

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO /
TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA
DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE

NOME COMPLETO DO AUTOR(A)

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO

MACAÉ - RJ
MARÇO - 2015

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO /
TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA
DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE

NOME COMPLETO DO AUTOR(A)

Monografia/Dissertação/Tese apresentada
ao Centro de Ciências e Tecnologia da Uni-
versidade Estadual do Norte Fluminense,
como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre/Doutor em Engenharia
de Reservatório e de Exploração.
título de Engenheiro de Exploração e Pro-
dução de Petróleo.

Orientador: Prof. Fulano de Tal, D.Sc.

MACAÉ - RJ
MARÇO - 2015

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO /
TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA
DISSERTAÇÃO / TESE; TÍTULO DA DISSERTAÇÃO / TESE

NOME COMPLETO DO AUTOR(A)

Monografia/Dissertação/Tese apresentada
ao Centro de Ciências e Tecnologia da Uni-
versidade Estadual do Norte Fluminense,
como parte das exigências para obtenção
do título de Mestre/Doutor em Engenharia
de Reservatório e de Exploração.
título de Engenheiro de Exploração e Pro-
dução de Petróleo.

Aprovada em xx de xxxxxx de 20xx.

Comissão Examinadora:

Prof. Fulano de Tal (Título, Formação Mais Elevada) - INSTITUIÇÃO/EMPRESA

Prof. Um Dois Três de Oliveira Quatro (D.Sc, Ciências da Computação) - PURO/UFF

Prof. Fulano de Tal (Ph.D, Matemática) - LENEP/CCT/UENF

Prof. Fulano de Tal (Ms.C, Engenharia) - LENEP/CCT/UENF - (Orientador)

[Optional]

[Optional]

coloque aqui a dedicação da Tese/Dissertação/Monografia.

Ao ...Agradecimentos

Aos pais...

Aos amigos

Aos membros da banca, professores ...

Aos professores e funcionários do LENEP/CCT/UENF...

Ao CENPES/PETROBRAS pelo fornecimento de material....

- Reconhecer que teve ajuda e apoio é uma característica importante para todo profissional e pesquisador.
- Lembre-se dos amigos, dos professores, dos funcionários, dos colaboradores. Lembre-se de quem emprestou/cedeu material, dados, informações, amostras.
- Lembre-se de quem lhe ajudou nos algoritmos/programas;
- Lembre-se de quem lhe ajudou na preparação e realização de experimentos de laboratório.
- Não economize, seja generoso nos agradecimentos.
- Cada agradecimento deve ser curto e objetivo.
- Troque o genérico "aos amigos" pelo nome completo dos seus amigos e nome completo das pessoas que colaboraram com seu trabalho. Os nomes das pessoas devem ser completos (não ambíguos).

Ao comitê gestor do PRH20-ANP-CTPETRO/LENEP/CCT/UENF, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT pelo fornecimento de bolsa de estudos e taxa de bancada por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT.

Ao comitê gestor do PRH20-ANP-PETROBRAS/LENEP/CCT/UENF, e a Universidade Petrobras pelo fornecimento de bolsa de estudos e taxa de bancada por meio do PFRH-PETROBRAS, Programa de Formação de Recursos Humanos da Petrobras.

[Opcional e a escolha do autor(a) Ex:]

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
1.1 Escopo do Problema	2
1.2 Objetivos	3
2 Revisão Bibliográfica	6
3 Metodologia	9
3.1 Experimento	9

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1 *Introdução*

Os petróleos brutos pesados, API < 22 (American Petroleum Institute), são responsáveis por uma parcela significativa das reservas de petróleo restantes e são enriquecidos em compostos polares que contêm nitrogênio, oxigênio e heteroátomos de enxofre (Speight, 2001; Marshall et al., 2008). Quando expostos à água, uma fração desses compostos polares se acumula na interface óleo/água para produzir emulsões estáveis de óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) (Schramm, 1992; Kilpatrick, 2012; Tchoukov et al., 2014; Ruiz-Morales & Mullins, 2015).

