

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento de Aditivos com Potencial de Atuação como Redutores de Perda por Arraste no Escoamento de Petróleo

AUTORES:

Tatiana Pitchon Sampaio¹, Victor Brito Melo², Jorge de Almeida Rodrigues Jr³ e Regina Sandra Veiga Nascimento³.

INSTITUIÇÃO:

1. Depto. de Engenharia, UFF; 2. Escola de Química, UFRJ; 3. Instituto de Química, UFRJ.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento de Aditivos com Potencial de Atuação como Redutores de Perda por Arraste no Escoamento de Petróleo

Abstract

The profile of Brazilian sedimentary basins show that most of the petroleum fields are located on the sea and demand the implantation of an efficient flow system for the produced hydrocarbon. When the flow occurs inside pipelines and under turbulent regime, part of the energy required to move the fluid is spent in the maintenance of turbulence and this loss of energy is characterized as “drag loss”. Because of this fact, there is a limit for the velocity of the oil flow and also the necessity of an excessive expenditure of energy to maintain the flow. The additives used to minimize the drag loss are generally polymers that work in the continuous phase of the inverted water in oil emulsions that are formed during the process. These additives present a critical problem caused by the degradation that occurs after some cycles of use. Both polymer degradation and its potential ability to contain turbulence are a consequence of its high molar mass. Therefore, there is the necessity to develop new additives with the ability of reducing efficiently the drag loss without suffering degradation, and this could be achieved by additives that can form an auto-regenerative associated system. This work has the objective of introducing a new concept of drag loss reduction through the use of an associated system that does not degrade itself with the turbulence. This way, a series of additives was evaluated in inverted emulsions of water in n-paraffin, varying additives type, water concentration and number and size of water droplets at 25°C. These tests were performed in a Rheometer Haake RheoStress 1 using a double gap sensor and varying the shear rate from 1000 to 3900s⁻¹, where turbulence begins. Comparing the results obtained with all additives studied and also with the ones obtained with blank tests it was observed that the majority of systems suffered a reduction in the value for the nominal viscosity. The results have shown that the additives studied in this work have a great potential of reducing the drag loss during oil flow, without suffering mechanical degradation, what turns them advantageous from overall employed polymers.

Introdução

O efeito conhecido como perda de carga por arraste é um fator indesejado no transporte de fluidos, principalmente quando o regime de escoamento é turbulento. Isso se dá, em virtude do alto gasto em bombeamento requerido para se manter o fluxo do escoamento constante, além das limitações de vazão. A fim de minimizar este efeito, utilizam-se aditivos capazes de atuar como agentes redutores de perda de carga por arraste. Estes possibilitam a diminuição da perda de energia causada pela formação dos vórtices de Taylor, provenientes do escoamento turbulento, ampliando o limite de vazão e reduzindo as potências requeridas para o bombeio.

Atualmente, os principais aditivos utilizados em transporte de óleo são compostos poliméricos que atuam na fase contínua da emulsão de água em óleo formada durante o processo de produção. Entretanto, estes possuem como desvantagem a quebra de suas cadeias ao longo de poucos ciclos de utilização. Como esse processo de degradação que os polímeros sofrem, e sua capacidade de atuação como agente redutor de perda de carga por arraste está associado à sua elevada massa molar, sugere-se, então, que se avalie o potencial de aditivos que formem sistemas associativos alongados, de comprimento da mesma magnitude que os polímeros, mas que sejam capazes de se regenerar mesmo em fluxo turbulento.

Estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa no Instituto de Química da UFRJ abordam o uso de aditivos alternativos que são agentes redutores de perda por arraste, com a vantagem de não sofrerem

degradação mecânica, pois são formados por sistemas associativos auto-regenerativos. Esta alternativa compreende o uso de estruturas associativas, formadas por emulsificantes e aditivos selecionados capazes de absorver a energia formada pelos vórtices de Taylor, em sistemas de escoamento turbulento, liberando-a posteriormente na forma de energia cinética.

A atuação dos aditivos redutores de perda de carga por arraste pode ser testada de várias formas, sendo as mais comuns através da utilização de um equipamento que simule o escoamento em dutos, ou através de análises reológicas.

O uso de análises reológicas para estes testes permite a visualização da redução de perda por arraste pela comparação de ensaios com sistemas aditivados e ensaios com solvente puro. O seu funcionamento se dá através da aplicação de torque de maneira a promover a deformação por cisalhamento da amostra. Na metodologia, o torque necessário para deformar o fluido contendo o aditivo é menor que o correspondente torque aplicado ao solvente puro, em condições de turbulência.

