

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



TÍTULO DO TRABALHO:

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) DE ÁGUA DE PRODUÇÃO

AUTORES:

Ruthinéia Jéssica Alves do Nascimento¹ ruthjessica@gmail.com

Júlia Torres¹ julinha.engenheira@yahoo.com.br

Osvaldo Chiavone Filho² osvaldo@nupeg.ufrn.br

Jackson Araujo de Oliveira² jackson@eq.ufrn.br

¹ Bolsista de Iniciação Científica ANP/UFRN, discente do curso de Engenharia Química

² Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

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.

DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) DE ÁGUA DE PRODUÇÃO

Abstract

The use of oil has great risks to the environment, since the process of extraction, transportation, refining, until consumption, with production of gases that pollute the atmosphere. In the process of extracting the oil, the secondary method of production, water injection, is one of the most used one, due to its relative low cost and the benefits derived from this procedure, but the large amount of water from the oil-producing wells (water production) is a liquid effluent containing a large number of contaminant elements such as salts in high concentrations, heavy metals and hydrocarbons and if that are sent to the environment, without any prior treatment, can cause degradation of the local flora and fauna. The demand for viable new technology capable of providing the treatment of water from industrial operations such as water production has increased. So it is necessary to implement a method that allows the reuse of the vast amount of water coming from the oil wells. In order to enable the development of a method that allows the reuse of production water, it is necessary to study the behavior of this mixture. At this point, the thermodynamic of equilibrium becomes an important tool for the study of this solution, because the data of Vapor-Liquid equilibrium (VLE) show us the behavior of this mixture that displays great complexity. The study of Vapor-Liquid equilibrium (VLE) of production water is performed in a modified Ebulliometer of Othmer for the study of dilute mixtures. Given that chemical processes are, by nature, dynamic processes that vary with time, it is necessary to monitor and also have the ability to induce changes in key variables of the process so we can ensure that it occurs under conditions of study. This work was aimed at the realization of experiments in order to determine data of vapor-liquid equilibrium of water production, because these data help in analyzing the process of evaporation of this mixture for further reuse. Preliminary results suggest that the mixtures studied in equilibrium the vapor phase becomes richer in oil than the liquid phase.

Introdução

O mundo em que vivemos é um mundo onde as misturas possuem grande importância. Para qualquer lugar que voltemos nossa atenção, podemos perceber que as nossas vidas estão conectadas com materiais compostos de uma incrível variedade de substâncias químicas. Muitas das coisas que fazemos corriqueiramente estão relacionadas com a transferência de substâncias de uma mistura para outra, ou seja, ocorre a transferência de uma substância de uma fase para outra. Isto ocorre devido ao fato de que quando duas fases entram em contato uma com a outra, elas tendem a trocar seus constituintes até que a composição de cada uma das fases se mantém em um valor constante, quando isto ocorre diz-se que as fases estão em equilíbrio. As taxas de troca dos constituintes das fases dependem do afastamento do sistema em estudo do estado de equilíbrio e para quantificar estas taxas de trocas entre as fases é necessário ter conhecimento do estado de equilíbrio, ou seja, conhecer as variáveis que determinam o equilíbrio, que são elas: temperatura, pressão e composições das fases (Van Ness *et al.*, 2000).

As composições de equilíbrio das duas fases, na maioria das vezes, são bastantes diferentes umas das outras e é especificamente esta diferença que permite que a separação destas misturas através de operações unitárias, tais como: destilações, extração e absorção.

O estudo de sistemas presentes em águas produzidas em campos de petróleo vem sendo estudado na UFRN (Rafael H. D Passos *et al*, 2007) com o intuito de determinar dados de equilíbrio

líquido-vapor de misturas que apresentem comportamento similar à água de produção em si. Na literatura poucos são os trabalhos relacionados à determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor de água de produção e este estudo é de suma importância a fim de coletar dados para serem utilizados no desenvolvimento de um método de separação adequado a este sistema o que possibilitará o tratamento da água de produção a um baixo custo através da destilação solar.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor são medidos através de células de equilíbrio líquido-vapor, o equipamento utilizado na determinação dos dados neste trabalho foi um Ebulliômetro de Othmer modificado, que é uma célula de equilíbrio líquido-vapor com recirculação apenas da fase vapor e é uma modificação do Ebulliômetro de Othmer convencional para o estudo de soluções diluídas. Visando a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor da água de produção este trabalho apresenta e discute os resultados obtidos em experimentos preliminares de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas água/n-decano e da própria água de produção, onde os resultados com o sistema água/n-decano foram utilizados como comparativo com os resultados obtidos com a água de produção.