As emulsões são formadas quando dois ou mais líquidos imiscíveis são dispersos na presença de tensoativos adequados que se acumulam nas interfaces líquido-líquido formando barreiras interfaciais para prevenir ou reduzir a coalescência (Peña & Hirasaki, 2003). Os tipos de emulsões produzidas em campos de petróleo podem ser do tipo água-em-óleo (A/O), óleo-em-água (O/A) e emulsões múltiplas ou complexas. As emulsões A/O têm a água como fase dispersa e o óleo como fase contínua. Por outro lado, as emulsões O/A tem o óleo como fase dispersa e a água como fase contínua (conhecida como emulsão inversa). Já as emulsões complexas são de difícil definição visto que contêm gotículas dispersas em gotas maiores e já parcialmente coalescidas que estão dispersas em uma fase contínua (Oliveira et al., 2018).

Embora as emulsões possam ser formadas intencionalmente em processos de produção durante recuperação de petróleo por utilização de métodos térmicos, como por exemplo a drenagem gravitacional assistida por vapor (SAGD, Steam Assisted Gravitational Drainage) (Bott, 2011), elas devem ser quebradas antes que o petróleo bruto seja refinado, pois as emulsões podem resultar em graves problemas de corrosão e falhas de equipamentos (Schramm, 1992; Arla et al., 2011; Kilpatrick, 2012; Tchoukov et al., 2014). Assim, um objetivo fundamental na produção e refino de petróleo é entender quais espécies existem na interface óleo/água, a fim de determinar a melhor forma de quebrar emulsões indesejáveis.

Estudos da literatura sugerem que asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, ácidos

graxos ou bases orgânicas presentes no petróleo bruto podem participar da formação de emulsões estáveis e por isso são considerados emulsificantes naturais (Schramm, 1992; Esse & Kilpatrick, 2004; Varadaraj & Brons, 2007; Verruto et al., 2009; Kilpatrick, 2012; Tchoukov et al., 2014; Ruiz-Morales & Mullins, 2015;). Outros emulsificantes podem incluir produtos químicos injetados no reservatório e sólidos finos (Montilla, 2017; Sjoblom, 2001). Para compreender a estabilidade dessas emulsões, um dos aspectos fundamentais é o conhecimento dos componentes que estão presentes na interface água/óleo. Assim, o isolamento dos componentes do petróleo bruto que se concentram nessa interface (MI) facilita a identificação e quantificação molecular, o que é fundamental para avanços na produção e processamento ideal de petróleo.

Um dos primeiros métodos desenvolvidos para isolar MI de óleos crus inteiros foi introduzido por Wu. Neste método, uma emulsão D2O em óleo é gerada (Wu, 2003). Água normal é então adicionada à solução de emulsão e a solução é centrifugada de modo que as gotas mais pesadas da emulsão D2O em óleo rompam a barreira óleo/água. As gotículas de emulsão isoladas, no entanto, estão sujeitas a transporte de todo o petróleo bruto, uma vez que estão contidas no mesmo frasco. Jarvis et al. (2015) desenvolveu um método alternativo para o isolamento de MI de petróleos brutos com 66,6% de água/g de sílica gel. O MI que é isolado por este método de "sílica úmida" mostrou-se mais eficiente que o método de Wu (Jarvis et al., 2014).

Assim, neste projeto pretende-se utilizar o método de Jarvis e colaboradores (2015) para isolar o MI e depois caracterizar, por FT-ICR MS e por GCxGC, as espécies isoladas a partir de petróleo bruto, provenientes da Bacia de Campos. Para aplicação deste método, será utilizado diferentes proporções de água:sílica para avaliar o efeito da água na separação do material. Todas as amostras obtidas serão analisadas por FT-ICR MS e por GCxGC para caracterizar as espécies presentes na interface óleo/água.

1.1 Escopo do Problema

À medida que o fornecimento global de petróleo bruto leve e de fácil acesso diminui, a produção de petróleo bruto pesado e a perfuração offshore de petróleo bruto leve/médio continuarão a aumentar. No entanto, um problema que é frequentemente encontrado durante a produção desses óleos brutos pesados é a formação de emulsões estáveis de água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A). Embora as emulsões possam ser formadas intencionalmente durante a recuperação de petróleo bruto pe-

sado, as emulsões devem ser quebradas antes que o petróleo bruto seja refinado. Se não forem tratadas, essas emulsões podem contribuir para graves problemas de corrosão (devido ao sal arrastado) e falhas de equipamentos. Portanto, um objetivo chave na produção de petróleo é entender quais tipos de espécies contribuem para emulsões estáveis, a fim de determinar a melhor forma de tratar emulsões indesejáveis.

