

2

Emulsões na produção de petróleo

Uma emulsão é uma dispersão de pelo menos dois líquidos imiscíveis, tendo uma fase contínua que contém as demais fases (dispersas) na forma de pequenas gotas. Na produção de petróleo estes fluidos são tipicamente óleo e água. A emulsão formada pode ser de vários tipos, a mais comum é a emulsão água em óleo (a/o) que consiste numa dispersão de gotas de água tendo óleo como fase contínua (Fig. (2.1)). Quando a água é a fase contínua da emulsão esta recebe o nome de emulsão óleo em água (o/a) Fig. (2.2). Também podem acontecer emulsões mais complexas onde há pequenas gotas que se encontram suspensas em gotas maiores que por sua vez encontram-se suspensas na fase contínua. Este tipo de emulsão é chamado de emulsão múltipla (Fig. (2.3)).

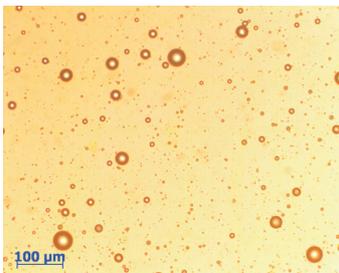


Figura 2.1: Emulsão água em óleo

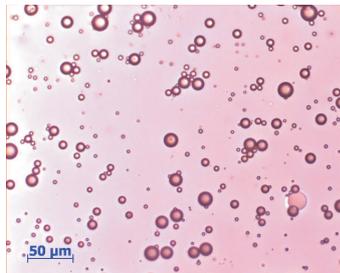


Figura 2.2: Emulsão óleo em água

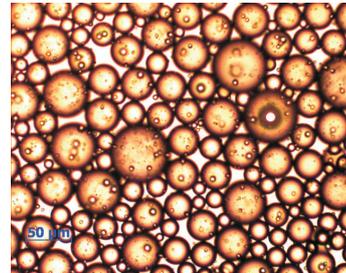


Figura 2.3: Emulsão múltipla a/o/a

O tipo de emulsão formada depende em grande medida dos volumes relativos das fases e do tipo de agente estabilizador (surfactante). Existem duas regras básicas em relação à natureza das fases presentes numa emulsão. A regra de Ostwald estabelece que quando a fração de volume de uma das fases é muito maior do que a outra, esta tende a ser a fase externa. Porém, quando as frações de volume das fases são muito próximas, outros fatores determinam o tipo de emulsão. A regra de Bancroft sugere que a fase na qual o agente emulsificante é mais solúvel tende a ser a fase contínua [12].

2.1

Estabilidade das emulsões

As emulsões são termodinamicamente instáveis, existe uma tendência natural para um sistema líquido/líquido se separar diminuindo a área interfacial e conseqüentemente a energia interfacial. Porém, a maioria das emulsões na produção de petróleo são estáveis pelo menos por algum tempo. Essa estabilidade cinética é atingida pela presença de agentes estabilizantes da emulsão

(surfactantes), que se concentram na interface óleo-água formando filmes que reduzem a tensão interfacial e promovem a dispersão e emulsificação das gotas [13]. Além de diminuir a tensão interfacial, os surfactantes aumentam a viscosidade interfacial e mantêm as gotas afastadas impedindo a coalescência das mesmas.

Uma molécula de surfactante típica é formada por uma parte polar e uma parte não polar. A parte polar, comumente chamada de cabeça é hidrofílica (afim à água) enquanto a parte polar chamada de cauda é hidrofóbica (afim aos óleos). Devido a suas propriedades químicas, as moléculas de surfactante tendem a se localizar na interface entre a água e o óleo ou entre a água e o ar. Existe uma concentração acima da qual a interface se satura e as moléculas excedentes começam formar aglomerados conhecidos como micelas. A Fig. (2.4) é uma representação da estrutura dos surfactantes e a formação das micelas. Esta concentração recebe o nome de concentração micelar crítica (CMC). A partir desta concentração a tensão interfacial entre as fases atinge o seu valor mínimo e não se altera significativamente com o aumento da concentração de surfactante.