Metodologia

A composição de equilíbrio de uma mistura depende de muitas variáveis, tais como: temperatura, pressão, natureza química e a concentração de cada um dos componentes da mistura em estudo.

O equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isto implica uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças. Na prática da engenharia, a hipótese de equilíbrio é aceitável quando leva a resultados com precisão satisfatória (Van Ness *et al.*, 2000).

Se um sistema contendo quantidades fixas de espécies químicas e este for constituído por fases, líquida e vapor, em íntimo contato; estiver completamente isolado, então, ao longo do tempo, não há tendência para a ocorrência de qualquer variação no seu interior. A temperatura, a pressão e a composição das fases atingem os valores finais e então permanecem fixas. O sistema está em equilíbrio. No entanto, em nível microscópico, as condições não são estáticas. Em um dado instante, as moléculas que constituem uma fase não são as mesmas que a formavam em um instante anterior. As moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nas duas direções, e não há transferência líquida de matéria entre as fases.

De acordo com as premissas anteriormente explanadas sabe-se que as variáveis Temperatura e Pressão possuem grande influência no equilíbrio termodinâmico logo a elaboração da metodologia utilizada neste trabalho visou manter estas duas variáveis estáveis para que se pudesse obter dados que expressassem com exatidão o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) das misturas estudadas.

Materiais

Na determinação dos dados de equilíbrio líquido-vapor foram estudados dois tipos de sistemas termodinâmicos: Água de produção, um sistema real e de grande complexidade por possuir muitas substâncias em solução, dentre elas destacando-se os sais e hidrocarbonetos e o sistema água/n-Decano a 100, 200 e 500 ppm.

Equipamentos

Os experimentos de equilíbrio líquido-vapor foram realizados em uma célula de equilíbrio líquido-vapor modificada, o Ebulliômetro de Othmer de baixa pressão que recircula apenas a fase vapor que apresenta modificações perante o Ebulliômetro de Othmer convencional, onde as modificações feitas foram realizadas com a finalidade de torná-lo uma célula de equilíbrio líquido-vapor mais

avançado e orientado para a determinação de dados de ELV para maior faixa de sistemas, pois o coletor de amostra da fase vapor dispõe de camisa de refrigeração para evitar vaporização, ou alteração da amostra e também de agitador. Também dispõe de um contador de condensado, que facilita o controle da recirculação pela regulagem do aquecimento (Humberto N.M. Oliveira *et al*, 2003). O diagrama esquemático do Ebulliômetro de Othmer está disposto a seguir.

O Ebulliômetro de Othmer modificado é basicamente constituído de uma célula de equilíbrio líquido-vapor com recirculação apenas da fase vapor com dispositivos de medição da temperatura e dispositivos auxiliares, tais como agitador magnético e banho termostático.

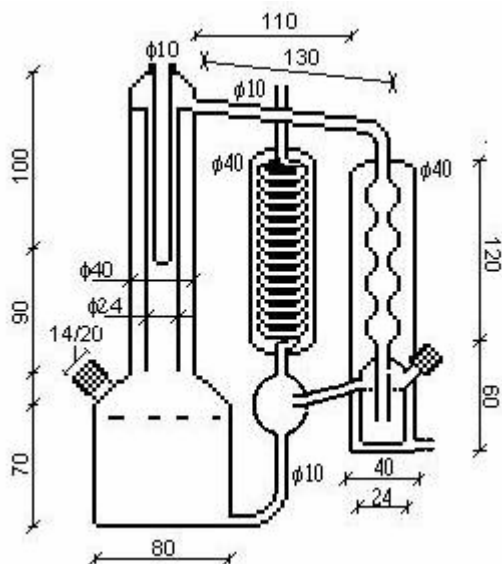


Figura 1. Ebulliômetro de Othmer

O aparelho funciona da seguinte forma: o líquido é colocado no balão de destilação e é aquecido sob agitação, após entrar em ebulição o vapor sobe o gargalo, condensa posteriormente e cai no recipiente onde se acumula a fase vapor. Parte do vapor condensado recircula retornando ao balão onde está a fase líquida.

Procedimento experimental

No ebulliômetro Othmer modificado coloca-se a emulsão de estudo. Um agitador magnético Fisatom (100x100 mm, Mod. 752 A, Pot. 650 W_{máx}, 230) foi usado no refervedor do ebulliômetro, para misturar a fase líquida e a fase vapor condensada retornada do amostrador, e na fase vapor condensada. O monitoramento visual da ebulição, realizado para controlar a condensação parcial ou eventual superaquecimento do sistema, requer um controle da porcentagem, entre 0 e 100%, de aquecimento que deve ser desenvolvida pela manta de aquecimento.

