

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO EFEITO SINÉRGICO DE BIODESEMULSIFICANTES, OBTIDOS POR SÍNTESE ENZIMÁTICA DE AÇÚCARES E DERIVADOS DE ÓLEO VEGETAL, NO DESEMPENHO DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO POR CaCO_3 .

AUTORES:

Maurício Rodrigues Borges¹, Mariane Vieira¹, Rosangela de Carvalho Balaban¹

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Pesquisa em Petróleo¹ Campus
Universitário, S/N, Natal, RN, CEP: 59078-970

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela 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.

SYNERGISTIC EVALUATION OF BIODERMULSIFIERS OBTAINED FROM ENZYMATIC SYNTHESIS OF SUGARS AND VEGETABLE OIL DERIVATIVE ON THE PERFORMANCE OF A COMMERCIAL SCALE INHIBITOR FOR CaCO_3

Abstract

In the operations of crude oil and/or gas production several problems affect the productivity of a field, mainly due to the action of the produced water in the rock formations as well as in the lines and surface equipments, such as: corrosion, scales, microbial growth, particles in suspension, foams, emulsions and others. Aiming to minimize some of these inconveniences, chemical products are added to the injection water, such as emulsion breakers, scale inhibitors, biocides, clotting, foam breakers and surfactants. However, the mixture of more than two of these products in the injection water, in order to solve simultaneously some of these operational problems can cause chemical incompatibility among the components of these products and to induce the fall on action of their functions. Therefore, this work had for objective to evaluate the synergistic effect of some biodemulsifiers on the performance of a commercial scale inhibitor for CaCO_3 , based on homopolymer of phosphinocarboxylic acid. The performance of this commercial scale inhibitor was also tested with a conventional demulsifier based on copolymers of oxy-alkyl phenol formaldehyde in the same conditions for comparison with the biodemulsifiers results. Two thermodynamic incompatible synthetic brines were prepared simulating a produced water (AP) rich in CaCl_2 and the another simulating an injection water (AI) rich in NaHCO_3 . These compositions were based on NACE Standard TM 0374-2007. Initially, it was determined the efficiency of the scale inhibitor without demulsifiers. Flasks with 50 mL of AP and 50 mL of AI, containing the scale inhibitor so that after their mixtures the concentrations of the inhibitors would reach 1 mg/L, 5 mg/L and 10 mg/L were prepared. For each one of these tests a blank sample mixture without inhibitors was prepared. At the same time flasks containing 300mg/L of demulsifiers with inhibitors were tested in the same conditions and put in a oven at 71°C for 24 hours. Afterwards, aliquots of each flask were taken for determination of free Ca^{++} ion in solution, through analysis in a ion chromatography machine model ICS 2000 of Dionex. The obtained results showed that, for certain reaction conditions, the biodemulsifiers obtained presented positive synergy in relation to the appraised conventional demulsifier.

Introdução

Um reservatório de petróleo é constituído de rochas porosas e permeáveis, em geral arenitos e calcários, recobertas por rochas de baixa permeabilidade, em sua maioria folhelhos e calcilutitos, de forma que os fluidos ficam aprisionados até serem produzidos através de um poço ou por intermédio de falhas de ocorrência natural [1]. Chama-se água conata as águas salinas que se encontram presentes nas bacias sedimentares desde sua formação. Ao longo da existência de um reservatório de petróleo assim formado, as águas conatas interagem continuamente com as rochas, atingindo equilíbrios termoquímicos, de modo que ocorrem processos de dissolução de rocha e (ou) deposição de sais, causando variações na permeabilidade e porosidade [2].

Os processos de solubilização e precipitação se equilibram entre si nas condições de temperatura e pressão presentes no reservatório. Porém, quando se perfura um poço de petróleo altera-se a pressão no fundo do poço, enquanto há uma variação de temperatura devido ao gradiente geotérmico. Tais

mudanças na temperatura e pressão interferem no equilíbrio termoquímico estabelecido anteriormente, fazendo com que alguns ânions, como os carbonatos, precipitem formando incrustações. Além da temperatura e da pressão, a precipitação de CaCO_3 é largamente influenciada pelo pH do meio [3].