Neste sistema, as amostras permanecem entre duas superfícies interconectadas e coaxiais com simetria cilíndrica, onde um tubo coaxial é posicionado entre as paredes interna e externa do copo medidor. Após a análise reológica da amostra, a redução de perda de carga por arraste pode ser obtida qualitativamente comparando-se os gráficos obtidos de viscosidade nominal (mPa.s) versus taxa de cisalhamento (s^{-1}) dos sistemas com e sem aditivo.

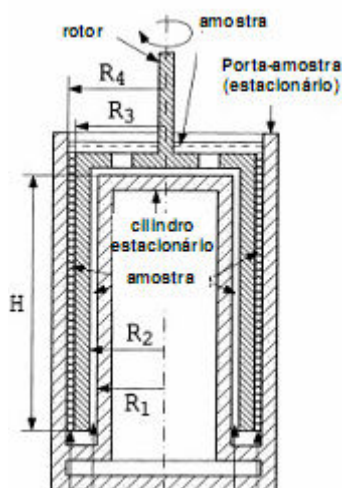


Figura 1: Ilustração esquemática do sistema *double gap* com simetria axial. Adaptado de Nakken, 2001.

Metodologia

Materiais: *n*-parafina, emulsificante, co-emulsificante, água deionizada, cloreto de sódio, aditivo A, aditivo B e aditivo C.

Modo de Preparo: Foram preparadas emulsões de água em óleo nas concentrações de 80 e 90% (v/v) de óleo. Inicialmente foi coletada a quantidade desejada de *n*-parafina para o preparo da emulsão de concentração desejada. Em seguida, foi adicionada à *n*-parafina uma mistura de emulsificante e coemulsificante equivalente a 10% (m/m) da quantidade de água necessária para o sistema escolhido, onde o emulsificante era 84% (m/m) daquela mistura. O sistema já homogeneizado foi deixado em agitação durante 15 min. a 1000rpm. Posteriormente, preparou-se uma solução de NaCl a 10%(m/m) em água deionizada, que foi posteriormente adicionada ao sistema. A emulsão sem aditivo foi deixada sob agitação durante 1h a 800rpm e posteriormente analisada. Por fim, os aditivos foram adicionados,

separadamente, a 27,90g de emulsão a diversas concentrações, que variaram de 0,0036 a 1,0638% (m/m). Previamente à análise, as emulsões foram deixadas sob agitação a uma taxa de 800rpm, durante uma hora.

Análises Reológicas: Os experimentos de reologia foram realizados em Reômetro Haake RheoStress 1 (Thermo Electron Corporation) usando copo de medição DG43 (série 1) e rotor DG43 DIN 5344 Titan, equipado com um sistema de controle de temperatura da Haake. Os testes foram realizados a uma taxa de cisalhamento controlada, numa faixa de 1000 até 3900s⁻¹, com prévia agitação, no próprio reômetro, à uma taxa de cisalhamento de 1000s⁻¹ durante 5min.

Resultados e Discussão

1) Emulsão na concentração de 80% (v/v) de óleo

Conforme observado na Figura 2, analisando a atuação de cada aditivo individualmente, observamos que o melhor resultado foi obtido com o aditivo C. Isso se dá, pois, entre todos, o aditivo C foi o único, dentro das condições especificadas, que não apresentou indício da formação de turbulência. O mesmo não foi observado para as emulsões sem e com aditivos A e B.

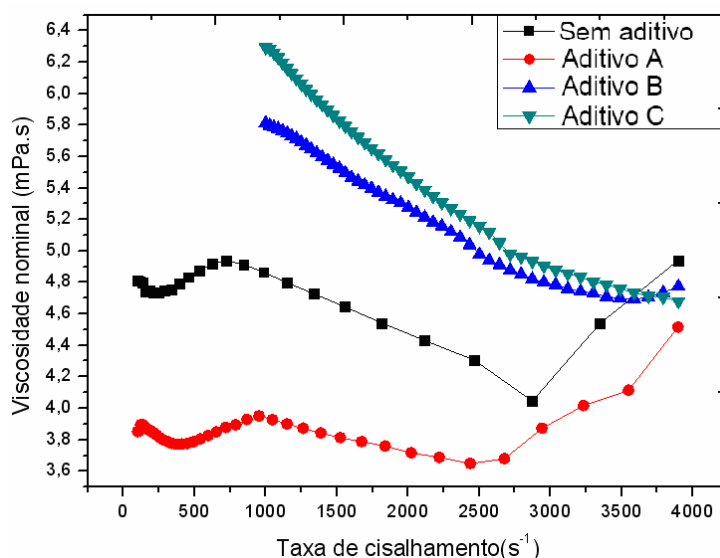


Figura 2: Dependência da Viscosidade nominal (mPa.s) com a Taxa de cisalhamento (s⁻¹) para emulsão 80% (v/v) de óleo sem aditivo e com 0,54%(m/m) de cada um dos aditivos estudados.