Desta forma, a caracterização de emulsões de petróleo bruto e sua estabilidade tem sido uma importante área de estudo na indústria de petróleo. A previsão do comportamento das emulsões de petróleo bruto contribui para melhorar a seleção dos métodos de recuperação de óleo e a eficiência da separação da água. No entanto, o entendimento sobre a estabilidade dessas emulsões depende de muitos fatores, como composição do petróleo bruto e da água produzida, presença de sólidos finos e temperatura (Kokal; Aramco, 2005; Lutnaes Et Al., 2006; Yan; Elliott; Masliyah, 1999).

Para compreender a estabilidade dessas emulsões, faz-se necessário, dentre outros aspectos, o conhecimento dos componentes que estão presentes na interface água/óleo. O isolamento dos componentes do petróleo bruto que se concentram na nessa interface (MI) facilita a identificação e quantificação molecular, o que é fundamental para avanços na produção e processamento ideal de petróleo. Para um determinado petróleo bruto, a composição molecular do MI determina a estabilidade da emulsão e identifica os produtos químicos que contribuem desproporcionalmente para a camada interfacial.

Além disso, o conhecimento dos compostos que existem na interface água/óleo pode melhorar potencialmente os procedimentos utilizados para gerar ou quebrar emulsões estáveis com o intuito de auxiliar na avaliação dos riscos que este problema possa causar para, então, propor estratégias de reduzi-lo, a fim de evitar a obstrução das linhas e/ou outros problemas decorrentes da sua formação/estabilização.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste projeto é caracterizar o material interfacial isolado a partir de amostras de petróleo bruto por FT ICR-MS e por GCxGC.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do conteúdo de água na separação do material interfacial;
- Avaliar a influência do pH na separação do material interfacial;
- Avaliar o conteúdo de compostos polares na separação do material interfacial;
- Avaliar a relação resina/asfalto e sua influência na estabilidade da emulsão.

-

2 *Revisão Bibliográfica*

Schramm (1992) forneceu uma introdução à ocorrência, propriedades, e importância das emulsões de petróleo. De óleos brutos leves à bitumens, abrangendo uma ampla gama de propriedades físicas em massa e estabilidades, um ponto de partida comum para compreender as emulsões é fornecido pelos princípios fundamentais da ciência dos colóides. Esses princípios podem ser aplicados a emulsões de maneiras diferentes para atingir resultados diferentes. Uma emulsão desejável que deve ser cuidadosamente estabilizada para auxiliar um estágio de um processo de produção de óleo pode ser indesejável em outro estágio e requer uma estratégia de demulsificação. Com ênfase na definição de termos importantes, a importância das propriedades interfaciais para a preparação e estabilidade da emulsão é demonstrado. A demulsificação é mais complexa do que apenas o contrário de fabricação de emulsão, mas ainda pode ser abordado a partir de uma compreensão de como as emulsões podem ser estabilizadas.

Joseph D. e Peter K. (1997) fizeram estudos que mostraram a importância de resinas e asfaltenos, que possuem como componentes que serão direcionados como resíduos listados, a necessidade de capacidade de se organizar e formar filmes rígidos na interface óleo água. Para minimizar a formação de emulsões de petróleo, eles desenvolveram um modelo molecular no qual propõe que o ímpeto para desenvolver novos métodos para o tratamento eficaz da integridade desses filmes e, portanto, sua capacidade de estabilizar a água. Estudos quantitativos detalhados que estabeleceram a importância dos componentes para medir a estabilidade relativa da emulsão foram desenvolvidos para asfaltenos e resinas, que, por causa de sua superfície avaliam o modelo proposto por meio da mistura de solventes de várias faces ativas e formadoras de estrutura propriedades, se acumulam na aromaticidade e por dopagem de resinas isoladas de diferentes crudes na interface e, portanto, têm efeitos pronunciados na emulsão em crudes modificados por solvente.

