

**35° Congresso Latino-Americano de Química/61° Congresso Brasileiro de Química
ABQ, Rio de Janeiro, 14 a 18 de Novembro 2022**

Tema de Debate: Físico-Química

***A Química e a RMN nas Várias Atividades
da Indústria do Petróleo e Gás***

**Sonia Maria Cabral de Menezes
scdemenezes@yahoo.com**



Meio Ambiente



Produção



Petroquímica



Energias Renováveis



QUÍMICA



Perfuração



Exploração



Refino



Transporte



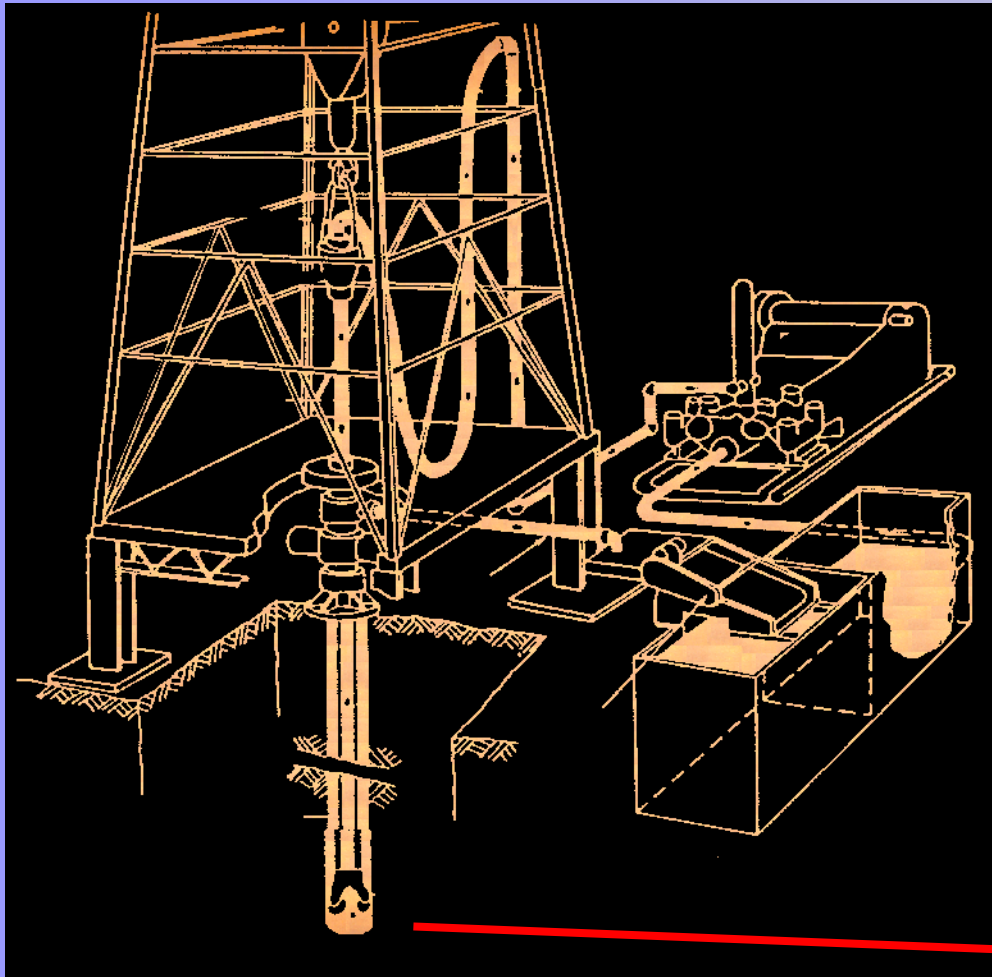
Produtos

PERFURAÇÃO



PERFURAÇÃO

Qual a composição adequada para o fluido de perfuração?



TRAJETÓRIA DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO

SUPERFÍCIE



FUNDO DO POÇO



SUPERFÍCIE

Broca

PERFURAÇÃO



Broca

PERFURAÇÃO

Garantir Segurança Operacional e Proteção ao Meio-Ambiente

Sustentar as Paredes do Poço

Carrear os Cascalhos Perfurados pela Broca

Minimizar Problemas de Torque e Arraste

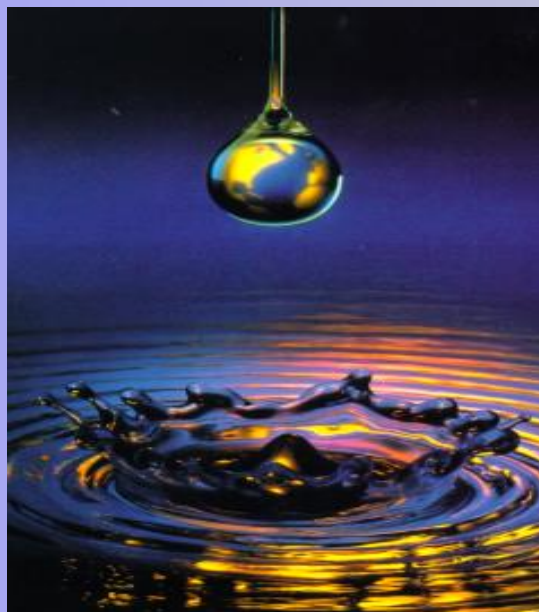
Prevenir Corrosão da Coluna e Equipamentos de Superfície

Resfriar a Broca

Inibir a Reatividade de Formações Argilosas

Evitar Danos à Formação Produtora

Manter Sólidos em Suspensão



PERFURAÇÃO



Composição do Fluido de Perfuração:

- Solução Salina (35-40%)
- Hidrocarbonetos (50-55%)
- Inorgânicos (Argila, CaO, etc.)
- Aditivos (Emulsificantes, anti-espumantes, etc.)

IBAMA: Descarte de cascalhos:
Máximo de 6,9% m/m hidrocarbonetos



PERFURAÇÃO

METODOLOGIA UTILIZADA: API RECOMMENDED PRACTICE 13B-2 (Retorta)

- Destilação
- Medida: volume (água/hidrocarboneto)
- Pequena quantidade de amostra



PERFURAÇÃO

DESAFIO: Desenvolver método rápido para determinação do % de óleo e água em cascalhos de perfuração

TÉCNICA: RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)



PERFURAÇÃO

Desafio: Acompanhar o teor de água e hidrocarbonetos em cascalhos de perfuração durante secagem por microondas



Teste: 3 velocidades da esteira partindo-se de 3 diferentes concentrações de hidrocarbonetos no cascalho

PERFURAÇÃO

Curvas de Calibração (14 amostras)

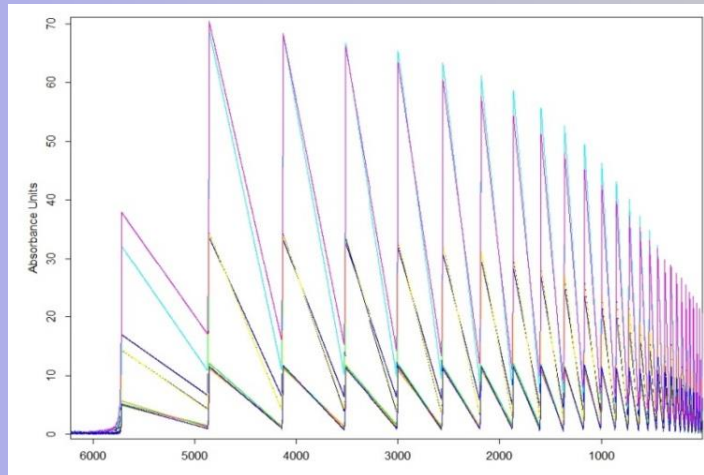
Amostra	Água			Hidrocarboneto		
	Massa (g)	Correção (g)	Residuo	Massa (g)	Correção (g)	Residuo
1	2.68	2.413	0.267	1.55	1.678	-0.128
2	0.93	1.685	-0.755	3.65	2.851	0.799
3	10.69	11.05	-0.356	14.79	14.82	-0.034
4	2.74	2.048	0.692	2.06	2.647	-0.587
5	10.33	9.998	0.332	17.19	16.93	0.262
6	6.71	6.605	0.105	7.83	7.766	0.0637
7	4.61	4.527	0.0835	10.04	9.985	0.0552
8	3.2	2.492	0.708	1.44	1.666	-0.226
9	0.83	1.757	-0.927	3.64	2.881	0.759
10	11.23	10.99	0.238	14.93	14.84	0.0939
11	1.83	1.94	-0.11	2.09	2.722	-0.632
12	9.68	9.993	-0.313	16.56	16.87	-0.312
13	6.11	6.536	-0.426	7.97	7.714	0.256
14	5.06	4.598	0.462	9.58	9.949	-0.369



PERFURAÇÃO

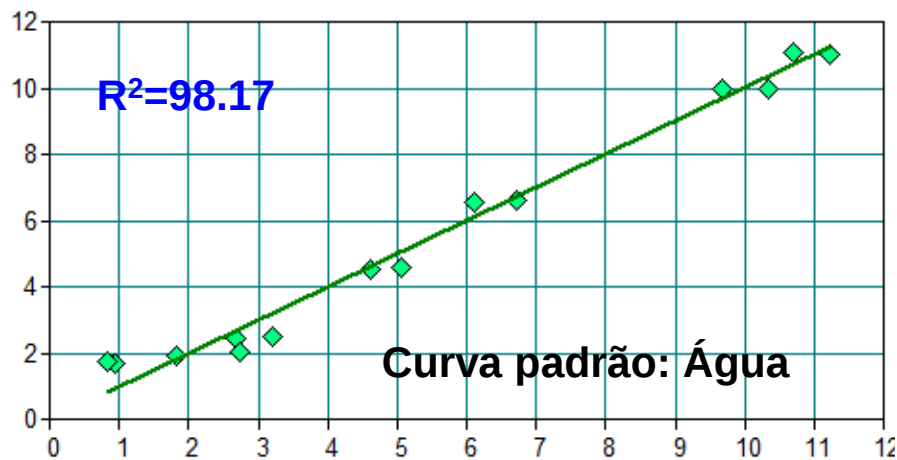


Dados
RMN



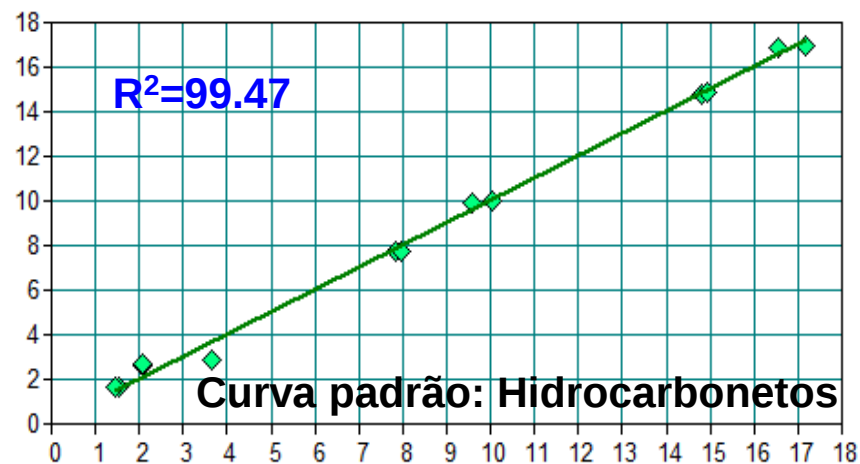
Análise Multivariada: OPUS

Fit vs True / Água [g] / Calibration



Rank: 4 $R^2 = 98.17$ RMSEE = 0.605 RPD: 7.4
Validation No 2 + 141217_Otimized_2.q2