Na produção de petróleo, quando há um declínio na produção primária, há um aumento do volume de água de formação associada ao óleo. Desta forma, dependendo das características físico-químicas destas águas, da temperatura, das diferenças de pressão e das condições hidrodinâmicas do próprio poço, podem surgir incrustações, causando restrição de fluxo em tubulações, bombas, obstrução de válvulas e da coluna de produção e, principalmente, diminuição da permoporosidade do reservatório [4].

Para que os mecanismos de formação, inibição e remoção de incrustações em reservatórios de óleo sejam bem entendidos é muito importante que se conheçam as principais características da água produzida, bem como da água de injeção.

A água produzida (AP) é constituída, principalmente, de sólidos dissolvidos, hidrocarbonetos dissolvidos e em suspensão, e é pobre em oxigênio dissolvido. Uma série de produtos químicos ainda pode fazer parte desta água, devido aos produtos químicos injetados no poço com o objetivo de minimizar problemas associados à queda de produção. Os produtos químicos mais comumente utilizados são: quebradores de emulsão, inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, biocidas, coagulantes e surfactantes.

A seleção adequada dos inibidores de incrustação e os demais aditivos empregados tem se constituído em assunto de grande importância das indústrias produtoras de petróleo, em função do custo elevado da operação e dos prejuízos causados pela redução da produção do petróleo [5].

Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito sinérgico de dois biodesemulsificantes à base de L-Arabinose e D-Glicose sintetizados por catálise enzimática no Laboratório de Pesquisa em Petróleo da UFRN, no desempenho de um inibidor de incrustação de CaCO_3 à base de homopolímero de ácido fosfinocarboxílico. Também foi avaliado o desempenho de um desemulsificante comercial à base de copolímeros (poli) oxi-alkileno fenol formaldeído, nas mesmas condições, para fins de comparação.

Metodologia

Foram preparadas duas salmouras sintéticas e termodinamicamente incompatíveis, simulando uma água produzida (AP) rica em CaCl_2 e a outra simulando uma água de injeção (AI) rica em NaHCO_3 . Estas composições foram baseadas na Norma NACE Standard TM 0374-2007. Inicialmente, determinou-se a eficiência do inibidor de incrustação sem os desemulsificantes. Para isto, foram separados frascos com 50 mL de AP e 50 mL de AI, contendo o inibidor de incrustação de forma que, ao se misturarem as salmouras, as concentrações dos inibidores fossem de 1 mg/L, 5 mg/L e 10 mg/L. Para cada um desses ensaios, preparou-se uma mistura em branco sem os inibidores. Ao mesmo tempo, frascos contendo 300 mg/L de desemulsificante com os inibidores foram ensaiados nas mesmas condições e colocados em uma estufa a 71°C por 24 horas. Em seguida, alíquotas de cada frasco foram retiradas, para a determinação do íon Ca^{++} livre em solução, através de análise em um cromatógrafo de íons modelo ICS 2000 da Dionex.

Resultados e Discussão

Por meio de testes de precipitação de carbonato de cálcio, foi possível avaliar a eficiência do inibidor de incrustação comercial, assim como a existência de alguma interferência positiva ou negativa dos ésteres de açúcar sobre seu desempenho. As Figuras 1 e 2 e as Tabelas 1 e 2 mostram os valores de eficiência de inibição do produto comercial avaliado quando os biodesemulsificantes à base de ésteres de açúcar foram adicionados, enquanto a Figura 3 e a Tabela 3 mostram os valores de eficiência de inibição do produto comercial avaliado quando o desemulsificante convencional à base de copolímeros (poli) oxi-álquilenos fenol formaldeído foi adicionado, nas mesmas condições.