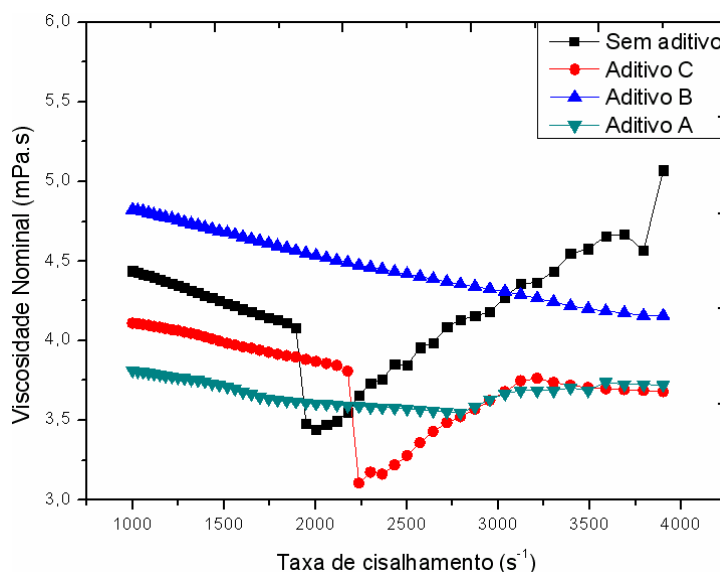
No caso do aditivo B, obteve-se um bom resultado, visto que o início da turbulência só ocorreu a taxas de cisalhamento superiores a 3500 s⁻¹. Já o aditivo A levou a um início da formação de turbulência a taxas ligeiramente menores do sistema sem aditivo, por possuir menor viscosidade nominal. Entretanto, este foi capaz de reter parte da turbulência gerada no meio impedindo que a sua viscosidade nominal ultrapassasse a da emulsão sem aditivo.

Foi possível observar também que apenas a emulsão sem aditivo e a com o aditivo A se encontravam em faixa de viscosidade adequada para se estudar a dependência da viscosidade nominal com a taxa de cisalhamento, sendo necessário que a concentração de água no sistema fosse reduzida ainda mais. Isso se dá em virtude da necessidade de se possuir uma faixa suficientemente representativa para a qual todos os sistemas apresentem turbulência, à qual será comparada.

Enfatiza-se que o fato de não ter sido possível gerar turbulência significativa no sistema com aditivos B e C, não significa que estes sejam capazes de contê-la completamente, mas sim que os mesmos possuem uma capacidade de contenção da turbulência mais efetiva, comparando com os outros sistemas de composição semelhante. Dessa forma, faz-se necessária a aplicação de tensões maiores ou a redução da viscosidade dos sistemas por diminuição da concentração de água dos mesmos.

2) Emulsão na concentração de 90% (v/v) de óleo

Com emulsões de 90% (v/v) de óleo, foram testados os aditivos A, B e C em diversas concentrações diferentes, onde as quantidades adicionadas variaram de 0,05g até 0,001g. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para sistemas contendo 0.018% (m/m) de aditivo.



Dependência da viscosidade ...

Figura 3: Dependência da Viscosidade nominal (mPa.s) com a Taxa de cisalhamento (s^{-1}) para emulsão 90% (v/v) de óleo sem aditivo e com 0.018%(m/m) de cada um dos aditivos estudados.

Pode-se observar que, nas condições da análise, os agentes redutores da perda de carga mais eficientes foram os aditivos C e A, pois foram capazes de reter a formação da turbulência sem gerar valores elevados de viscosidade. No caso do aditivo B não foi possível observar o início da formação dos vórtices de Taylor, o que também configura um bom resultado.

3) Emulsão na concentração de 90% (v/v) de óleo – aumento da concentração de emulsificante

Nesta etapa, as emulsões foram preparadas utilizando-se o dobro da quantidade de emulsificante dos sistemas anteriores. As demais condições como quantidade de *n*-parafina, água, tempo de agitação, taxa de agitação, quantidade de NaCl adicionado e concentrações dos aditivos foram mantidas.