Fit vs True / Oleo [g] / Calibration



Rank: 4 $R^2 = 99.47$ RMSEE = 0.518 RPD: 13.7
Validation No 2 + 141217_Otimized_2.q2

PERFURAÇÃO

RESULTADOS

Teste	Veloc.(kg/h)	Nominal	RMN			
		Inicial [%]	Inicial [%]		Final [%]	
		Hidrocarb.	Água	Hidrocarb.	Água	Hidrocarb.
1	250	7.5	5.6	9.0	0.8	0.7
2	500	7.5	5.9	8.4	2.0	0.7
3	750	7.5	6.0	8.6	3.1	1.8
4	250	10.0	8.2	9.8	0.9	0.6
5	500	10.0	8.5	9.9	1.1	0.6
6	750	10.0	8.6	9.5	3.2	3.2
7	250	12.5	9.9	11.6	1.9	0.6
8	500	12.5	9.7	12.3	2.0	0.7
9	750	12.5	9.3	12.9	3.9	7.1

PERFURAÇÃO

CONCLUSÕES

NOVO MÉTODO (RMN):

- Usa quantidade de amostra mais representativa
- 30s por determinação
- Pode ser usado em campo



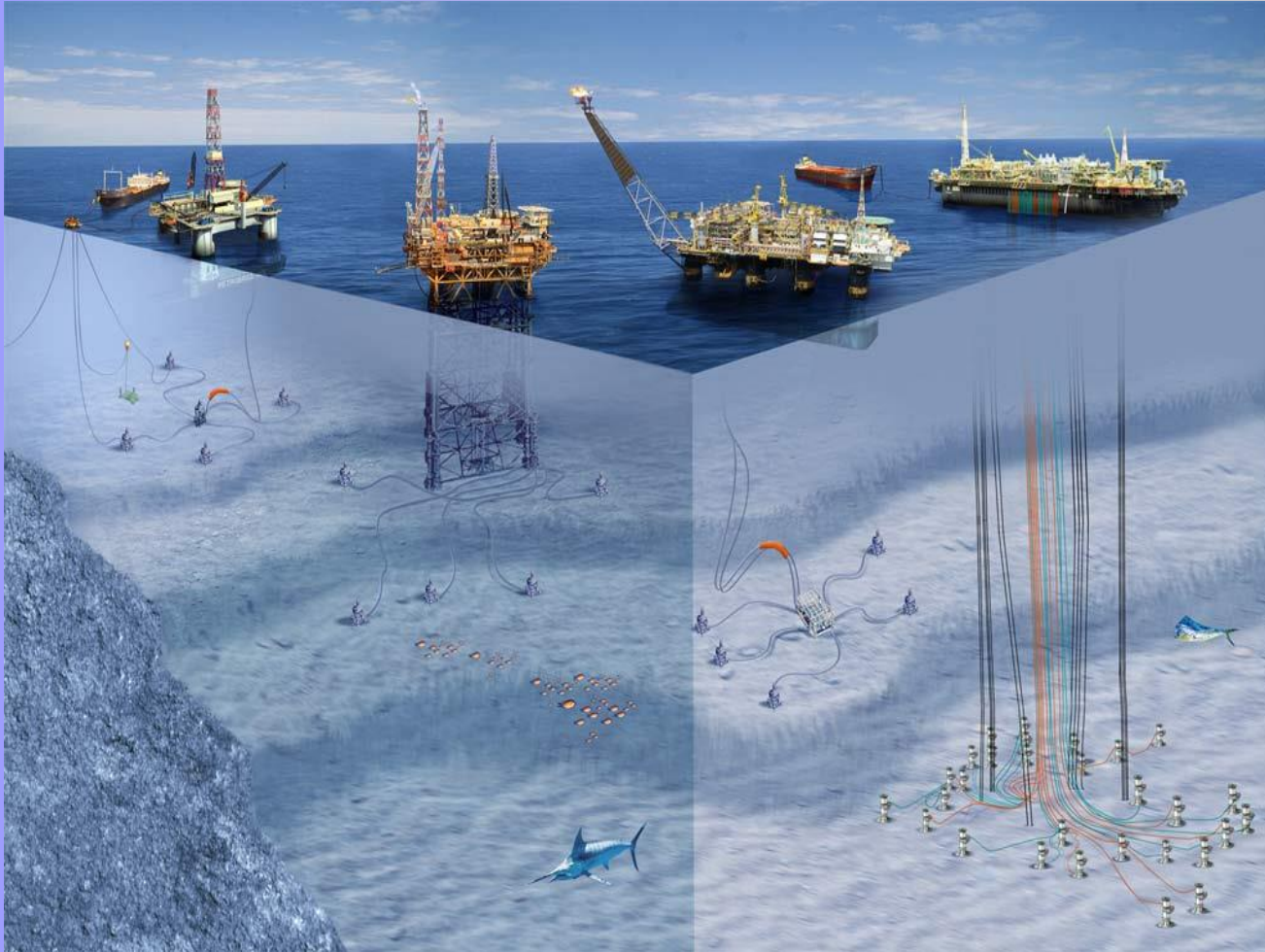
PRODUÇÃO

OS DESAFIOS DA PRODUÇÃO NO PRÉ-SAL

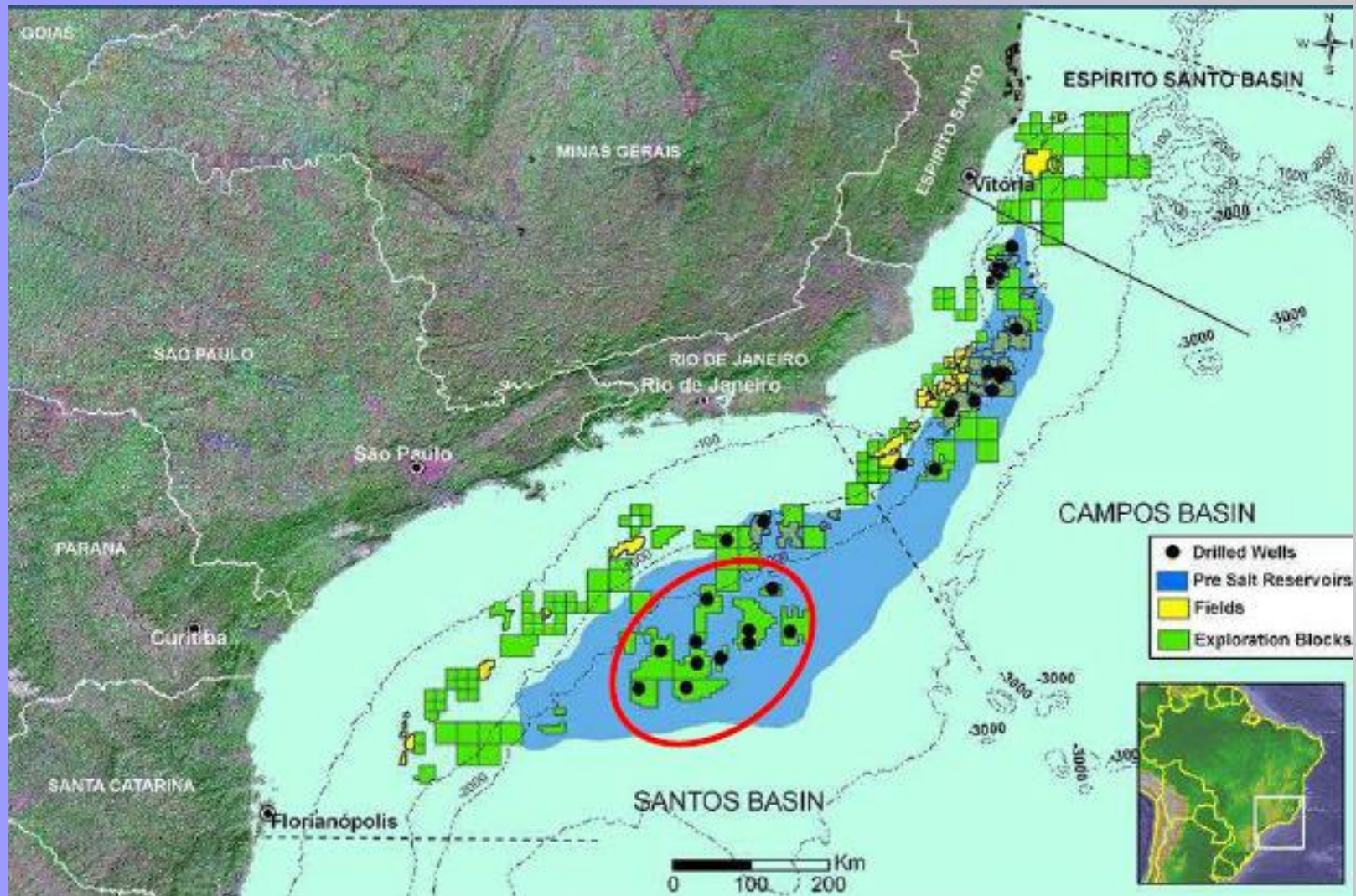


PRODUÇÃO

OS DESAFIOS DA PRODUÇÃO NO PRÉ-SAL

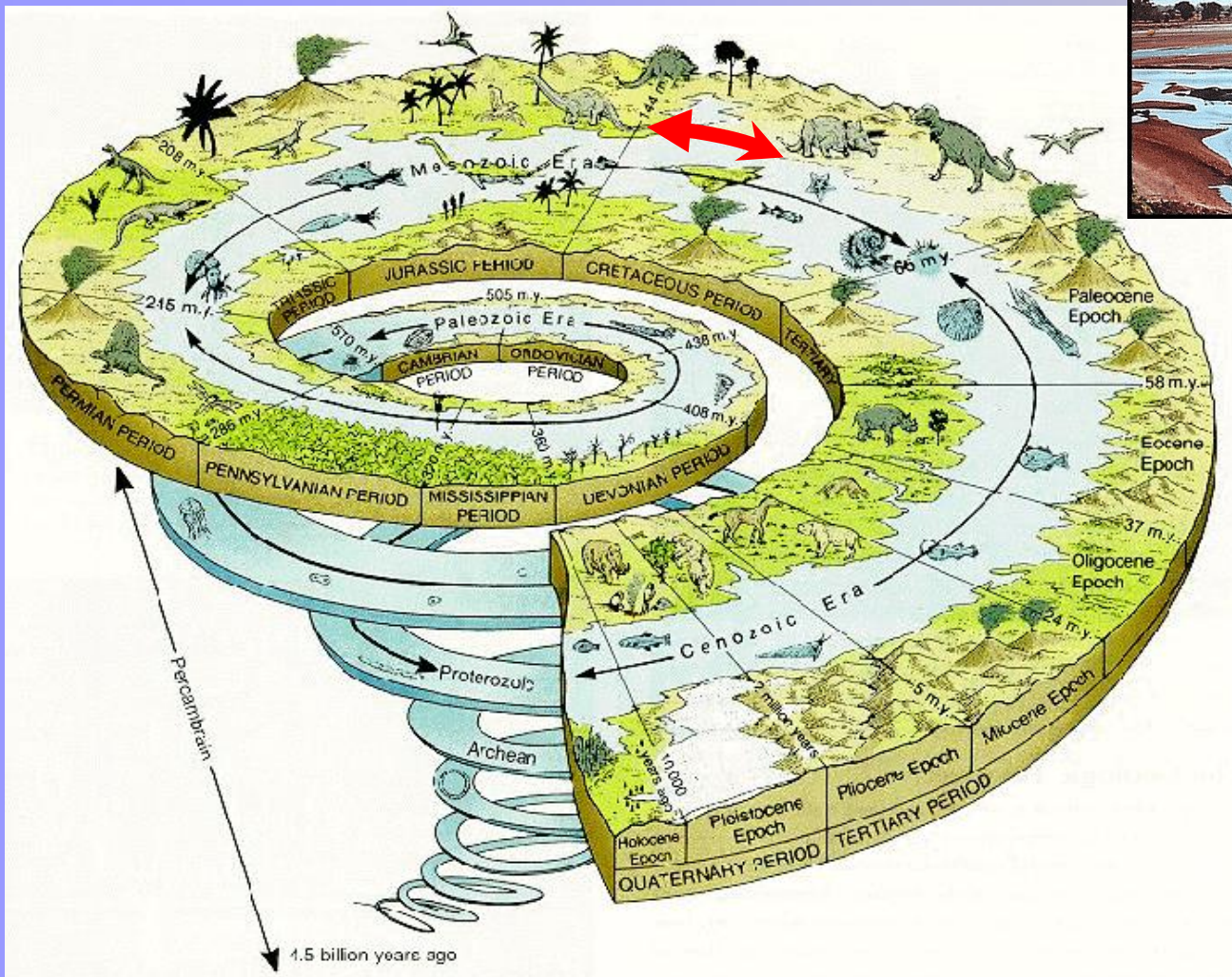


PRODUÇÃO

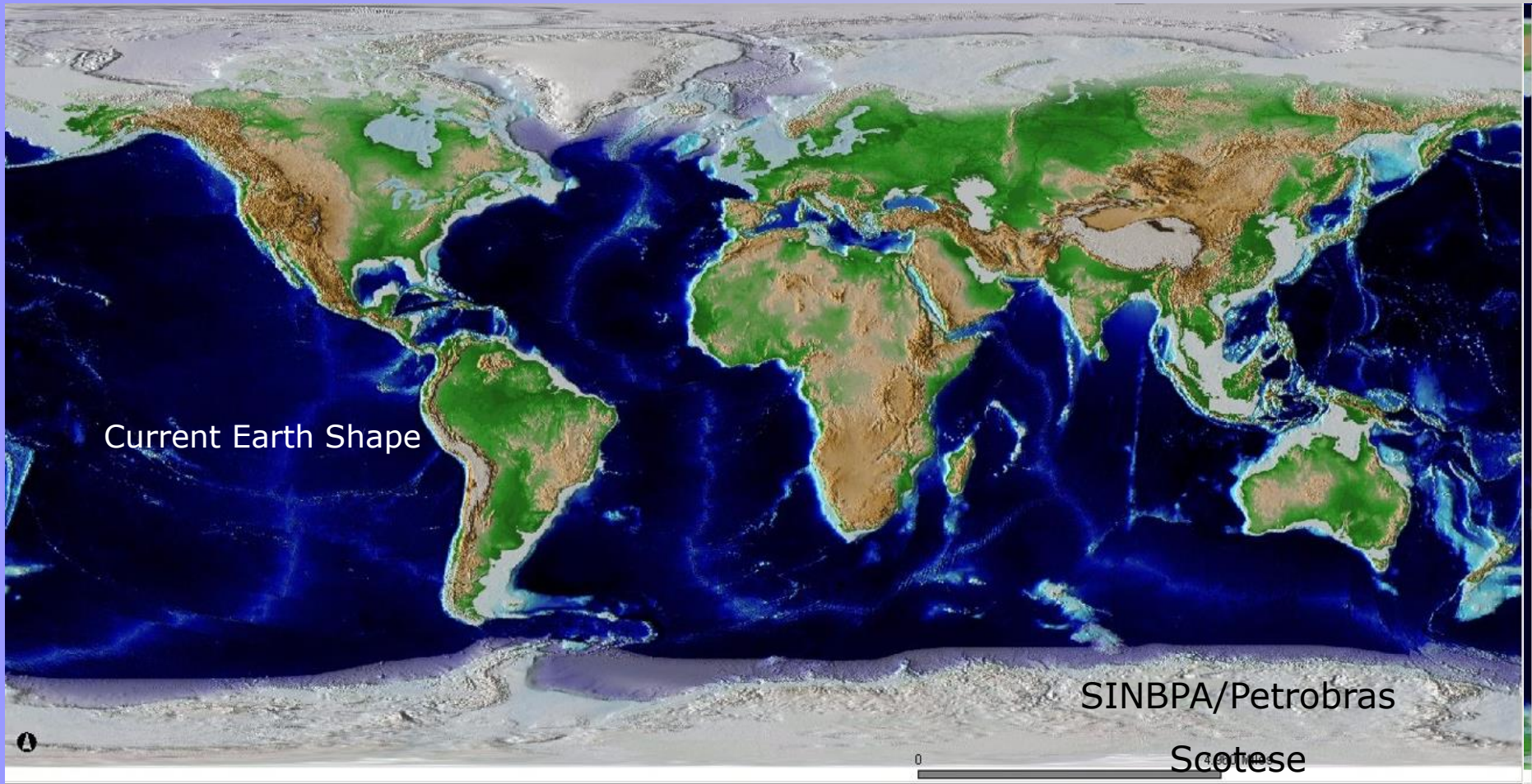


PRODUÇÃO

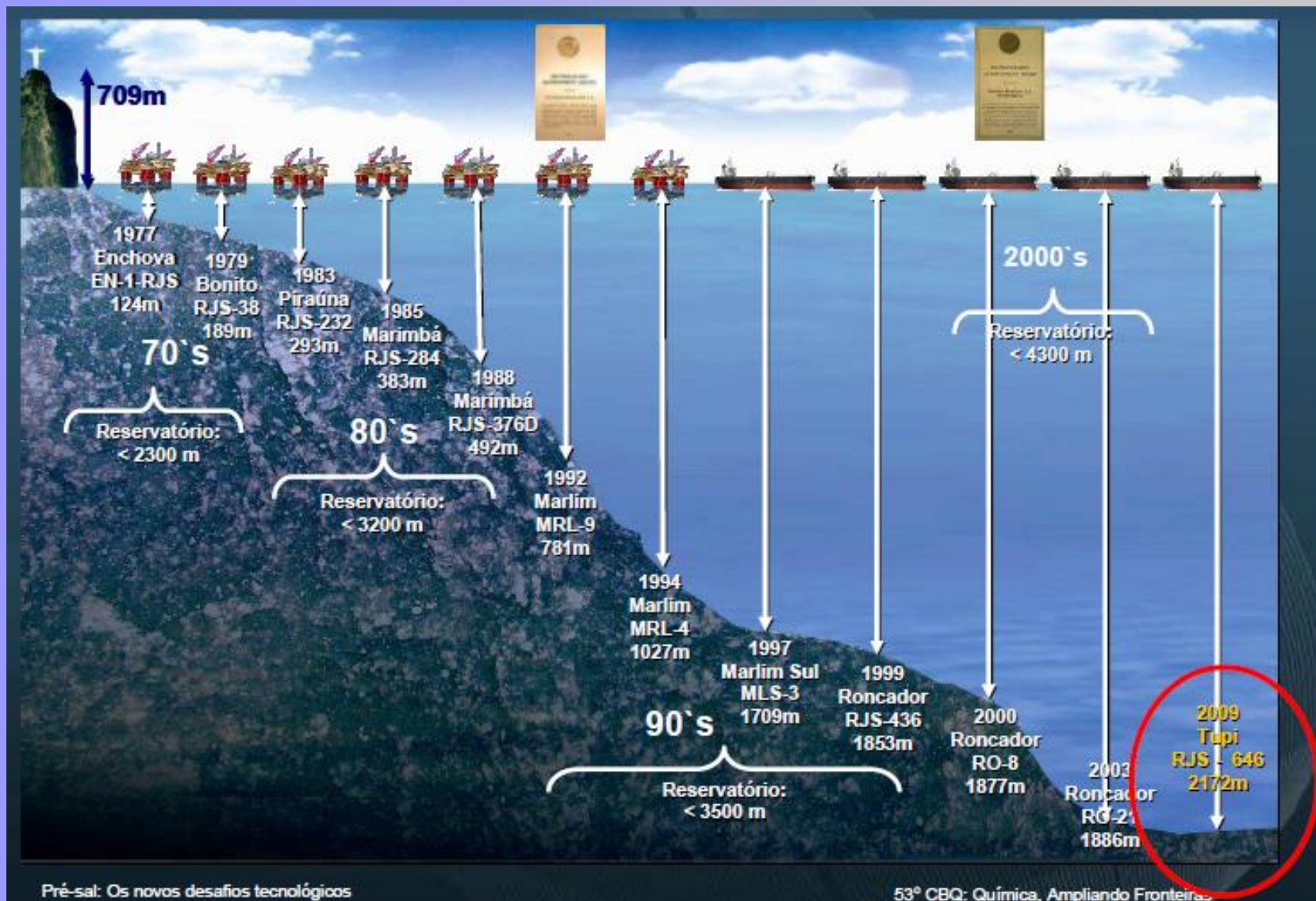
Idade Geológica: Pré-sal



PRODUÇÃO

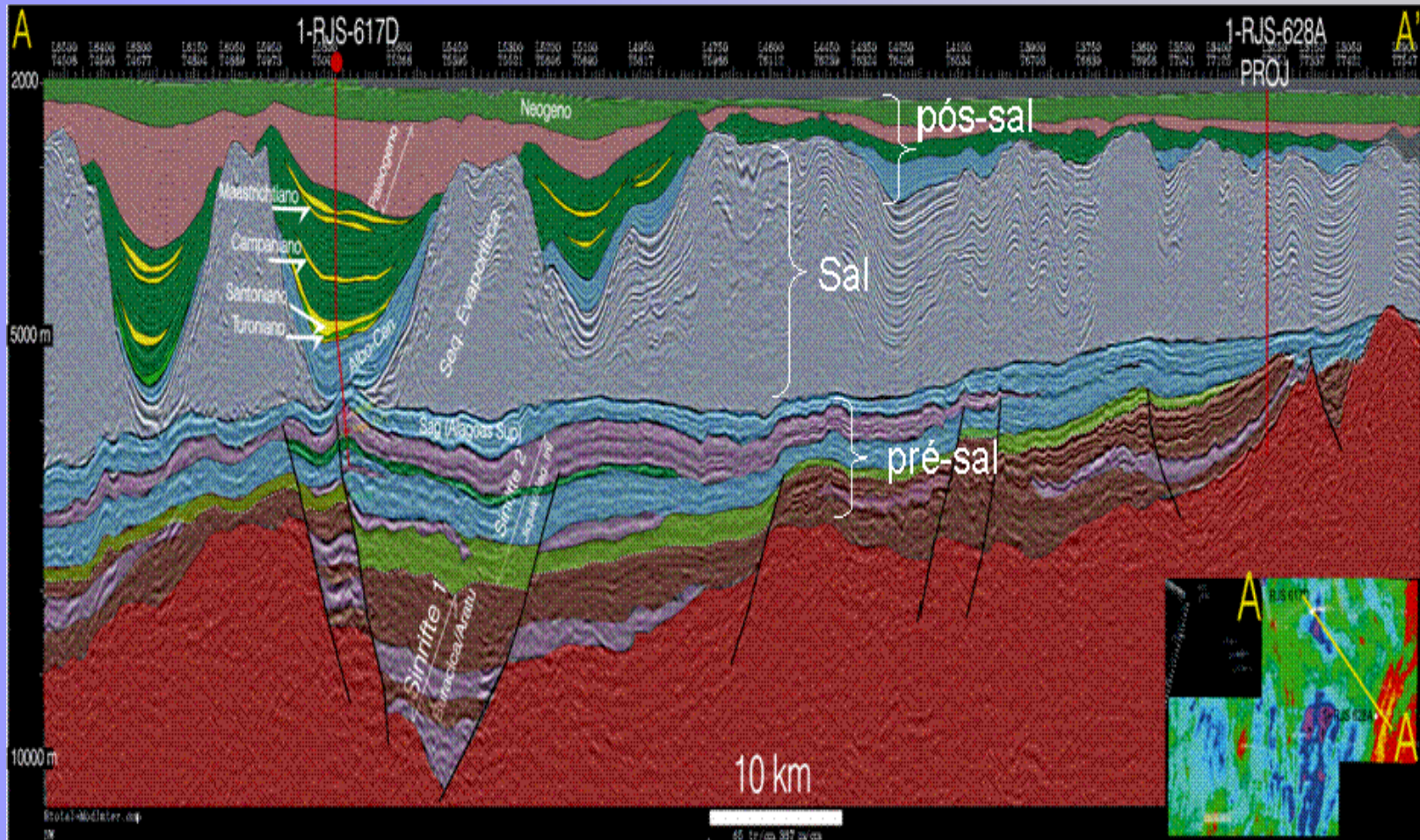