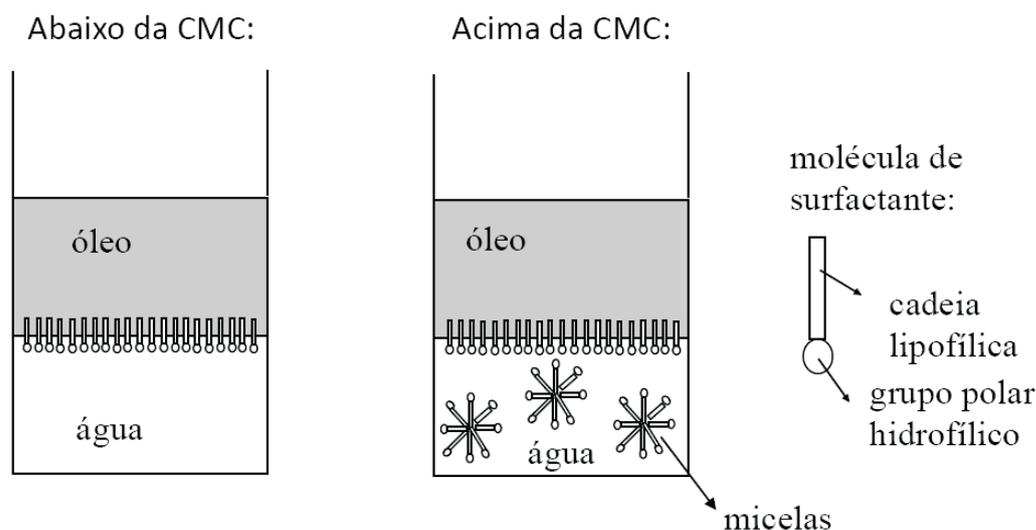


Figura 2.4: Estrutura dos surfactantes e formação de micelas

Outra propriedade importante dos surfactantes é o balanço hidrofílico lipofílico (HLB, Hydrophilic Lipophilic Balance, em inglês). Esta propriedade é uma medida de quão hidrofílica ou lipofílica é a molécula de surfactante. Na escala introduzida por Griffin [14, 15], um HLB de 1 corresponde a uma molécula totalmente hidrofóbica, enquanto um HLB de 20 ou mais corresponde a uma molécula totalmente hidrofílica. Segundo o HLB do surfactante, este tenderá a formar diferentes tipos de emulsão. A Tabela (2.1) apresenta as

aplicações dos surfactantes segundo seu valor de HLB.

Faixa	Aplicação
3-6	Emulsificante a/o
7-9	Agente Molhante
8-19	Emulsificante o/a
13-15	Detergente
15+	Solubilizador

Tabela 2.1: Aplicações dos surfactantes segundo o HLB

No óleo cru existem emulsificantes naturais nas frações de maior ponto de ebulição como resinas, asfaltenos, parafinas bases e ácidos orgânicos óleos-solúveis [16]. Estes são os principais componentes dos filmes que se formam ao redor das gotas das emulsões na produção de petróleo.

Partículas sólidas também podem agir como estabilizadores da emulsão, estas devem ser de tamanho muito menor ao das gotas e ser molhadas por ambas as fases para que possam se localizar na interface e agir como estabilizadores da emulsão. Argila, areia, produtos de corrosão, incrustações e alguns componentes da lama de perfuração são exemplos de partículas sólidas que podem estabilizar as emulsões. Produtos químicos presentes nos fluidos injetados no poço também podem agir como surfactantes, esse é o caso de alguns inibidores de corrosão, incrustações ou parafinas.

Os componentes dos agentes emulsificantes determinam a viscosidade interfacial da emulsão, esta propriedade pode ser entendida como a resistência dos filmes interfaciais a se deformar, serem drenados e se romperem [5]. A viscosidade interfacial é determinante na reologia e estabilidade da emulsão. Filmes muito rígidos formam uma barreira estrutural ao redor das gotas que retarda o processo de drenagem e ruptura do filme, dificultando sua coalescência.