X. A. Wu and J. Czarnecki (2003) propuseram um modelo de interface de duas camadas para descrever o layout de grandes e pequenas espécies reativas à superfície

em uma interface betume/água diluída. Com base neste modelo, grandes espécies de asfalteno “flutuam” na interface, com apenas “contatos pontuais” com a interface real, permitindo que pequenas espécies reativas à superfície ocupem quase toda a área interfacial ao mesmo tempo. Este modelo interfacial é capaz de reconciliar a contradição encontrada na literatura (ou seja, a pequena área molar média inferida a partir dos dados de tensão interfacial e a dominância de grandes espécies de asfalteno na interface, detectada por meio de análises químicas). A interface multicomponente foi posteriormente modelada quantitativamente, usando uma equação do tipo Butler modificada. Os parâmetros resultantes são consistentes com muitos achados experimentais na literatura

Varadaraj e Brons (2007) identificaram as propriedades interfaciais fundamentais de asfaltenos insolúveis em n-heptano derivados de cinco óleos brutos pesados, HCO-A, HCO-B, HCO-C, HCO-D e HCO-E, que foram determinadas na interface óleo-água. Dois óleos foram usados no estudo, (a) um óleo modelo feito de tridecano / tolueno / ciclohexano 60/20/20, e (b) o óleo desasfaltado (DAO) correspondente, do qual os asfaltenos foram separados. O uso do óleo modelo tem limitações na determinação das propriedades interfaciais fundamentais dos asfaltenos extraídos. O óleo desasfaltado é um meio melhor e fornece propriedades interfaciais mais representativas dos asfaltenos no óleo cru. A composição do óleo desasfaltado e, em particular, o teor de ácido naftênico do óleo desasfaltado influencia as propriedades interfaciais dos asfaltenos na interface óleo-água. Foi proposta uma hipótese de que os asfaltenos contendo nitrogênio básico e os ácidos naftênicos do petróleo bruto interagem uns com os outros de forma sinérgica, levando a complexos ácido-base de acidasfalteno naftênico. A alta propensão para agregação desses complexos na interface hidrocarboneto-água leva à alta atividade interfacial observada de asfaltenos em óleos crus.

Shawn Taylor (2007) por meio da espectrometria de massa de ressonância de íon ciclotron com transformada de Fourier (ESI FT-ICR MS), identificaram estabilizadores de emulsão básica e ácida polar não volátil em nove óleos leves, médios e pesados geograficamente distintos. Embora as distribuições de classe de óleo sejam únicas, óleos de densidade API semelhante exibem abundâncias relativas semelhantes para as classes O_2 e O_4S . Os óleos pesados têm alto teor de O_2 e baixo teor de O_4S . Os óleos leves seguem a tendência oposta. No entanto, independentemente das abundâncias das classes O_2 e O_4S do óleo original, as espécies O_2 e O_4S adsorvem preferencialmente e são as duas classes mais abundantes no material interfacial de emulsão. As classes contendo nitrogênio de íon negativo não têm uma alta afinidade para a adsorção da interface de emulsão. No entanto, todas as espécies contendo

nitrogênio de íon positivo se adsorvem à interface óleo / água.

Moumita Ray e Dérick Rousseau (2013) propuzeram um experimento para estabilização de emulsões de óleo em água usando misturas de proteínas desnaturadas de soro de leite e polissacarídeos solúveis de soja. Essas misturas foram usadas para estabilizar 5% em peso de emulsões de óleo em água (O/A) contra coalescência e separação de fases. Emulsões preparadas com dSWP ou SSPS em baixas concentrações demonstraram estabilidade limitada. Um efeito deletério de 1 M NaCl na estabilidade da emulsão foi observado, confirmando ainda mais a formação da camada mista dSWP – SSPS como o modo dominante de estabilização. No geral, este estudo mostrou que a presença de camadas interfaciais dSWP-SSPS promoveu a capacidade das emulsões O/W de resistir à coalescência de gotículas de óleo e separação de fases.

3 *Metodologia*

Conforme a água é adicionada ao gel de sílica, ela se adsorve aos grupos de silanol da superfície e cria “monocamadas” de água na superfície da sílica. A ligação de hidrogênio entre as moléculas de água permite monocamadas adsorvidas adicionais. A adição de 66% de água ao gel de sílica cria aproximadamente 26 monocamadas de água na superfície do gel na sílica. A espessura da camada de água foi otimizada para permitir que os compostos de petróleo bruto interagem com a água imobilizada e não com a superfície de gel de sílica subjacente, para garantir que a retenção seja baseada na interação de compostos de óleo com água (cromatografia de partição).