PRODUÇÃO

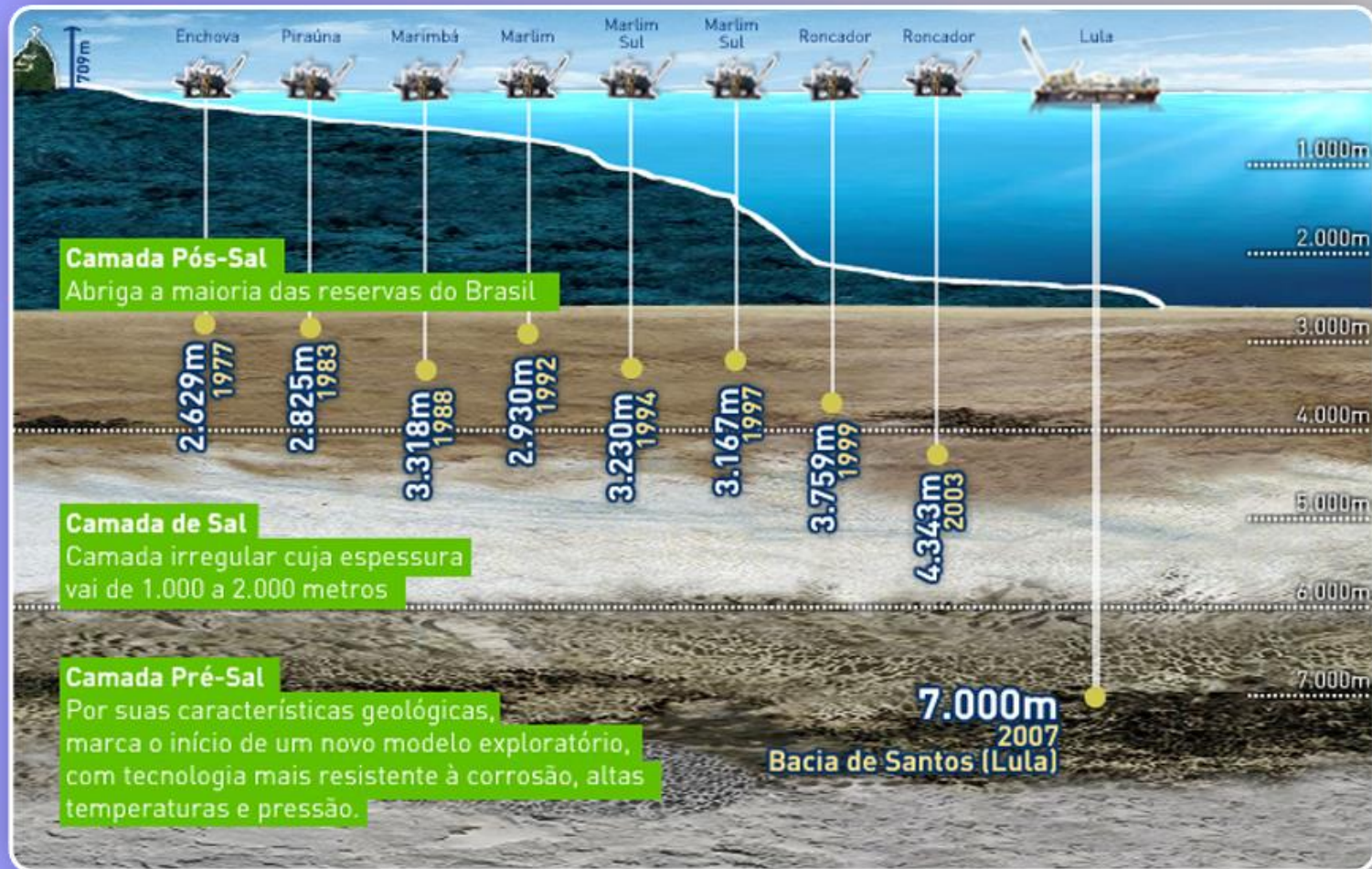


PRODUÇÃO

Interpretação sísmica



PRODUÇÃO

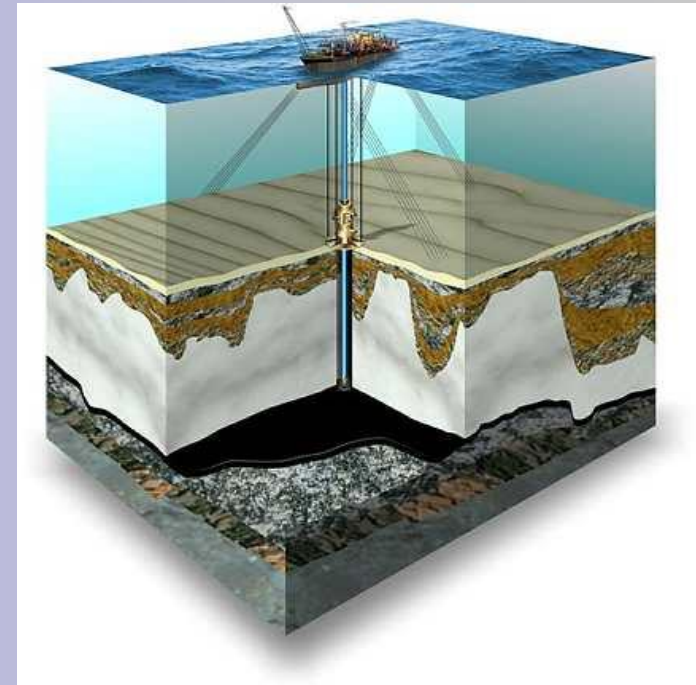


PRODUÇÃO PRÉ-SAL HOJE: > 75% DO TOTAL DE PETRÓLEO PRODUZIDO NO PAIS

PRODUÇÃO

Características dos Reservatórios do PRÉ-SAL:

- Rocha Carbonática (Calcita/Dolomita)
- Localizado a ~300 km da costa
- Lâmina d'Água : ~2.200 m
- Espessura Camada de Sal: ~ 2.000 m
- Profundidade Total : 5.000 - 7.000 m
- API Oil : 28-30°
- Viscosidade Óleo: ~1 cP
- CO_2 e H_2S no gás