A composição e pH da fase aquosa também contribui na estabilidade das emulsões. O pH da água afeta a rigidez dos filmes interfaciais e o tipo de emulsão produzida. pH baixo geralmente resulta na produção de emulsões água em óleo, enquanto pH alto favorece a produção de emulsões óleo em água.

As emulsões de petróleo variam consideravelmente quanto ao tamanho de gota, usualmente as emulsões apresentam uma distribuição de tamanhos e não um único tamanho de gota. Os diâmetros das gotas das emulsões na produção de petróleo encontram-se entre menor de $0,1\mu\text{m}$ até maior do que $50\mu\text{m}$. A distribuição de tamanho de gota da emulsão é decisiva na estabilidade da mesma. Quanto menores as gotas, mais estável é a emulsão e mais difícil a separação das fases.

2.2

Viscosidade e reologia das emulsões

A viscosidade de uma emulsão pode ser significativamente maior do que a viscosidade da água ou do óleo. Além disso, as emulsões exibem propriedades reológicas bastante mais complexas que as fases separadas devido principalmente à interação entre as gotas. A viscosidade da emulsão depende de vários fatores nos que se destacam a viscosidade das fases, a concentração das fases, a distribuição de tamanho de gota e a natureza do surfactante.

Comumente as emulsões só exibem comportamento Newtoniano quando o conteúdo da fase dispersa é muito pequeno [9]. Com o aumento do corte de água, as emulsões produzidas apresentam comportamento do tipo pseudo-plástico ("shear thinning"), onde a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, como mostra a Fig. (2.5). Emulsões também podem apresentar um comportamento visco-plástico (tipo Bingham), quando a alta concentração da fase dispersa cria uma estrutura que só é destruída ao se aplicar uma tensão maior a um determinado valor crítico. Esta tensão crítica é conhecida como tensão limite de escoamento.

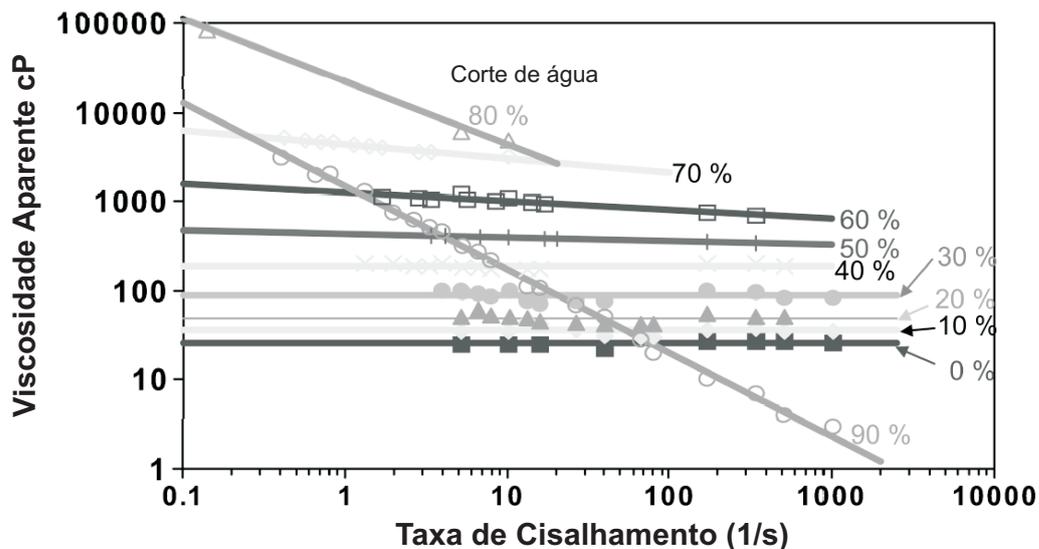


Figura 2.5: Viscosidade de emulsões de petróleo árabe a 125°F com diferentes cortes de água [4]

A distribuição de tamanho de gota é outra característica determinante na reologia da emulsão, quanto menor e mais uniforme o tamanho das gotas, maior a viscosidade da emulsão, este comportamento pode ser observado na Fig. (2.6). O aumento da viscosidade com a diminuição do tamanho das gotas é consequência do incremento das interações hidrodinâmicas pelo maior número

de gotas e da maior área interfacial que aumenta o efeito da viscosidade interfacial [17].

