no gel, visando seu emprego no fraturamento hidráulico.

OBTENÇÃO DE NOVAS REGIÕES DE GEL EM DIAGRAMAS DE FASE PARA A FORMULAÇÃO DE FLUIDOS DE FRATURAMENTO

Tereza Neuma de Castro Dantas (PQ)[2], Afonso Avelino Dantas Neto (PQ)[1], Vanessa Cristina Santanna (PG)[1], Luzia Sergina de França Neta (IC)[1], Heraldo da Silva Albuquerque (IC)[2]

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal (RN)
Laboratório de Tecnologia de Tensoativos
Departamento de Engenharia Química[1], Departamento de Química[2]
tereza@quimica.ufrn.br

O fraturamento hidráulico é um método utilizado pelas companhias petrolíferas, visando aumentar a produtividade de seus reservatórios, mediante a utilização de um fluido viscoso capaz de promover fraturas na rocha reservatório. Neste trabalho, buscou-se desenvolver novas formulações para fluidos de fraturamento hidráulico a base de tensoativos, a partir de sistemas microemulsionados utilizando-se diagramas de fase pseudoternários, para a determinação das regiões de gel.

O tensoativo foi obtido a partir da saponificação de um determinado óleo vegetal e os diagramas pseudoternários foram obtidos a temperatura ambiente, onde se manteve constante a fase aquosa, o cotensoativo e o tensoativo, variando-se a fase oleosa e a razão C/T (cotensoativo/tensoativo).

Os sistemas estudados apresentaram regiões de gel apenas nos diagramas de razão C/T igual a 0,5 e 1. Este fato pode ser explicado devido ao aumento da razão C/T, onde a diminuição da quantidade do tensoativo resulta em um ponto onde não há mais formação desta região. A variação da fase oleosa implicou em regiões de gel tanto rico na fase oleoso quanto na fase aquosa.

Portanto, a obtenção das regiões de gel a partir da variação da razão C/T e da fase oleosa, resultou em regiões distintas mediante o aumento da razão C/T, fato este que pode ser explicado devido ao aumento da concentração do cotensoativo, molécula menor que o tensoativo, que é capaz de reduzir as interações existentes entre as microgotículas das microemulsões formadoras do gel.

ANP/CNPq

10

INFLUÊNCIA DA CADEIA DO COTENSOATIVO NAS REGIÕES DE GEL EM DIAGRAMAS DE FASE

Tereza Neuma de Castro Dantas (PQ)[2], Afonso Avelino Dantas Neto (PQ)[1], Vanessa Cristina Santanna (PG)[1], Luzia Sergina de França Neta (IC)[1], Heraldo da Silva Albuquerque (IC)[2]

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970, Natal (RN)
Laboratório de Tecnologia de Tensoativos
Departamento de Engenharia Química[1], Departamento de Química[2]
tereza@quimica.ufrn.br

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidas, monofásicas e opticamente isotrópicas, formadas a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, geralmente imiscíveis, na presença de tensoativo. As microemulsões podem existir em equilíbrio tanto com a fase aquosa quanto com uma fase orgânica, originando sistemas multifásicos. Diante destas características, buscou-se desenvolver novas formulações de géis a base de tensoativo, a partir de sistemas microemulsionados, para serem utilizados na indústria do petróleo.

As regiões de gel foram obtidas de diagramas pseudoternários baseados na classificação de Winsor para sistemas microemulsionados, mantendo-se constante a razão C/T (cotensoativo/tensoativo), a fase aquosa e a fase oleosa, variando-se o cotensoativo. O tensoativo foi obtido a partir da saponificação de um óleo vegetal. Os cotensoativos utilizados foram os álcoois butanol e octanol em uma razão C/T igual a 0,5.

O diagrama obtido com o cotensoativo de menor cadeia apresentou região de gel menor quando comparada à região de gel do diagrama com cotensoativo de maior cadeia. Portanto, pode-se concluir que o aumento da cadeia do cotensoativo favorece assim uma maior formação de micelas diretas na fase aquosa, dando uma maior estabilidade à região de gel obtida para o sistema estudado.