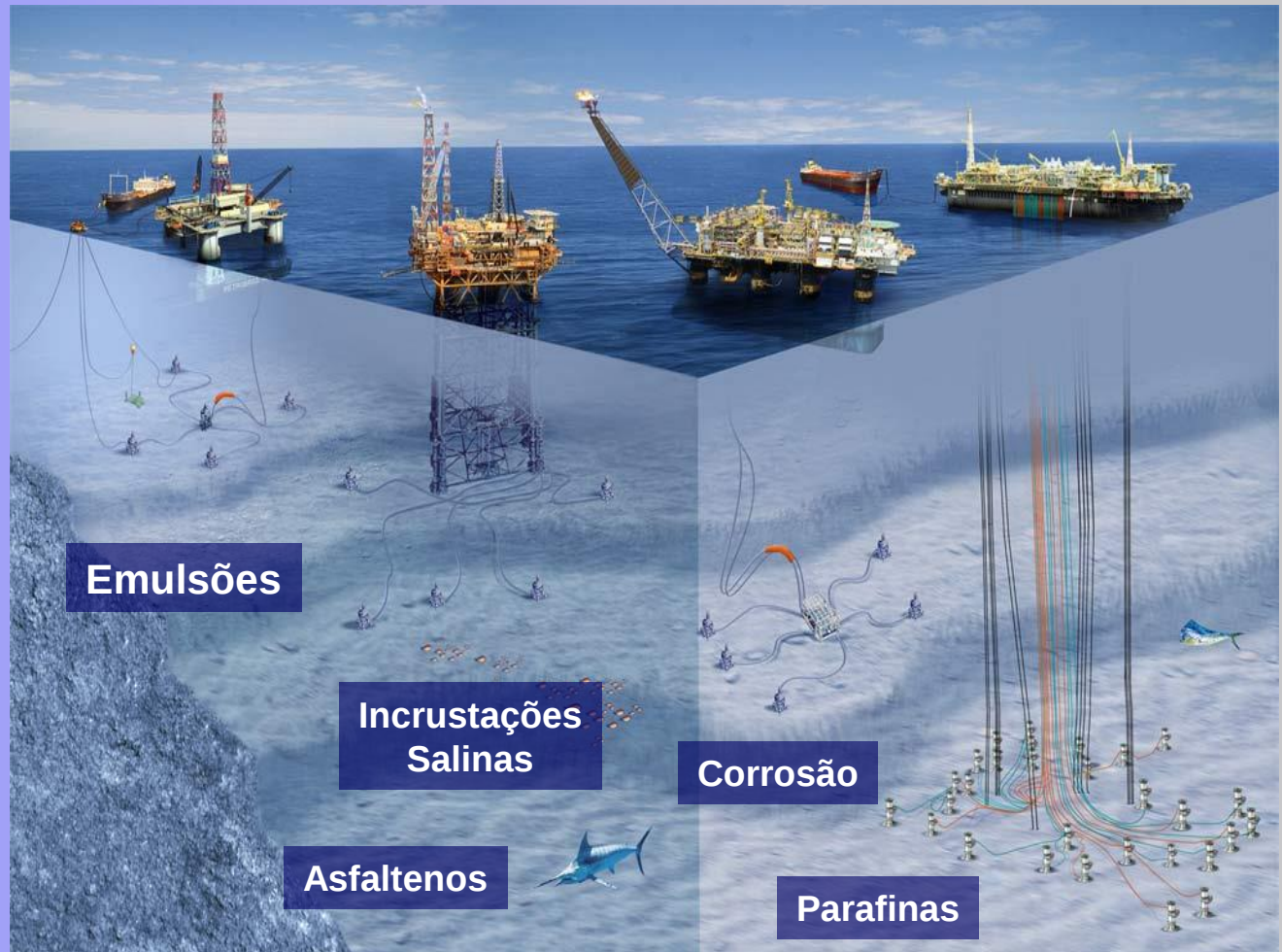
PRODUÇÃO

ADITIVOS INJETADOS

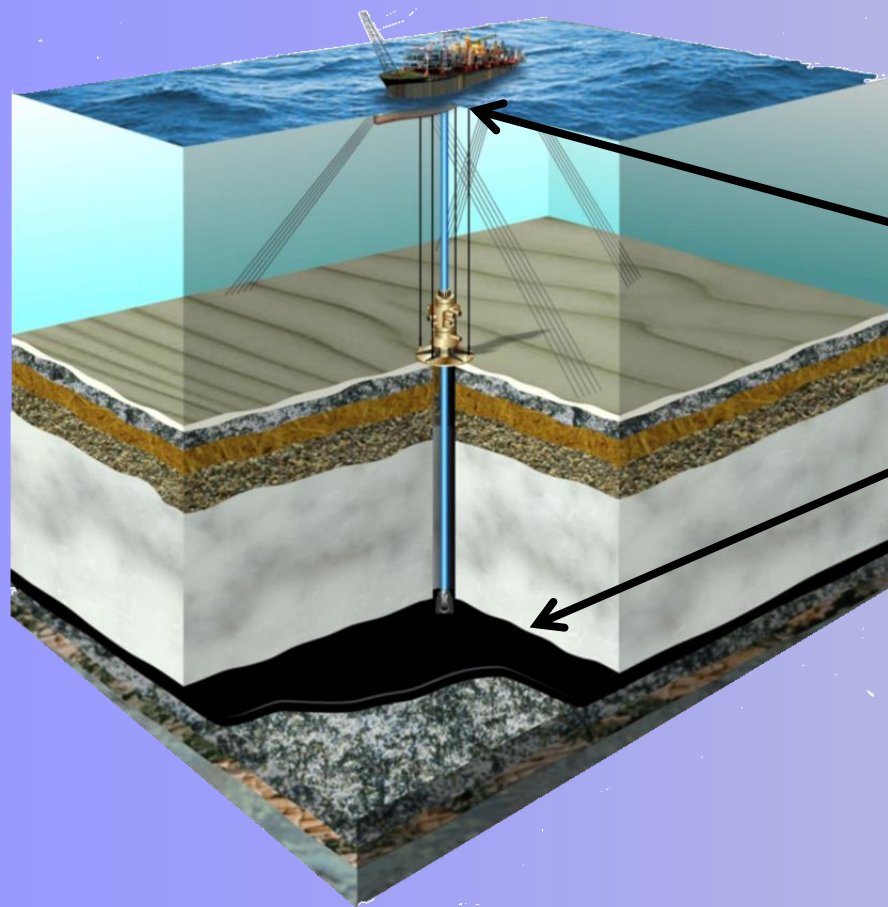
- Desemulsificante
- Sequestrante de H_2S
- Inibidor de incrustação
- Inibidor de corrosão
- Inibidores de hidratos
- Polieletrólitos
- Biocida
- Etanol
- MEG ...

INJEÇÃO

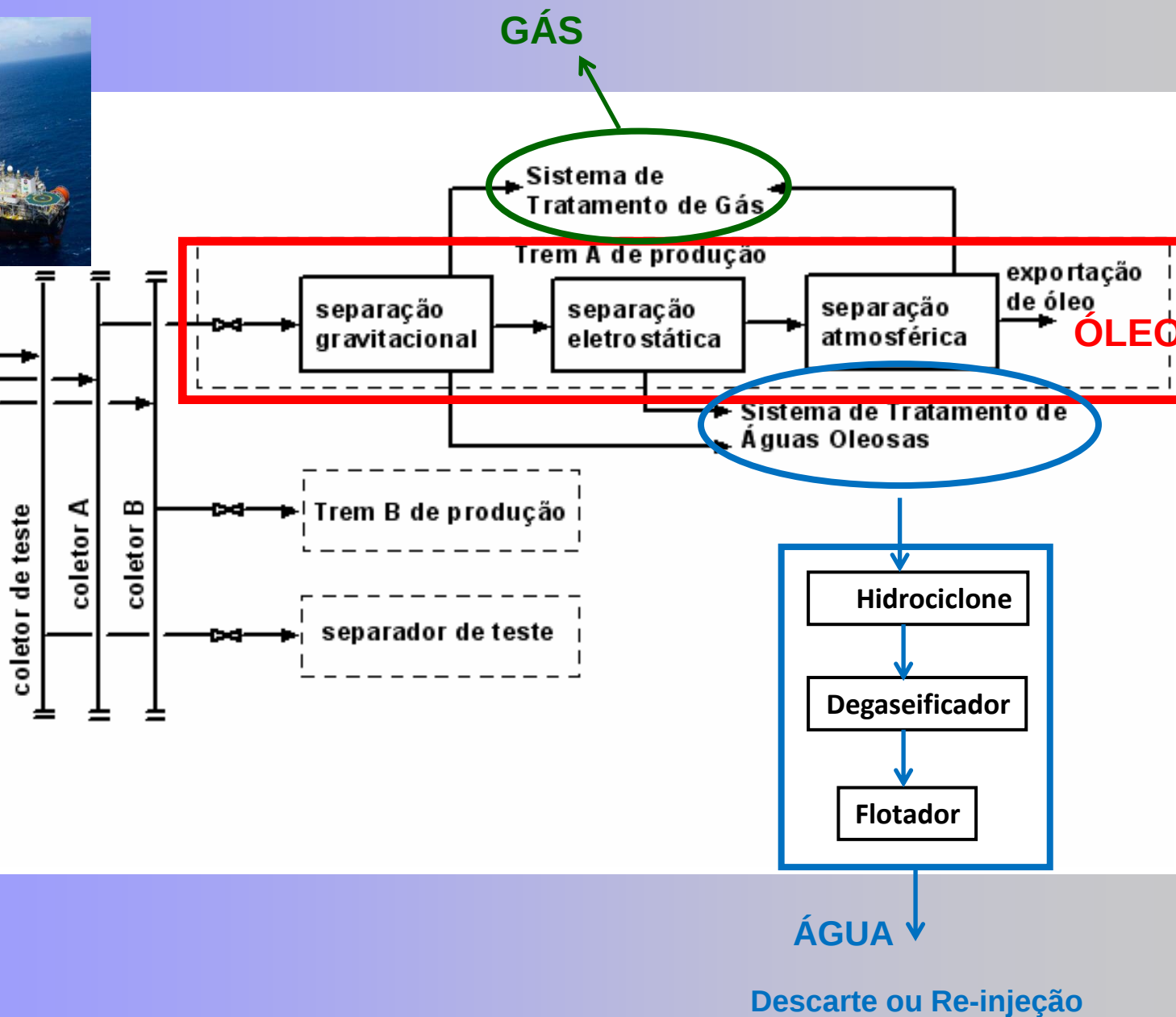
- Submarino
- Superfície



PRODUÇÃO

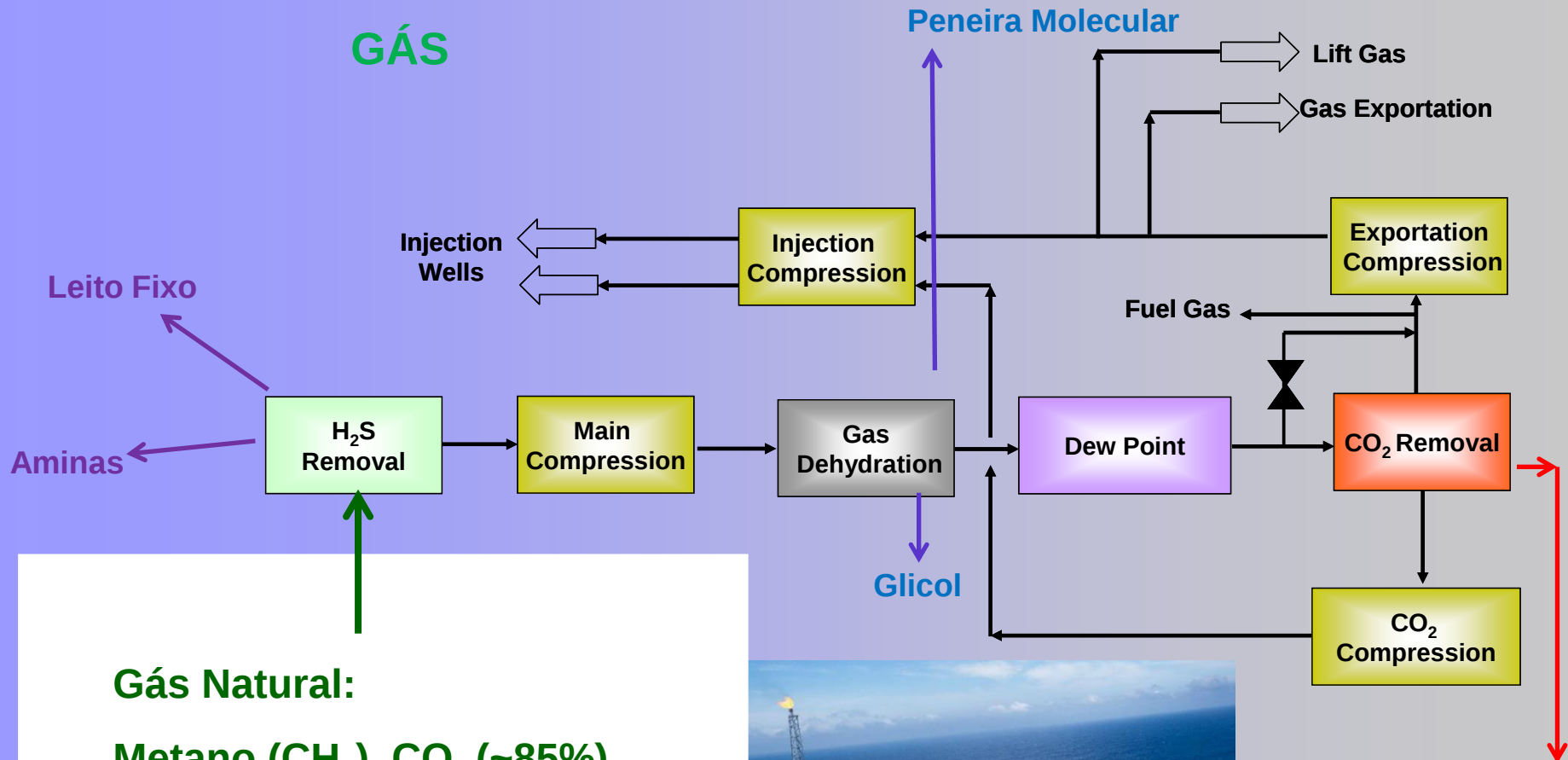


PRODUÇÃO



PRODUÇÃO

GÁS



Gás Natural:

Metano (CH₄), CO₂ (~85%)

C₂-C₃, C₄⁺

H₂S

H₂O

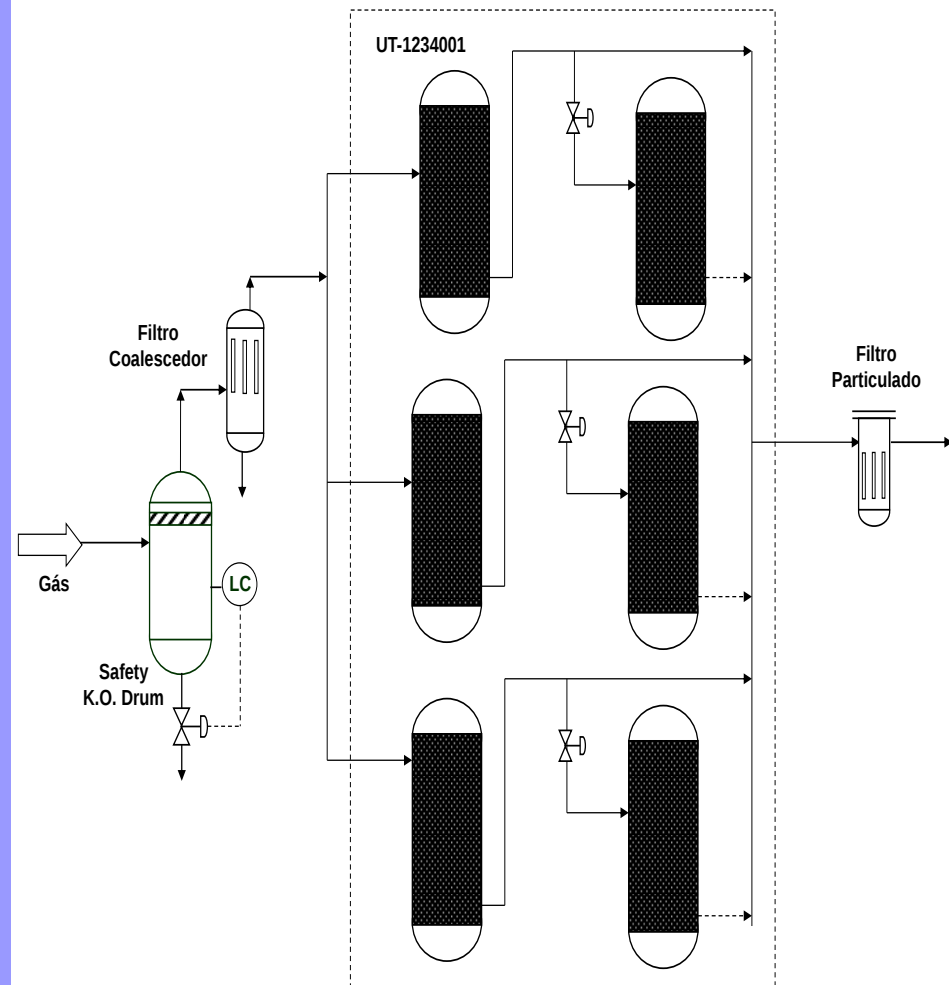


Membrana Polimérica

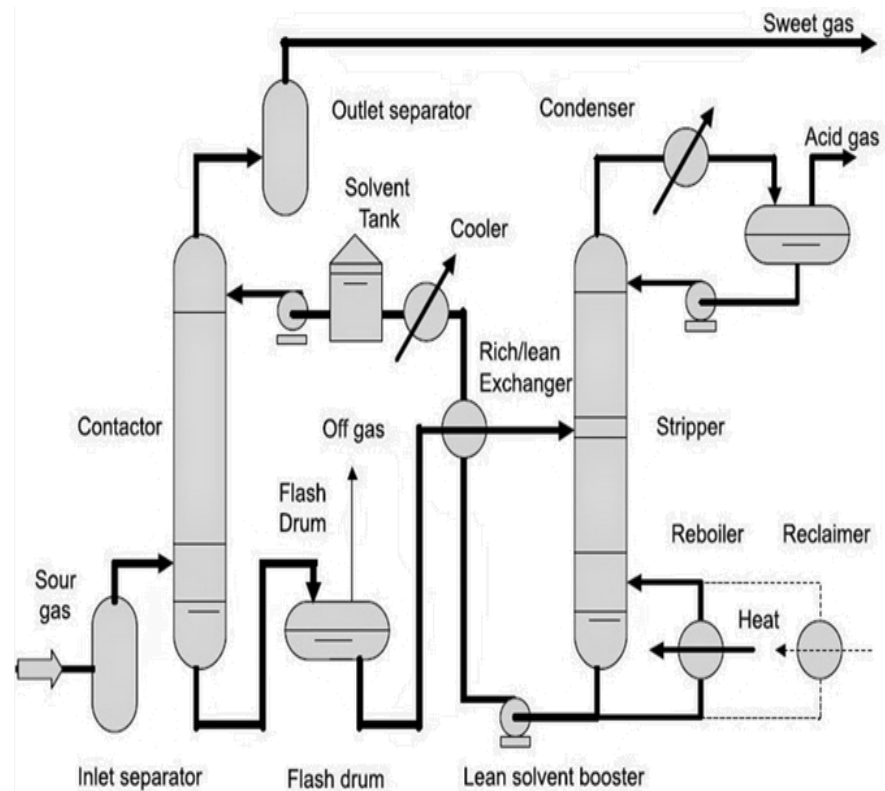
PRODUÇÃO

REMOÇÃO DO H_2S

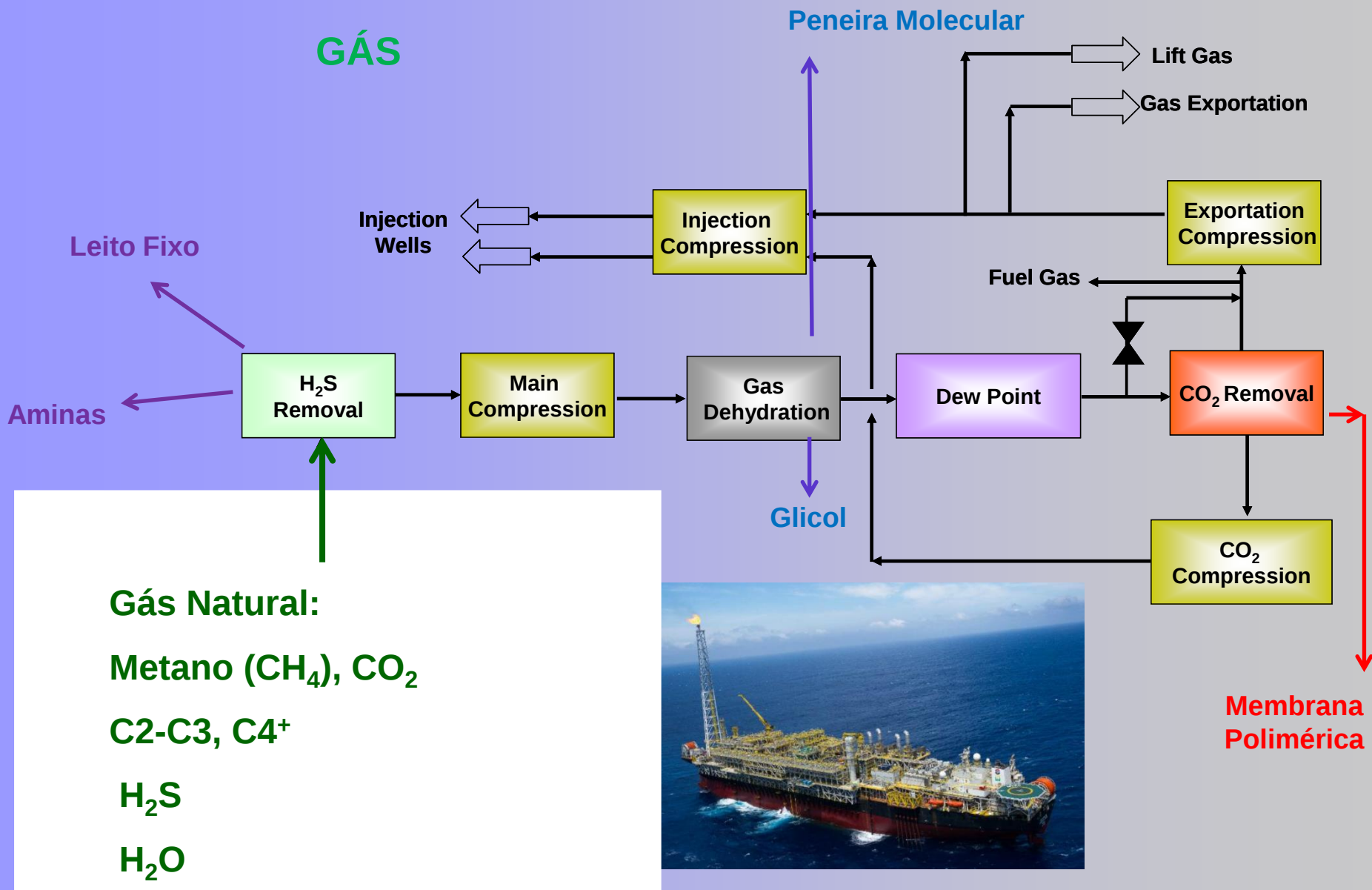
Leito Fixo



Aminas



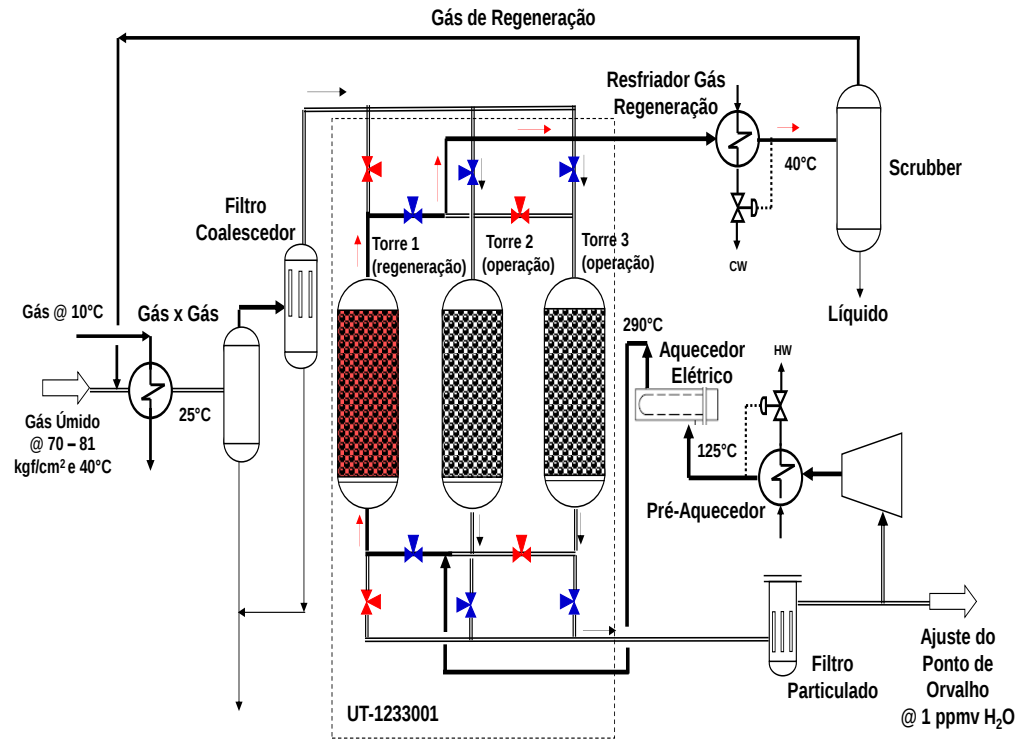
PRODUÇÃO



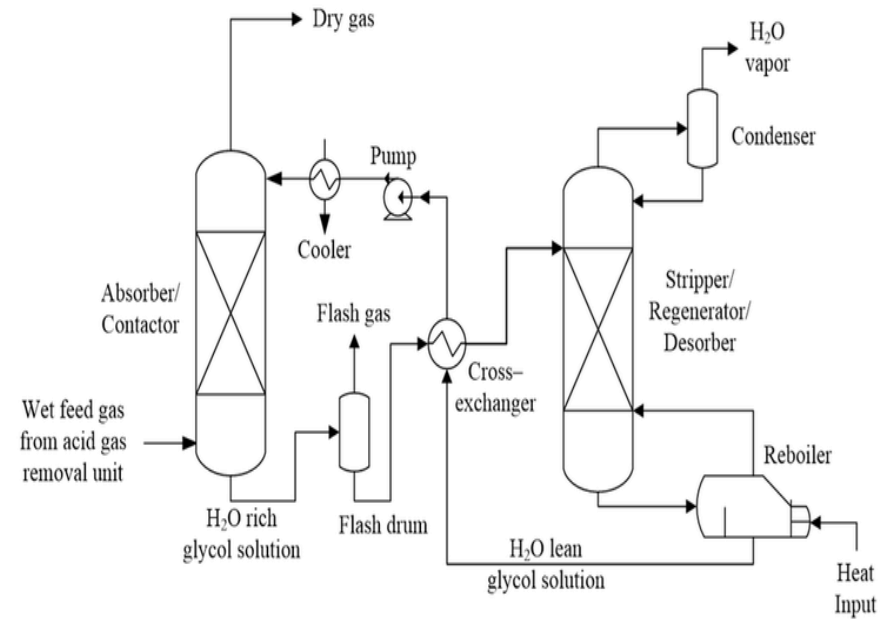