A Figura 1 e Tabela 1 mostram que, na presença do éster de L-arabinose, a eficiência do inibidor de incrustação, de uma maneira geral, aumenta com o aumento da concentração do inibidor de 1 a 10 mg/L, representando uma sinergia positiva. Na concentração de 1 mg/L, o inibidor isoladamente apresentou uma eficiência de 9,8%, mas na presença do éster de L-arabinose a eficiência subiu para 32,5%. Na concentração de 10 mg/L, o inibidor isoladamente apresentou uma eficiência de 69,1%, mas na presença do éster de L-arabinose a eficiência subiu para 81,4%.

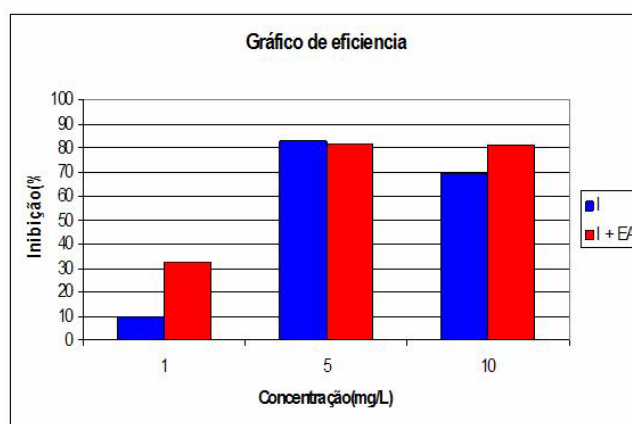


Figura 1: Influência da presença do éster de L-arabinose na eficiência do inibidor de incrustação

Tabela 1: Dados da eficiência do inibidor de incrustação na ausência e na presença do éster de arabinose

Inibidor (mg/L)	Eficiência Inibidor (%)	Eficiência Inibidor + EA (%)
1	9,8	32,5
5	83,1	81,8
10	69,1	81,4

A Figura 2 e Tabela 2 mostram que, na presença do éster de D-Glicose, a eficiência do inibidor de incrustação aumenta em baixas concentrações de inibidor (1 a 5 mg/L), mas cai para maiores valores de concentração de inibidor (10 mg/L). Na concentração de 1 e 5 mg/L, o inibidor isoladamente apresentou uma eficiência de 14,2 e 82,4%, respectivamente, mas na presença do éster de D-Glicose a eficiência subiu para 19,8 e 83,2%, respectivamente. No entanto, na concentração de 10 mg/L, o inibidor isoladamente apresentou uma eficiência de 85,2% e na presença do éster de D-Glicose, a

eficiência caiu para 73,7%. Isso significa que o desemulsificante à base de éster de D-Glicose apresentou sinergia positiva com o inibidor de incrustação apenas em baixas concentrações.

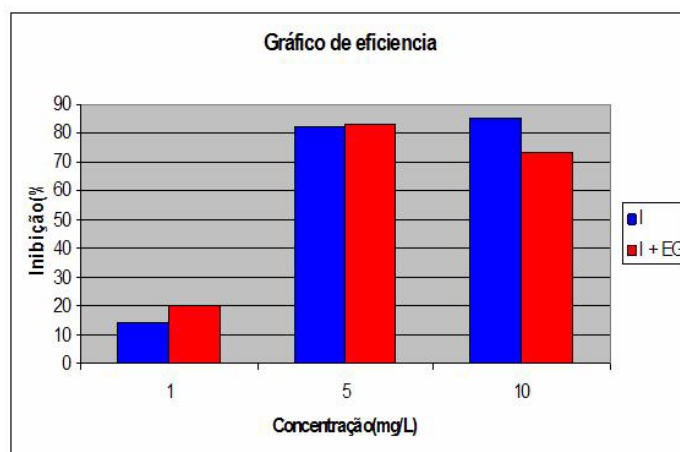


Figura 2: Influência da presença do éster de D-Glicose na eficiência do inibidor de incrustação