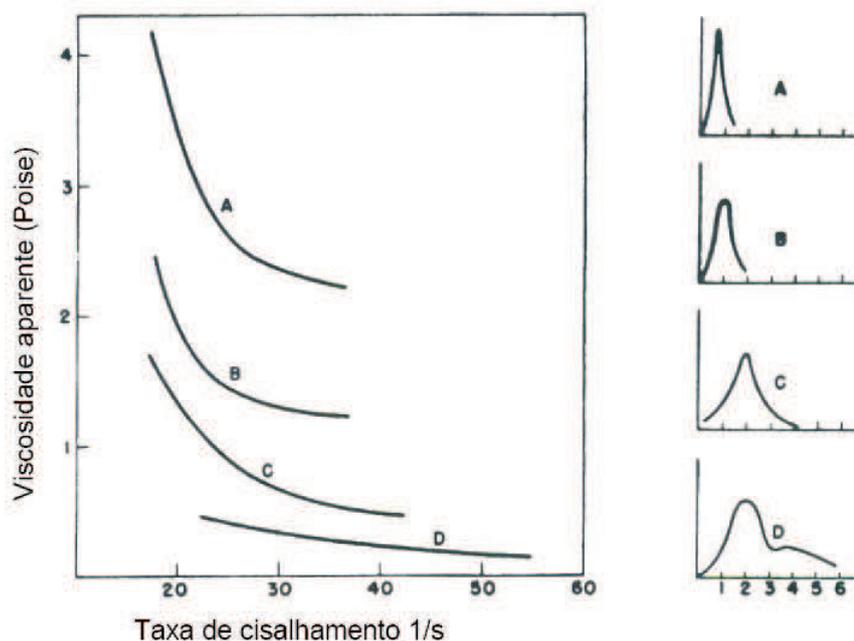


Figura 2.6: Viscosidades de emulsões para diferentes distribuições de tamanho de gota [5]

O aumento de viscosidade é um dos principais problemas da formação de emulsões na produção de petróleo já que altera os padrões de escoamento e leva a maiores perdas de carga nas linhas e equipamentos, podendo até impedir a produção.

2.3 Demulsificação

Além dos problemas operacionais que representa a ocorrência de emulsões nas diferentes etapas da produção e processamento, o petróleo deve cumprir com especificações de conteúdo de água e sais para a venda e transporte. Tipicamente o conteúdo de água e sedimentos no óleo não deve ultrapassar 0,2% em volume [4]. Estas especificações são necessárias para prevenir a corrosão e deposição de sais em dutos, navios e refinarias, além de evitar o gasto de energia pelo transporte desnecessário de líquido.

Dada a variedade de emulsões produzidas durante a produção de petróleo, os métodos e equipamentos de separação, assim como os produtos químicos utilizados, são específicos para cada caso. Além disso, as emulsões de um mesmo campo variam com o tempo fazendo ainda mais difícil o seu tratamento.

O processo para a separação de uma emulsão em suas duas fases constituintes envolve dois mecanismos principais: agregação e coalescência. Durante a agregação as gotas se aproximam umas das outras formando agregados. Porém, as gotas continuam como unidades independentes devido à existência dos filmes interfaciais. A taxa de agregação depende principalmente da diferença de densidades das fases e da viscosidade da fase contínua.

Durante a coalescência as gotas se fundem formando gotas maiores. Este é um processo irreversível que resulta da ruptura dos filmes interfaciais que envolvem as gotas. À medida que coalescem, diminui o número de gotas e a área interfacial da emulsão até que se completa a separação das fases. A viscosidade interfacial tem um papel muito importante neste processo, filmes rígidos são naturalmente muito difíceis de drenar levando a taxas de coalescência muito baixas.