ANP/CNPq

10

Trabalho enviado para avaliação

2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás

APLICAÇÃO DE DIAGRAMA DE FASES PARA OBTENÇÃO DE UM NOVO GEL DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO

Tereza N. de Castro Dantas, Vanessa C. Santana, Afonso A. Dantas Neto, Luzia S. de França Neta e Heraldo S. Albuquerque

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, 59072-970, Natal (RN), e-mail: tereza@eq.ufrn.br

Resumo

Através de um diagrama de fases pseudoternário foi delimitada uma região de gel com o objetivo de se obter um novo gel de fraturamento hidráulico a base de tensoativo. O tensoativo utilizado foi sintetizado a partir de óleo vegetal, produzido na região. Propriedades inerentes aos géis de fraturamento, tais como: viscosidade, volume de filtrado e velocidade de sedimentação foram analisadas. Os resultados obtidos com o gel a base de tensoativo foram comparados ao gel de HPG (hidroxipropilguar). Os ensaios reológicos foram realizados a 100 s^{-1} variando-se a temperatura de 26 a 86 ^{o}C, onde o gel a base de tensoativo mostrou ótimos resultados. O coeficiente de filtração foi determinado por filtração estática e o novo gel apresentou coeficiente menor em relação ao gel de HPG. A velocidade de sedimentação também foi determinada e o gel a base de tensoativo mostrou bom suporte estático para o propante. Pode-se concluir que o gel obtido apresenta características compatíveis com o gel de HPG, sem o inconveniente de deixar resíduos insolúveis no poço.

Palavras-Chave: fraturamento hidráulico, gel a base de tensoativo, viscosidade, coeficiente de filtração, velocidade de sedimentação.

Abstract

Through pseudoternary phases diagram was defined a gel area with the objective of obtaining a new surfactant-based fracturing gel. The surfactant used was synthesized from regional vegetable oil. Fracturing gel properties, like: viscosity, leakoff coefficient and proppant-settling rate were analyzed. The obtained results with the surfactant-based gel had its properties compared with an HPG-based gel (hydroxypropylguar). Rheological tests was accomplished at 100 s^{-1} being varied the temperature from 26 to 86 ^{o}C, where the surfactant-based gel showed great results. The leakoff coefficient was determined by static filtration and the new gel presented smaller coefficient in relation to the HPG gel. The proppant-setting rate was also determined in the gel and, the surfactant-based gel showed good static proppant support. One can conclude that obtained gel presents compatible characteristics when compared with the HPG gel, without the inconvenience of leaving insoluble residues in the well.

Keywords: hydraulic fracturing, surfactant-based gel, viscosity, leakoff coefficient, setting rate.

1. Introdução

O fraturamento hidráulico é uma técnica que visa aumentar a produtividade dos poços. Esta técnica de estimulação ocorre através da aplicação de um elevado diferencial de pressão, transmitido pelo gel de fraturamento, e aplicado contra a rocha reservatório, até a sua ruptura (Economides e Nolte, 1989). A fratura, que é iniciada no poço, se propaga através da formação pelo bombeio de um certo volume de gel, a uma pressão superior à tensão que tende a fechar a mesma. Para evitar que essa fratura feche totalmente, após cessar o diferencial de pressão aplicado, é bombeado o propante (areia, bauxita ou cerâmica) junto com o gel de fraturamento. Desta maneira, se cria um caminho preferencial, poroso, o qual facilita o fluxo dos fluidos do reservatório para o poço.

Os géis de fraturamento existentes atualmente são à base de polímero e esses géis deixam resíduos insolúveis que causam a redução na permeabilidade da formação. Portanto, este trabalho visou desenvolver um novo gel de fraturamento (sem resíduos) a partir da aplicação de diagramas de fases. Para a construção deste diagrama utilizou-se um tensoativo sintetizado de matéria–prima regional. O diagrama de fases obtido apresentou uma região de gel bem definida, da qual foi escolhido um ponto para se determinar à composição do gel.

2. Metodologia

2.1.Obtenção do diagrama de fases

O sistema utilizado para a obtenção da região de gel foi composto por quatro constituintes (tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase orgânica), onde a relação C/T (cotensoativo/tensoativo) foi mantida constante para que a representação pudesse ser feita em um triângulo eqüilátero (Robb, 1981). Para a obtenção do diagrama de fases, inicialmente fixou-se dois vértices do triângulo eqüilátero (normalmente os vértices C/T e fase orgânica) e titulou-se com a fase aquosa ou oleosa, varrendo toda a extensão do diagrama até a formação ou desaparecimento da região de gel, de acordo com o desenho esquemático da figura 1.