O banho termostático (TE-184 TECNAL) após estar devidamente ligado a temperatura estabiliza-se em 5°C para a água de circulação. Após os condensadores do ebulliômetro de Othmer estarem sob refrigeração, introduz-se a mistura em torno de 500 mL em sua câmara de mistura para se adquirir um nível adequado. Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica.

Resultados e Discussões

Abaixo estão listados alguns resultados preliminares obtidos com água de produção e o sistema água/n-Decano à 100ppm, que mostrou ser o mais estável com relação as outras concentrações 200 e 500ppm.

Tabela 1. Composição da fase líquida e fase vapor no equilíbrio líquido-vapor à Pressão atmosférica

Amostra	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)
Água de produção – emulsão inicial	111,1 mg/L	90,21 mg/L	20,86 mg/L
Equilíbrio – Fase líquida	52,87 mg/L	33,19 mg/L	19,68 mg/L
Equilíbrio – Fase vapor (condensado)	43,71 mg/L	7,58 mg/L	36,14 mg/L
Amostra	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)
Água de produção – emulsão inicial	97,95	87,63	10,32
Equilíbrio – Fase líquida	74,22	37,95	36,27
Equilíbrio – Fase vapor (condensado)	26,17	17,06	9,11
Amostra	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)
Água de produção – emulsão inicial	107,9 mg/L	94,50 mg/L	13,37 mg/L
Equilíbrio – Fase líquida	42,67 mg/L	27,94 mg/L	14,73 mg/L
Equilíbrio – Fase vapor (condensado)	15,64 mg/L	9,95 mg/L	5,68 mg/L
Amostra	TC (mg/L)	IC (mg/L)	TOC (mg/L)
Emulsão água/n-Decano – emulsão inicial	3,66 mg/L	0 mg/L	3,66 mg/L
Equilíbrio – Fase líquida	34,40 mg/L	0 mg/L	34,40 mg/L
Equilíbrio – Fase vapor (condensado)	2,55 mg/L	0 mg/L	2,55 mg/L
TC – Teor de carbono Totais			
IC – Teor de carbono Inorgânico			
TOC – Teor de carbono orgânico			

Os resultados obtidos, a priori sugerem que a fase vapor no equilíbrio termodinâmico é mais rica em óleos que a fase líquida, e será necessário que uma maior quantidade de experimentos sejam realizados com a finalidade de certificarmos, que o resultado observado se aplica não só aos sistemas termodinâmicos estudados, mas também à outros sistemas que apresentem características semelhantes aos estudados neste trabalho.

Conclusões

Os resultados preliminares obtidos sugerem que as misturas estudadas quando em equilíbrio termodinâmico, a fase vapor torna-se mais rica em óleos que a fase líquida, como mostrado na tabela 1, e estes dados são extremamente importantes para o posterior desenvolvimento de um método de tratamento desta grande quantidade de água de produção, efluente de grande capacidade poluidora, para possibilitar o reuso da mesma nas próprias refinarias e UPGN's como a UPGN de Guamaré.

Uma série de novos experimentos será realizada a fim de determinar com precisão uma maior quantidade de dados termodinâmicos de Equilíbrio Líquido-Vapor de águas produzidas por poços de petróleo no estado do Rio Grande do Norte, com o aparato automatizado, conforme figura a seguir.



Figura 2. Aparato desenvolvido para a Célula Othmer automatizada e para baixas concentrações

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), aos colegas pelo apoio acadêmico no desenvolvimento do projeto, ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP-14) e ao CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras).

Referências Bibliográficas

- Rafael H.D. Passos, Thiago C.P. Macedo , Andrielly K.S. Mota, Josinira A. Amorim, Juliana B. Schuhli, Osvaldo Chivavone Filho. **MODELAGEM TERMODINÂMICA E ESTUDO DO COMPORTAMENTO LÍQUIDO VAPOR DE SISTEMAS PRESENTES NAS ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO.** In: 4º Congresso de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007.
- VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; SMITH, J. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC editora, 2000. p283-452.
- Humberto N.M. Oliveira, Cristian Kelly Moraes de Lima, André Luís N. Mota, Afonso Avelino Dantas Neto e Osvaldo Chivavone-Filho. **PROJETO DE EBULIÔMETROS DE CIRCULAÇÃO DA FASE VAPOR E TESTES COM MISTURAS DE DODECANO+TWEEN 20 E CURVA DE DESTILAÇÃO DE GASOLINA.** In: 2º Congresso de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2003.