É importante ressaltar que esses sistemas apresentaram viscosidade superior às obtidas nas emulsões 90% (v/v) de óleos não aditivados. Esse aumento da viscosidade está associado ao fato da quantidade de emulsificante ter sido dobrada, em comparação com o sistema padrão, o que acarretou uma aproximação das viscosidades nominais dos sistemas sem aditivos para os sistemas com aditivos. Dessa forma a influência como agente redutor de arraste é menos nítida, já que a turbulência é alcançada a taxas de cisalhamento mais altas.

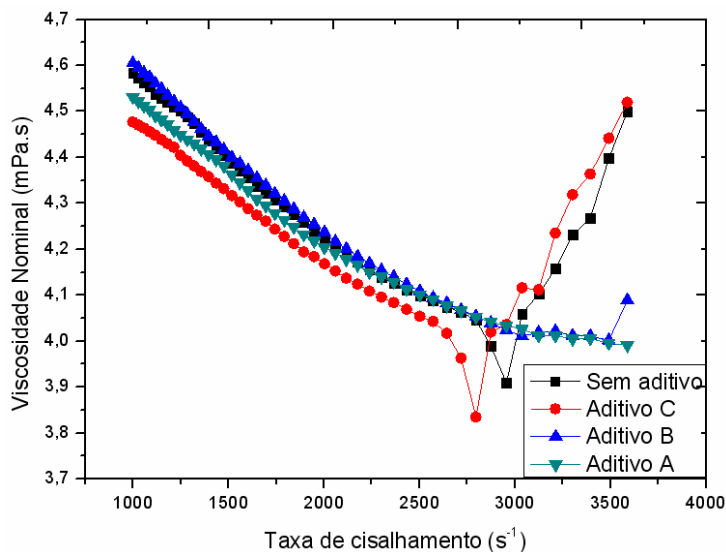


Figura 4: Dependência da Viscosidade nominal (mPa.s) com a Taxa de cisalhamento (s^{-1}) para emulsão 90% (v/v) de óleo – emulsificante dobrado, sem aditivo e com 0.011%(m/m) de cada um dos aditivos estudados.

Os resultados mostrados na Figura 4 evidenciam o bom desempenho do aditivo B como agente redutor nas condições de 90% (v/v) de óleo com emulsificante em concentração dobrada. Como pode ser observado, o início da turbulência ocorre apenas a taxa de cisalhamento de $3500 s^{-1}$. É importante ressaltar que a viscosidade de todos os sistemas a taxas inferiores, isso é, onde não há a formação de vórtices de Taylor, for igual para todos os sistemas, estando as pequenas diferenças contidas no erro da análise. Dessa forma, a contenção do início da turbulência é causada exclusivamente pela formação dos sistemas associativos flexíveis.

O aditivo A, nas mesmas condições, também apresentou excelentes resultados como agente redutor de perda por arrasto, não sendo possível sequer observar o início do aparecimento dos vórtices de Taylor.

Adicionalmente, conclui-se que o desempenho como agente redutor, dentre os estudados, apresenta forte dependência da concentração de micelas no meio e não da concentração de água.

4) Efeito da concentração de Aditivos na análise da redução da perda de carga

O efeito gerado pela variação de concentração do aditivo foi estudado para que fosse identificada a melhor concentração, para obtenção dos melhores resultados da redução da perda de carga por arraste. Existem duas características do sistema que terão influências opostas na ação do agente redutor, que são:

- A viscosidade obtida;
- A concentração de sistemas associativos flexíveis capazes de conter a formação dos vórtices.

Apesar de a viscosidade ter capacidade de contenção da formação dos vórtices de Taylor, sistemas com alta viscosidade requerem maiores cargas de bombeamento para que escoem. Dessa forma, quanto menor for a concentração dos aditivos no sistema, menor será a viscosidade e mais facilmente o fluido será bombeado. Por outro lado, quanto maior for a concentração de aditivo no meio, maior será o número de interligações na formação do sistema associativo. Com o aumento dessas

interligações, observa-se uma maior capacidade na contenção de vórtices. Essa contenção é obtida graças a um comportamento tipo mola que absorve a energia caótica em escoamentos turbulentos e a transforma em energia potencial que será gasta na movimentação do fluido (energia cinética).

Por fim, essas duas características devem ser balanceadas para que se possa encontrar a concentração onde a redução da perda de carga por arrasto seja máxima.

A análise do efeito da variação da concentração do aditivo B (Figura 5) mostrou que todas as concentrações testadas, exceto a de 0.029%, levariam a resultados aproximados na atuação como agente redutor de perda de carga por arraste, dentro do erro da leitura do equipamento.