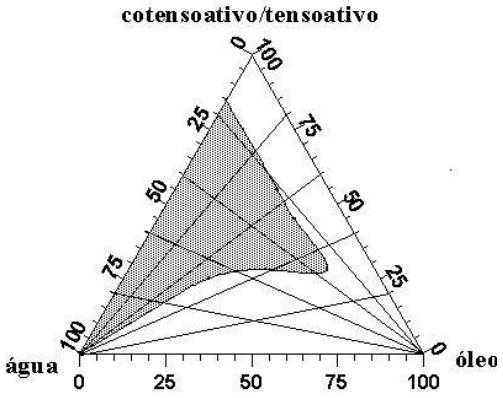


Figura 1 - Diagrama pseudoternário mostrando, esquematicamente, a delimitação de uma região de gel.

2.2. Obtenção do gel

Através da construção do diagrama de fases foi identificada e delimitada a região de gel. O diagrama foi obtido utilizando-se um sistema pseudoternário composto por água, fase orgânica e razão cotensoativo/tensoativo constante, sendo que o tensoativo utilizado foi sintetizado de matéria–prima regional. A partir da escolha de um ponto dentro da região de gel, foi determinada a composição necessária para a preparação do gel. O gel obtido é composto por: 23.3% de tensoativo, 11.7% de cotensoativo, 14% de fase orgânica e 51% de fase aquosa.

2.3. Estudo reológico do gel

Foram realizados ensaios de reologia em um reômetro Haake RS150, nas temperaturas de 26 ^{o}C a 86 ^{o}C, a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1}. Este ensaio foi realizado durante 10 minutos em cada temperatura, para que fosse verificado e comparado o comportamento dos géis variando-se a temperatura.

A temperatura de interesse, neste trabalho, é de 66 ^{o}C visto que esta é a temperatura média encontrada nos poços em terra da Bacia Potiguar.

2.4. Ensaio de perda de fluido

O ensaio de perda de fluido visa quantificar o volume de gel que poderá ser perdido para a formação durante um fraturamento hidráulico. Este ensaio foi realizado através de ensaios de filtração estática em célula HPHT (High Pressure High Temperature). No ensaio de filtração foi aplicada uma pressão de 500 psi com nitrogênio, a temperatura de 66 ^{o}C. Com o auxílio de erlenmeyers, de massa conhecida, foram feitas leituras de massa acumulada de filtrado em função do tempo a partir do acionamento do cronômetro quando a pressão foi aplicada. O volume de filtrado foi calculado através da determinação da densidade do filtrado. A duração do ensaio foi de aproximadamente 45 minutos. Foram construídos gráficos de volume de filtrado por unidade de área em função da raiz quadrada do tempo. O coeficiente de filtração é representado pelo coeficiente angular da reta (Grothe et al.,2000), de acordo com a Equação 1.

$$V_L = V_{SP} + A \cdot C_W \cdot \sqrt{t} \quad \textbf{(1)}$$

onde: V_L é o volume de filtrado em m^3, V_{SP} é o volume inicial de filtrado em m^3, A é a área filtrante em m^2, C_w é o coeficiente de filtração em $m/s^{1/2}$ e t é o tempo em s.

2.5. Velocidade de sedimentação

O ensaio de velocidade de sedimentação visa verificar a capacidade do gel de manter em suspensão o propante, ou seja, a capacidade de conduzir o propante até a fratura sem que haja a sedimentação do mesmo.

Com o auxílio de uma proveta graduada foi determinada a velocidade de sedimentação (v_S) do propante no gel, através da adição de cerâmica 16/20 mesh (como propante) na concentração de 0.3 g/cm^3. A sedimentação do propante no gel foi observada.

3. Resultados e discussões

3.1. Obtenção do diagrama de fases

Foi obtido um diagrama de fases com o objetivo de se determinar e delimitar a região de gel. De acordo com a Figura 2, observa-se uma área de gel bem delimitada e localizada na região rica em água. Logo, obtém-se um gel com maior porcentagem em água, tornando o sistema viável economicamente.

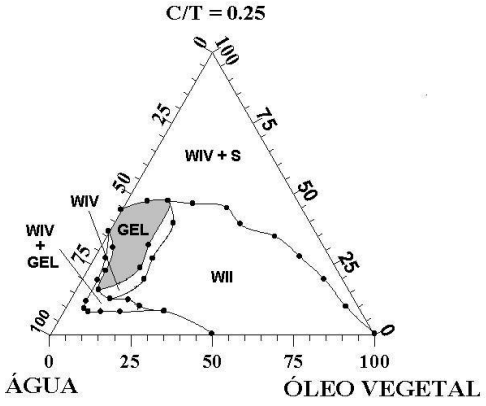


Figura 2 – Diagrama de fases de Winsor indicando a região de gel.