Existem vários procedimentos que podem ser utilizados para a separação das emulsões. Geralmente para conseguir separar efetivamente uma emulsão é necessário utilizar vários deles combinadamente.

A separação mecânica consiste na diminuição da agitação e cisalhamento dos fluidos para que estes se separem devido à sua diferença de densidade. Isto se consegue em separadores multifásicos (hidro-ciclones, separadores centrífugos, separadores de platôs, decantadores, etc.) Os equipamentos são projetados para que os fluidos os percorram durante um determinado tempo, chamado de tempo de residência. Este é o tempo necessário para separar as gotas de diâmetro maior ou iguais a um determinado diâmetro crítico para o qual o equipamento é projetado.

A distribuição de tamanho de gota é muito importante no projeto dos equipamentos de separação mecânica. Emulsões com gotas maiores se separam mais rapidamente e requerem equipamentos com menores tempos de residência. Quando a distribuição é mais ampla, as gotas maiores que se movimentam mais rapidamente nos equipamentos arrastam consigo as gotas menores que vão alcançando, acelerando o processo [17]. A distribuição de tamanho de gota também influencia o tipo de separador a ser utilizado. Por exemplo, o separador de pratos não é recomendado para emulsões com diâmetros de gotas menores do que $30\mu\text{m}$. A separação por centrifugação não é eficaz com diâmetros de gotas menores do que $5\mu\text{m}$ [18].

A adição de substâncias químicas que neutralizem o efeito tenso-ativo dos emulsificantes é o método mais utilizado no tratamento de emulsões. Porém, dada a grande variedade em composição dos óleos, a escolha do demulsificante certo para cada óleo pode ser um processo complexo. Um demulsificante pode ser muito efetivo para a emulsão formada num determinado campo

e totalmente ineficaz para outro. A dosagem do produto também é crítica no êxito do tratamento. Pouca quantidade pode não conseguir separar a emulsão, mas já que os demulsificantes também são substâncias tenso-ativas, uma dosagem excessiva pode resultar na simples substituição do surfactante presente na interface da emulsão [4].

A adição de calor é uma ferramenta valiosa na separação de emulsões. A diminuição da viscosidade da fase contínua como resultado do aumento de temperatura acelera o processo de agregação. Também ajuda a desestabilizar os filmes ao reduzir a viscosidade interfacial porque a temperatura afeta a solubilidade dos agentes estabilizadores tanto no óleo como na água. Por exemplo, no caso de emulsões estabilizadas por parafinas, o incremento na temperatura resulta na re-dissolução da parafina no óleo, solucionando o problema. Porém, aquecer a emulsão é custoso e pode causar a perda das frações mais leves do óleo diminuindo sua qualidade e preço de venda. O aumento da temperatura também favorece a corrosão e a deposição de incrustações.

A aplicação de um campo elétrico é outro procedimento que pode ser utilizado na separação de emulsões água em óleo. Como as gotas de água possuem uma certa carga elétrica, ao ser aplicado um campo elétrico as gotas se alinham rapidamente. O campo elétrico também tem um efeito desestabilizador nos filmes interfaciais ao interferir com a polaridade dos surfactantes acelerando a coalescência [17].

A separação de emulsões é feita comumente utilizando simultaneamente vários dos procedimentos descritos anteriormente. A adição de calor reduz o tempo de residência nos separadores (separador menor) e a quantidade de químicos demulsificantes. Quando se usa separador eletrostático, a separação pode ser feita a menor temperatura diminuindo os custos de combustível e os problemas de corrosão, incrustação e perda de frações de menor peso molecular. Assim, uma análise econômica deve ser feita para determinar o tipo e tamanho dos equipamentos e o balanço entre calor, substâncias químicas e tamanho dos equipamentos, para obter a maior eficiência com menores custos.