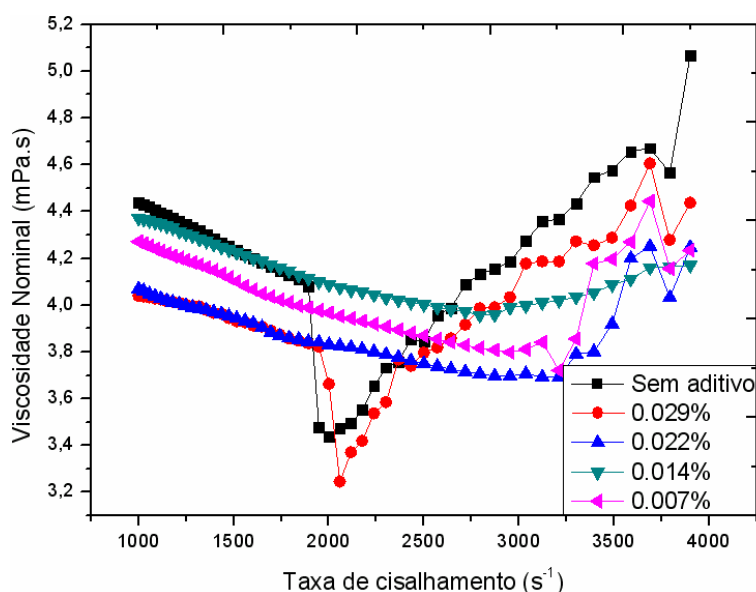


Figura 5: Dependência da Viscosidade nominal (mPa.s) com a Taxa de cisalhamento (s^{-1}) para emulsão 90% (v/v) de óleo sem aditivo e com 0.029%, 0.022%, 0.014% e 0.007% (m/m) do aditivo B.

Comparando-se os resultados obtidos nos testes a 0.022% e 0.007% de aditivo, é possível notar que em ambos o aumento de viscosidade nominal proveniente do início da turbulência é mais evidente que no teste com 0.014%, o que pode ser explicado pela viscosidade desse último ser ligeiramente maior que a dos outros dois. Essa viscosidade ligeiramente maior facilita a contenção da formação dos vórtices de Taylor fazendo que o início da turbulência ocorra a taxas de cisalhamento maiores. Entretanto, a taxas de cisalhamento elevadas, acima de $3000 s^{-1}$, nota-se que as três curvas se tornam bem próximas, mostrando que a atuação como agente redutor não sofre variação intensa.

Pode-se notar que, no caso da emulsão sem o aditivo, apesar da viscosidade ser maior, o início do regime turbulento ocorreu a taxas de cisalhamento inferiores, cerca de $1800 s^{-1}$, mostrando que a presença do aditivo, em todos os casos, retardou o início da formação dos vórtices de Taylor.

Conclusões

Os sistemas associativos estudados se mostraram capazes de conter a turbulência, não sendo possível observar a formação dos vórtices de Taylor. Entretanto, faz-se necessário observar que a escolha do aditivo deve ser feita mediante estudo prévio, visto que variações de concentração de água ou de emulsificante podem acarretar na variação do desempenho dos mesmos. A solubilidade desses aditivos

também será um ponto importante a ser estudado antes da escolha do melhor sistema, uma vez que a solubilidade não varia de forma linear com a concentração de água no sistema. Ressalta-se ainda que a solubilidade não está relacionada com o número de núcleos aquosos no meio, ainda que o desempenho dos aditivos esteja diretamente associado à concentração de micelas presentes. Os aditivos avaliados apresentaram grande potencial de atuação com redutores de perda por arraste em emulsões inversas de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos da ANP e ao CENPES/Petrobras.

Referências Bibliográficas

ANGELICO, R., G. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(16), 2883 (1998).

ASERIN, A. TUVAL, E.; EZRAHI, S. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128- 130, 77-102 (2006).

CHOI, H. J.; KIM, C. A.; SOHN, J.; JHON M. S. *Polymer Degradation and Stability*, 69, 341 (2000).

GROISMAN, A.; STEINBERG, V. *Physical Reviews Letters*, 77, 1480 (1996).

HOLMBERG, K., B. Jönsson, *et al.* *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. Chichester: John Wiley & Sons 2002

NAKKEN, T.; TANDE, M.; ELGSAETER, A. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 97, 1 (2001).

TUNG, S.-H. PhD Thesis, *SELF-ASSEMBLY OF AMPHIPHILIC MOLECULES IN ORGANIC LIQUIDS*. Adelphi, USA: Faculty of the Graduate School of the University of Maryland: 1-145 p. 2007.

YANG, J. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 7, 276-281 (2002).