3.2. Ensaios reológicos

O gel a base de tensoativo, denominado de GT, apresentou viscosidade superior ao gel de HPG (4,2 kg/m^3) nas temperaturas de 26 a 66 ^{o}C (Figura 3). Portanto, o gel a base de tensoativo, apresentou maior resistência à temperatura em relação ao gel de HPG.

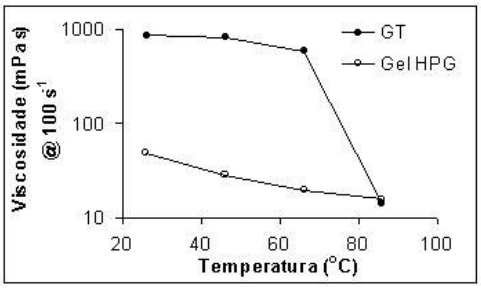


Figura 3 – Reologia dos géis.

3.3. Ensaios de perda de fluido

Sabendo-se que o coeficiente de filtração (C_w) é representado pelo coeficiente angular da reta, e que este é obtido de curvas experimentais de volume acumulado de filtrado em função da raiz quadrada do tempo, foram realizados ensaios com o gel de HPG e com o gel a base de tensoativo para que os resultados pudessem ser comparados. Os resultados obtidos permitiram observar que o gel de HPG apresenta C_w igual a $3 \cdot 10^{-4}$ m/s$^{1/2}$, enquanto o gel a base de tensoativo apresentou C_w igual a $3 \cdot 10^{-5}$ m/s$^{1/2}$ (Figura 4). Portanto, o gel a base de tensoativo apresentou o menor coeficiente de filtração, ou seja, uma menor perda de volume de gel para a formação durante um fraturamento hidráulico.

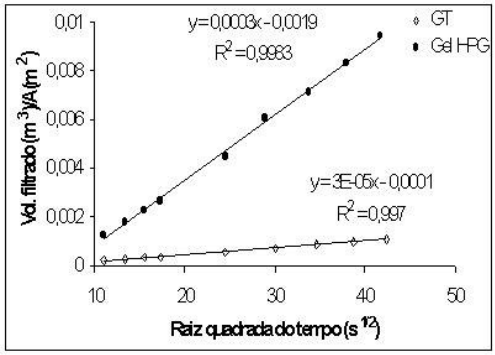


Figura 4 - Resultado da perda de fluido obtido na célula HPHT para os géis.

3.4. Velocidade de sedimentação

Estudou-se a capacidade dos géis de manter em suspensão a cerâmica 16/20 mesh em função do tempo, determinando-se a v_S (velocidade de sedimentação) dos géis. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Velocidade de sedimentação dos géis.

Tipo de gel	v_S (cm/min)
Gel HPG	1.63
GT	3.09

De acordo com a Tabela 1, observa-se que o gel a base de tensoativo apresentou velocidade de sedimentação mais rápida do que o gel de HPG. No entanto, esta velocidade é compatível com a velocidade de géis a baixa concentração de polímero (Di Lullo, 2001).

4. Conclusão

Os resultados obtidos permitiram observar que o gel a base de tensoativo apresentou viscosidade superior ao gel de HPG em quase toda faixa de temperatura estudada, mostrando com isso a estabilidade do gel com o aumento da temperatura. O gel a base de tensoativo também apresentou coeficiente de filtração (C_W) inferior ao gel de HPG, ou seja, o GT perde menos fluido para a formação do que o gel de

HPG na concentração estudada. Quanto à velocidade de sedimentação, o gel a base de tensoativo apresentou velocidade maior que o gel de HPG, no entanto, a velocidade é compatível com a de géis a baixa concentração de polímero.

5. Agradecimentos

A ANP (Agência Nacional de Petróleo).

6. Referências

DI LULLO, G.; AHMAD, A.; RAE, P.; ANAYA, L. Toward Zero Damage: New Fluid Points the Way. *SPE 69453*, p. 1-8, 2001.

ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. *Fracturing Fluid and Proppant Characterization. Reservoir Stimulation*; Schlumberger Education Services: Texas, 2-3, 1989.

GROTHE, V.P.; RIBEIRO, P.R.; SOUZA, J.L.A.O.; FERNANDES, P.D. Hydraulic Fracturing Phisical Simulation: An Analysis of Crosslinked Fluids Leakoff, *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, Oct 16-19, 2000; Brazilian Petroleum Institute: Brazil, 2000; IBP02900.

ROBB, I.D. *Dynamics of Microemulsions. Microemulsions*; Plenum Press: New York, 153-158, 1981.