2.4

Formação de emulsões em meios porosos

Como já discutido, a co-produção de água e óleo na forma de emulsão é indesejável para a operação dos campos, processamento e qualidade final do óleo. Como mencionado no primeiro capítulo desta dissertação, a formação de emulsões começa dentro do reservatório e continua durante transporte até a superfície e as instalações de tratamento. Os mecanismos que levam à formação de emulsões ainda não são totalmente compreendidos, especialmente aqueles

que levam a formação de emulsões no interior do meio poroso.

A recuperação secundária com injeção de água é o método mais utilizado em campos maduros. Com o passar do tempo os cortes de água aumentam consideravelmente diminuindo a rentabilidade desde campos. Quando a exploração é offshore, a situação é mais grave pela limitação de espaço para os equipamentos de tratamento. Geralmente, a produção se vê restringida quando se atinge a máxima capacidade de tratamento de água mesmo quando ainda se esta em condições de processar mais óleo.

Uma nova tecnologia que poderia aumentar a produção de petróleo e a rentabilidade destes campos é a separação óleo-água no fundo do poço (DWS, downhole water separation). Estes sistemas têm como objetivo reduzir os custos e impactos ambientais da co-produção de água. Para isso, deve-se realizar uma pré-separação dos fluidos no fundo do poço, a água separada é injetada numa formação subterrânea, evitando a sua elevação até a superfície, tratamento e re-injeção.

Desde os anos noventa, vários protótipos têm sido desenvolvidos e testados com pouco sucesso em varias regiões do mundo, principalmente nos Estados Unidos, Canadá e o Mar do Norte. Entre outros fatores o pouco entendimento dos fluidos que chegam ao poço é uma das causas para os resultados pouco satisfatórios destes equipamentos [19, 20].

Embora a formação de emulsões estáveis durante a produção de petróleo seja geralmente uma condição indesejada, existem algumas situações nas que pode resultar vantajoso. Esse é o caso dos poços com tendência à formação de hidratos. Estas estruturas cristalinas se formam quando há o contacto água-gás a baixas temperaturas e altas pressões. Pela sua rápida cristalização estes causam bloqueios severos que podem levar a longas paradas de produção. Tem sido observado em campos nos quais produção acontece na forma de emulsão água em óleo, que os hidratos produzidos, podem ser transportados sem causar entupimento das linhas de escoamento.

A nucleação dos hidratos acontece na interface óleo-água, a cristalização pode continuar até solidificar toda a área superficial da gota. Os filmes interfaciais que estabilizam a emulsão, também previnem a agregação das partículas dispersas, facilitando seu escoamento e transporte e impedindo a formação de bloqueios nos dutos [21]. Estas observações sugerem que as emulsões água em óleo poderiam ser utilizadas como transporte natural para hidratos em baixas temperaturas e pressões elevadas, eliminando a necessidade de inibidores termodinâmicos ou cinéticos [21, 22].

Para que as emulsões água em óleo possam transportar efetivamente os hidratos, a emulsificação deve acontecer antes do fluido entrar no envelope

de formação de hidratos. Para esta aplicação, é essencial poder controlar efetivamente as características morfológicas da emulsão formada. O corte de água deve ser mantido em níveis baixos, a inversão de fases da emulsão nestes casos resultaria no entupimento dos dutos.

Um processo dirigido à recuperação de óleos extra pesados e betumes é a drenagem gravitacional assistida por vapor (SGAD; Steam Assisted Gravity Drainage). Neste método, pares de poço horizontais sendo um produtor e outro injetor são perfurados com separação vertical de uns poucos metros. Vapor é injetado no poço superior, o vapor se expande pelo reservatório formando uma câmara de vapor que aquece o óleo circundante diminuindo sua viscosidade. Os fluidos escoam até o poço inferior onde são produzidos com ajuda da gravidade, como mostrado na Fig. (2.7).