Assim as espécies interfacialmente ativas no petróleo bruto interagem fortemente com a água na fase estacionária e são retidas. Espécies que não interagem são eluídas com heptol [50:50 (v/v) heptano/tolueno]. A adição de um álcool à coluna rompe as ligações de hidrogênio da água e resulta na perda de algumas das camadas externas de água, o que inicia a eluição dos Mis. O tolueno é adicionado junto com o álcool como parte do segundo solvente de eluição para garantir a solubilidade adequada dos compostos interfacialmente ativos. A coleta do segundo solvente de eluição isola uma fração que contém compostos que foram retidos pela monocamadas de água da fase estacionária .

3.1 Experimento

- Preparação de gel de Sílica saturada com água a 66%:

100g de Sílica em gel cromatográfica (Fisher Scientific, 100–200 mesh, type 60A) foi colocada num beaker e seco no forno durante a noite (110 °C) para remover qualquer resíduo de água da sílica. - Após a secagem, 40g de água para cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram lentamente adicionados a 60g de Sílica. - A mistura foi agitada em um frasco com tampa até que a sílica em gel e a água se misturem uniformemente. - A quantidade de água adsorvida foi maximizada para garantir a

interação do analito com as moléculas de água ligadas à superfície da sílica (e não com a sílica) , mas mantida abaixo do que resultaria em “aglomeração. Assim, a sílica pareceria “seca” e seria um pó de fluxo livre após a hidratação.

- Preparação/carregamento de amostras e colunas:

Um total de 20 mL de heptol [50:50 (v/v) heptano/tolueno, JT Baker, grau de HPLC] foi adicionado a 1g de óleo bruto para criar uma solução a 5%. - Um total de 1g de sílica gel hidratada (66% de água) foi adicionado ao 5% de óleo bruto na solução heptol e a mistura agitada para gerar uma pasta. - Glass wool (lama de vidro) foi adicionada a uma pipeta de vidro de borossilicato de 5mL para criar uma “frit” no final da pipeta (agora uma coluna). - O 5% de óleo bruto na pasta de heptol/gel gel de sílica foi transferido para a coluna usando uma pipeta de vidro. - Heptol adicional (~até 5mL) foi empregado para enxaguar o frasco de amostra, completar a transferência para pasta e garantir o empacotamento uniforme da coluna.

- Isolamento do Material Interfacial:

O Heptol (~10mL) foi passado através da coluna para remover quaisquer compostos não retidos da coluna, e o eluente foi coletado em um frasco de vidro de 40 mL (fração 1). - Uma solução de 10:25 partes de metanol/tolueno (~10mL) foi adicionado à coluna quando o nível de solvente era ~5mm do topo da fase estacionária. - O eluente foi coletado no primeiro frasco até que o segundo eluente (que contém o IM e apareceu como gotículas de cor marrom claro/ creme) atingisse o final da coluna. - O segundo eluente foi coletado em um frasco de vidro de 25 mL (fração 2). Ambos os frascos foram secos sob gás N₂ até que os analitos estivessem livres de solvente. - Para reduzir a interferência de qualquer Silica residual que possa ser deslocada com o segundo sistema de solvente, o material da fração 2 é transferido para um novo frasco e extraído com diclorometano (DCM).

- Caracterização do MI por FT ICR-MS e por GCxGC:

O MI isolado do petróleo bruto será analisado por espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) e por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) em condições analíticas a ser estabelecidas posteriormente quando da análise das amostras.

- Forma de Análise dos Resultados

Neste trabalho será caracterizado MI isolado de petróleo. Para comprovar que o material isolado é de fato interfacialmente ativo será avaliado a estabilidade da emulsão ao longo do tempo. Com os resultados obtidos espera-se conhecer efetivamente a composição das espécies que são responsáveis pela estabilização de emulsões óleo/água e, com isso, espera-se entender melhor os procedimentos utilizados para gerar ou quebrar emulsões estáveis com o intuito de auxiliar na avaliação dos riscos que este problema possa causar em diferentes cenários da indústria de óleo e gás. Os resultados que serão gerados neste trabalho vão produzir conhecimento e, pela primeira vez, implementação de um método para obtenção de MI no Laboratório de Geoquímica do LENEP/UENF. Desta forma espera-se que o tema abordado neste projeto contribua para a formação de alunos em nível de graduação, e também de mestrado e doutorado.