Tabela 2: Dados da eficiência do inibidor de incrustação na ausência e na presença do éster de D-Glicose

Inibidor (mg/L)	Eficiência Inibidor (%)	Eficiência Inibidor + EG (%)
1	14,2	19,8
5	82,4	83,2
10	85,2	73,7

A Figura 3 e a Tabela 3 mostram que, na presença do desemulsificante convencional, a eficiência do inibidor de incrustação foi menor a baixas concentrações do inibidor de incrustação (1 mg/L) e não sofreu mudança significativa a concentrações maiores do inibidor (5 e 10 mg/L). Na concentração de 1 mg/L, o inibidor isoladamente apresentou uma eficiência de 58,7%, mas na presença do desemulsificante a eficiência caiu para 49,6%. Nas concentrações de 5 e 10 mg/L, o inibidor isoladamente apresentou uma eficiência de 97,3 e 99,4%, respectivamente, sendo que na presença do desemulsificante as eficiências sofreram pouca alteração em seus valores, ficando em 100 e 98,8%, respectivamente.

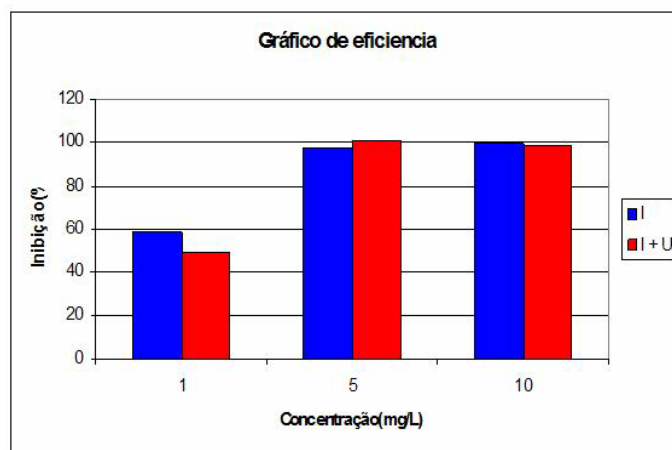


Figura 3: Influência da presença do desemulficante comercial na eficiência do inibidor de incrustação

Tabela 3: Dados da eficiência do inibidor de incrustação na ausência e na presença do desemulsificante comercial

Inibidor (mg/L)	Eficiência Inibidor (%)	Eficiência Inibidor + U (%)
1	58,7	49,6
5	97,3	100,8
10	99,4	98,8

Conclusões

Considerando-se que em campo estes inibidores de incrustação são usados em baixas concentrações, então o emprego de ésteres de açúcar mostrou-se mais adequado, para ser usado como quebrador de emulsão, em relação ao produto comercial.

Entre os dois biodesemulsificantes que apresentaram sinergia positiva em baixas concentrações do inibidor de incrustação, o éster de L-arabinose apresentou um melhor desempenho, chegando a aumentar a eficiência de inibição em 230%.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS e ao PRH/ANP-MCT pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

[1] J.M. Hunt; W.H. Freeman, **Petroleum geochemistry and geology**, New York, 743, 1996.

- [2] A. J. Rosa; R.S. Carvalho; J.A.D. Xavier, **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**, Editora Interciência, 561-724, 2006.
- [3] K. Dunn, E. Daniel, P. Shuler, Mechanisms of Precipitation and Dissolution of Barite: A Morphology Approach, **J. of Coll and Interface Sci.**, 214, 427-437, 1991.
- [4] C. N. Khalil; F. B. Mainier; M. C. Bezerra, Incrustações e antiincrustantes usados na indústria de petróleo, **17º Congresso Brasileiro de Corrosão da ABRACO**, 1993.
- [5] L.S. Spinelli; E.F. Lucas, Efeitos sinérgicos de floculantes e desemulsificantes sobre inibidores de incrustação empregados na indústria do petróleo, **2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás**, Rio de Janeiro, 2004.