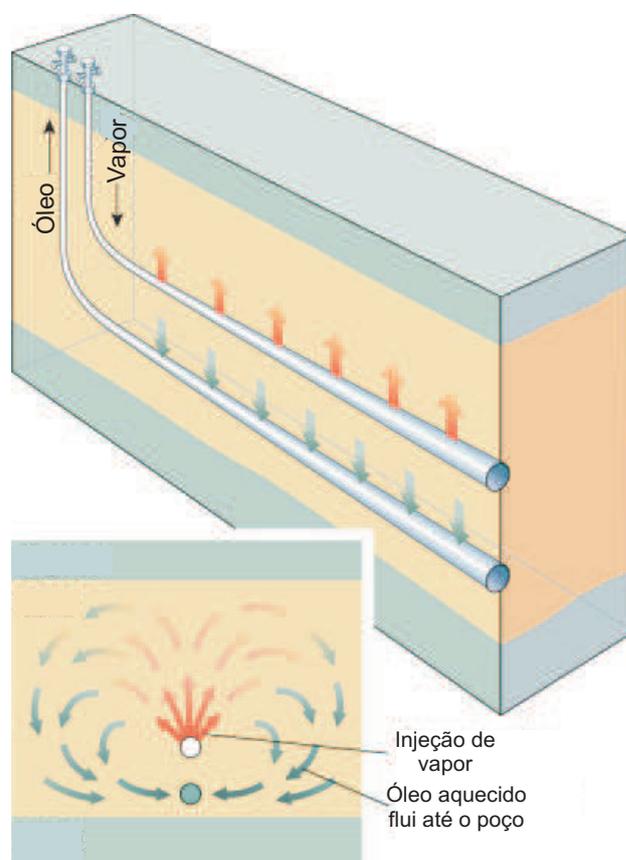


Figura 2.7: Drenagem gravitacional assistido por vapor Fonte: Slb Glossary [6].

Este método utiliza valores típicos de razão de vazão de vapor injetado/óleo em torno de três e os fluidos são produzidos na forma de emulsões estáveis. Porém existe pouca informação de onde se forma a emulsão e quais os efeitos na recuperação do óleo. Pesquisas sugerem que se as emulsões se formam na interface entre o vapor e o óleo dentro do reservatório, o escoamento das gotas de água na zona de óleo facilitaria a transferência de calor por con-

vecção melhorando a recuperação [23]. Um melhor entendimento da formação de emulsões dentro dos meios porosos poderia ser de grande utilidade para conseguir melhores eficiências neste método de recuperação.

A formação de emulsões em meios porosos é um assunto pouco explorado, encontram-se poucas publicações sobre este tema. A maioria dos estudos são focados no escoamento de emulsões em meio porosos, mas pouca atenção é dada aos processos de emulsificação e às características morfológicas das emulsões produzidas nos meios porosos.

Alguns estudos experimentais têm sido feitos com o objetivo de entender quais as variáveis que favorecem a formação de emulsões em meios porosos. Cuthiell et al. [24] estudaram a geração de emulsões no escoamento em amostras de diferentes tipos de areia. Eles observaram o conteúdo de água emulsificada depois de injetar óleo e água como fases separadas modificando vários parâmetros no experimento. Identificaram que em baixas vazões acontece pouca emulsificação, mas que a partir de certa vazão crítica há um incremento significativo na emulsificação. Esta vazão crítica diminui com o aumento na permeabilidade do meio poroso e foi menor em areia molhável ao óleo. Seus resultados sugerem que o número de capilaridade (Ca) da fase oleosa é o número adimensional que descreve as condições em que acontece emulsificação.

Janssen et al. [20] realizaram um estudo experimental para investigar as características das emulsões óleo em água geradas em meios porosos com grandes cortes de água nas condições existentes nas proximidades do poço. Injetando água e óleo em diferentes amostras de meio porosos, observaram a formação de emulsões com diâmetros de gota similares ao tamanho de poro dos meios porosos utilizados. Os resultados do estudo mostraram que o tamanho de gota da fase dispersa nestas condições é função do gradiente de pressão e a tensão interfacial entre os fluidos. Também registraram o efeito da molhabilidade do meio poroso na morfologia da emulsão.