PRODUÇÃO

DESIDRATAÇÃO DO GÁS

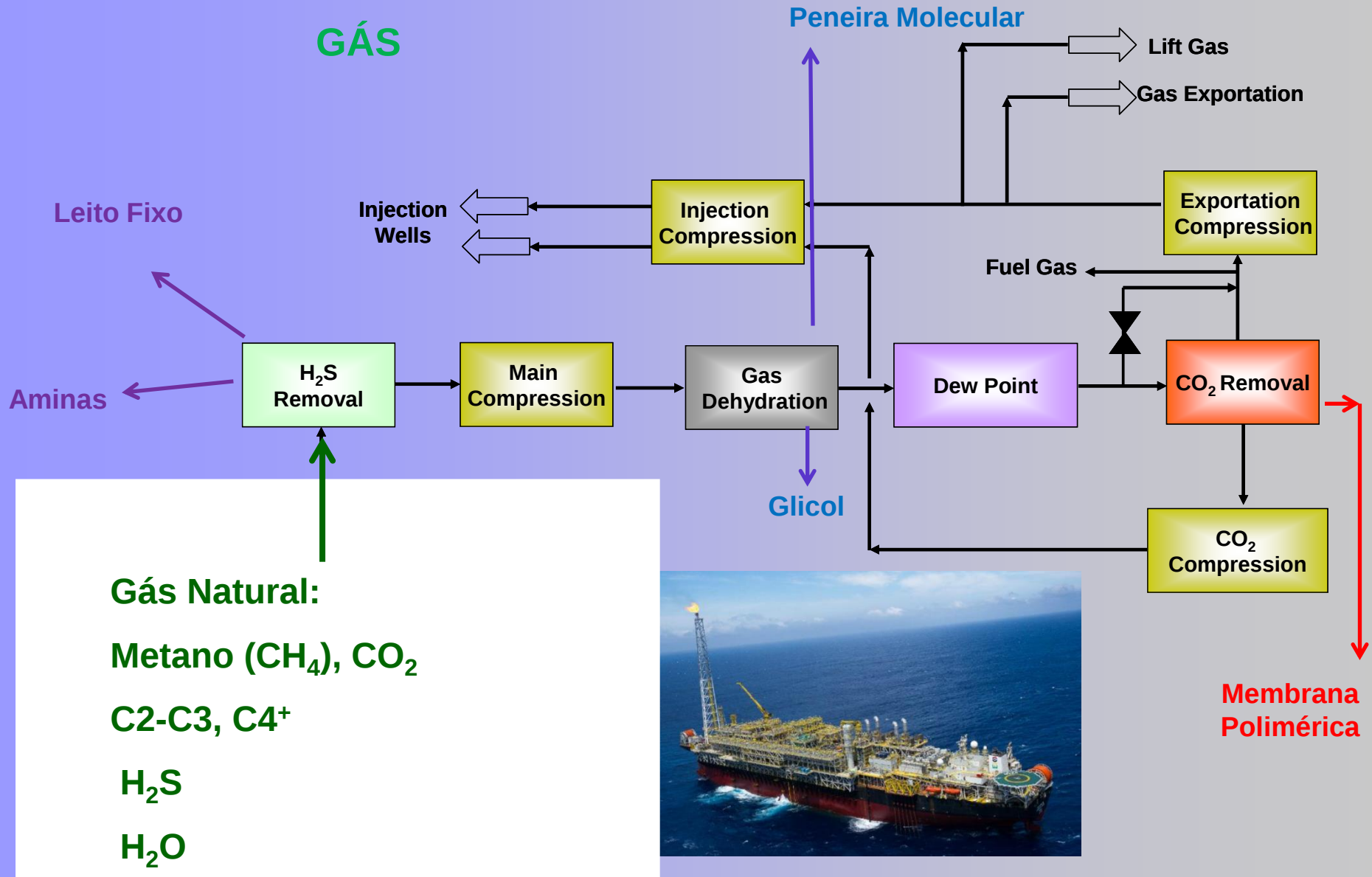
Peneira Molecular



Glicol



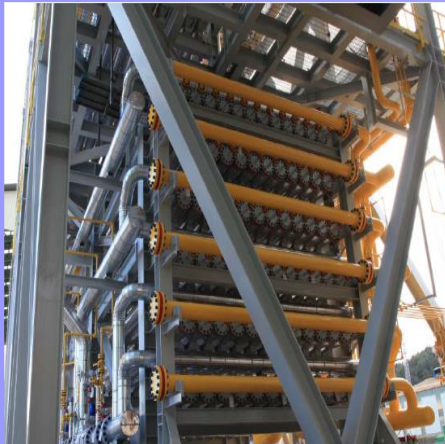
PRODUÇÃO



PRODUÇÃO

REMOÇÃO DO CO₂

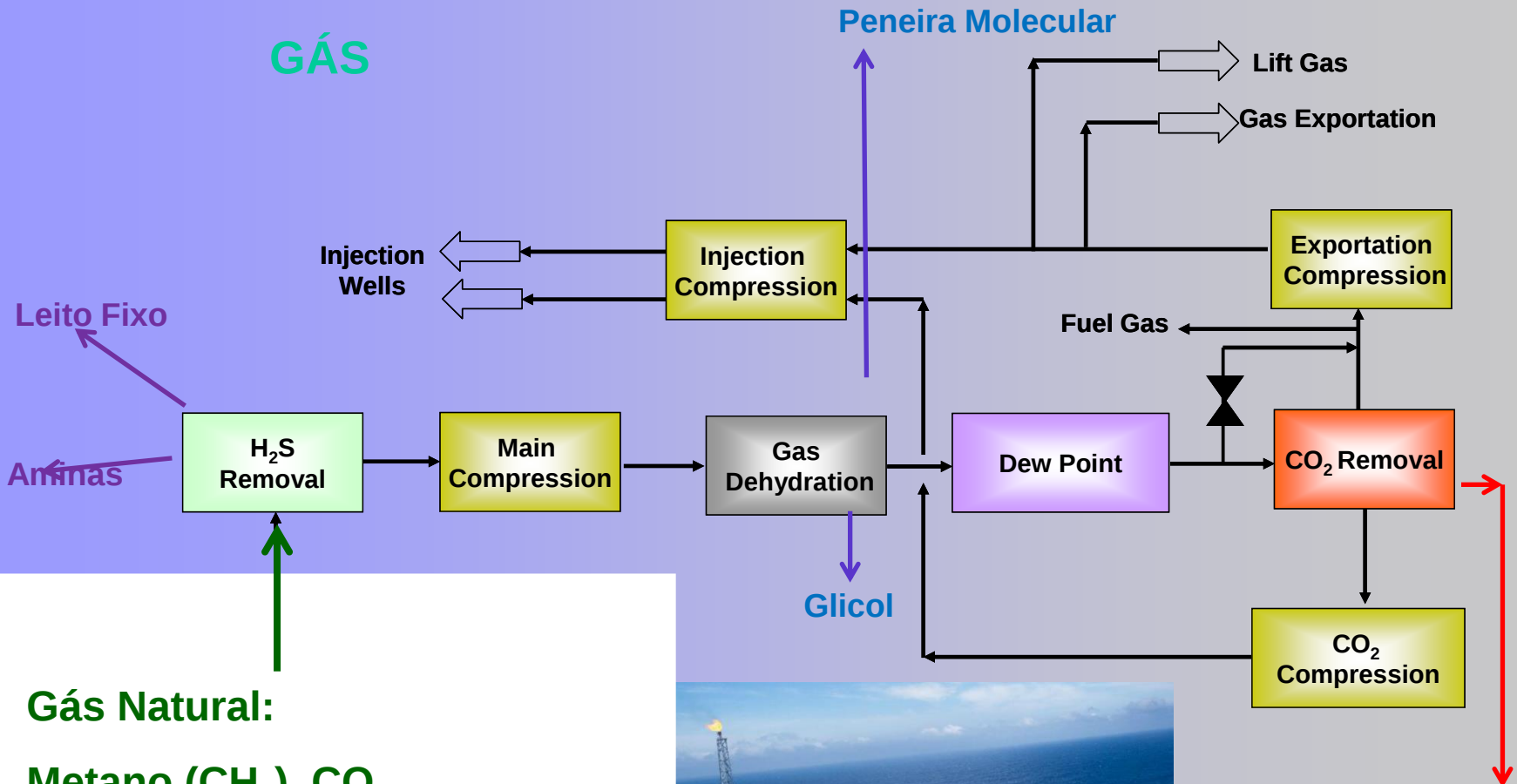
Remoção do CO₂
usando
membranas



CO₂ re-injetado
no reservatório
sob alta pressão



PRODUÇÃO



Gás Natural:

Metano (CH₄), CO₂

C2-C3, C4⁺

H₂S

H₂O



PRODUÇÃO

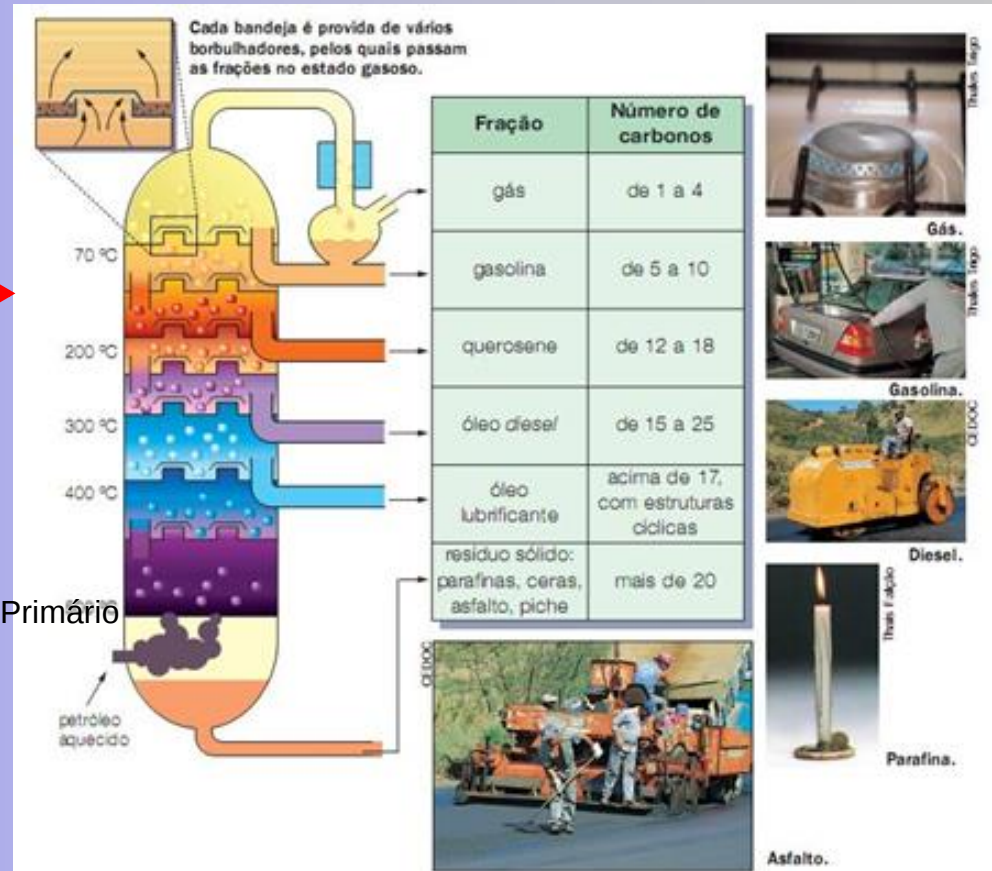
ÓLEO →



Refinaria



Tratamento Primário



Outros Processos:

- Craqueamento catalítico
- Hidrotratamento
- Coqueamento Retardado
- Desasfaltação (Extração Líquido/Líquido), etc.

DESTILAÇÃO ATM e à VÁCUO

PRODUÇÃO



PRODUÇÃO

Desafios Tecnológicos

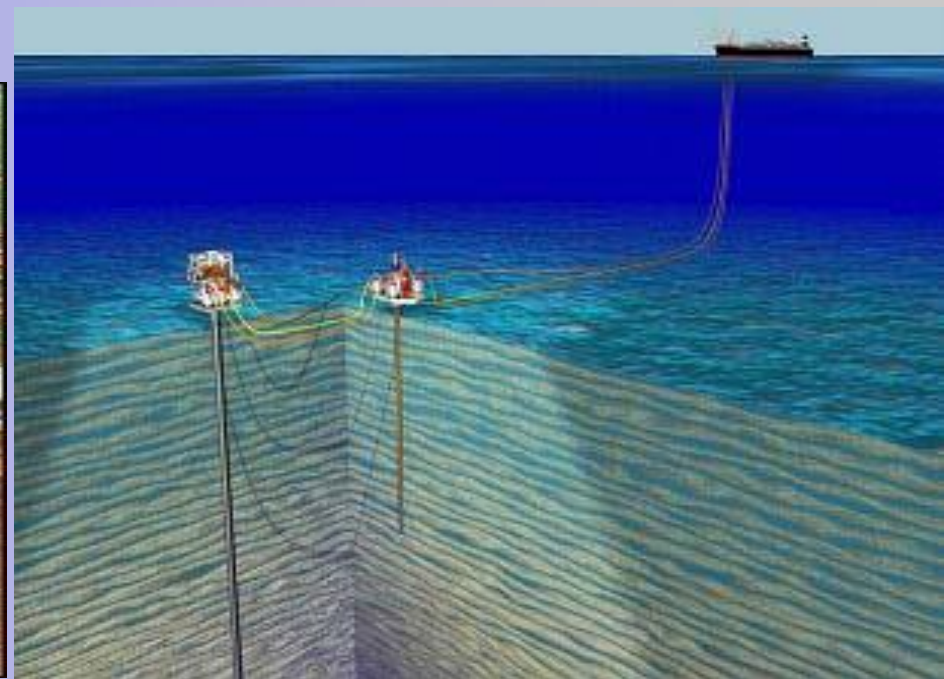
- Reservatório heterogêneo
- Engenharia de Poço
- Logística de produção
- Garantia de Escoamento

PRODUÇÃO

Podemos garantir que o petróleo vai escoar ?

... Escoamento de Petróleo ?

É a movimentação da produção de petróleo, geralmente associado à presença de gás e de água, ao longo dos arranjos de dutos e instalações marítimas e ou terrestres, percorrendo longas distâncias.



PRODUÇÃO

Barreiras ao Escoamento de Petróleo:

. *Incrustação*

. *Parafina*

. *Hidratos*

. *Asfaltenos*

. *Emulsão*

. *Corrosão*

. *Sulfetos*

. *Bactérias*



PRODUÇÃO

Ponto de fusão dos alcanos

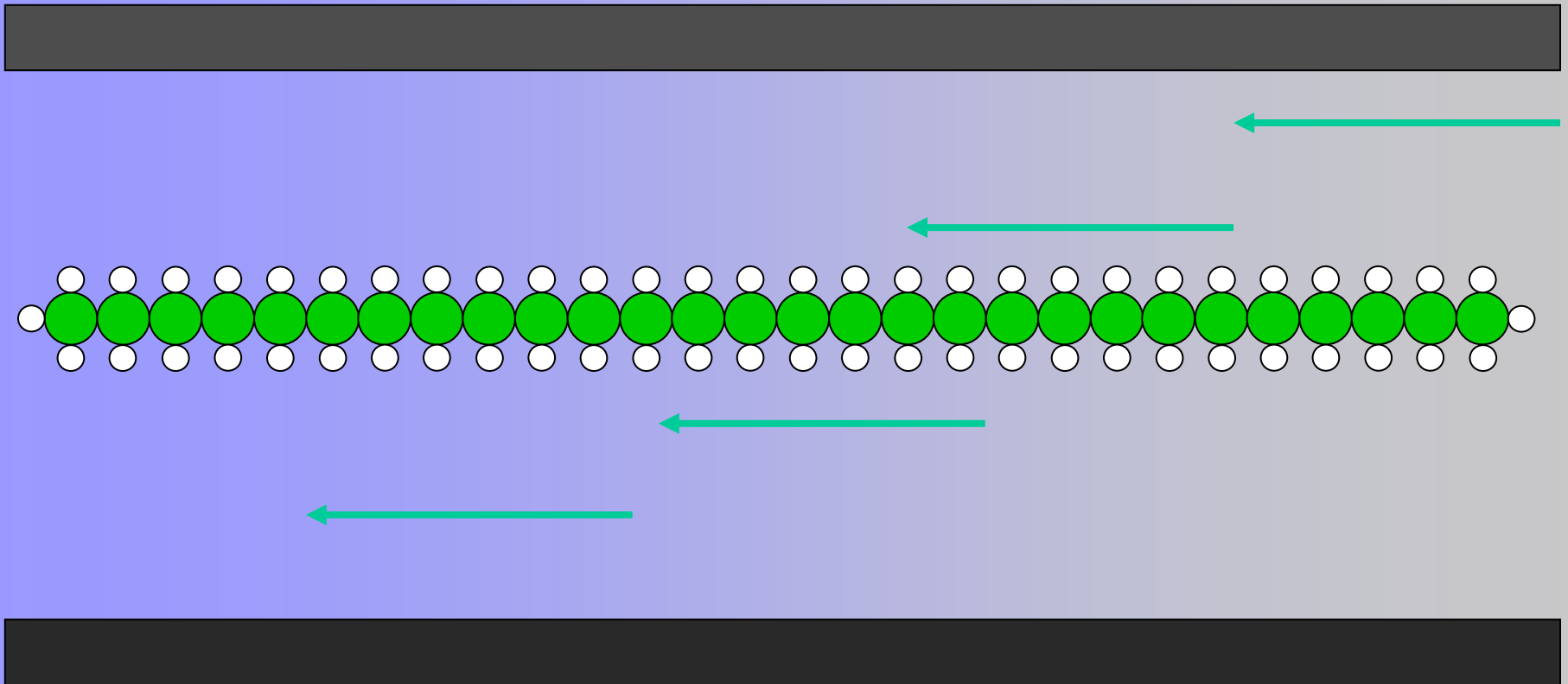
<i>n</i> -Alcano (C _n)	<i>P</i> Molecular (g/Mol)	<i>P. Fusão</i> (°C)	<i>C. Fusão</i> (KJ/Kg)
C6	86	-95	152
C7	100	-90	141
C8	114	-57	181
C9	128	-54	170
C10	142	-30	202
C12	170	-10	216
C16	226	18	236
C18	254	28	244
C20	282	37	248
C30	422	65	252
C40	562	81	272
C50	702	92	276
C60	822	103	287



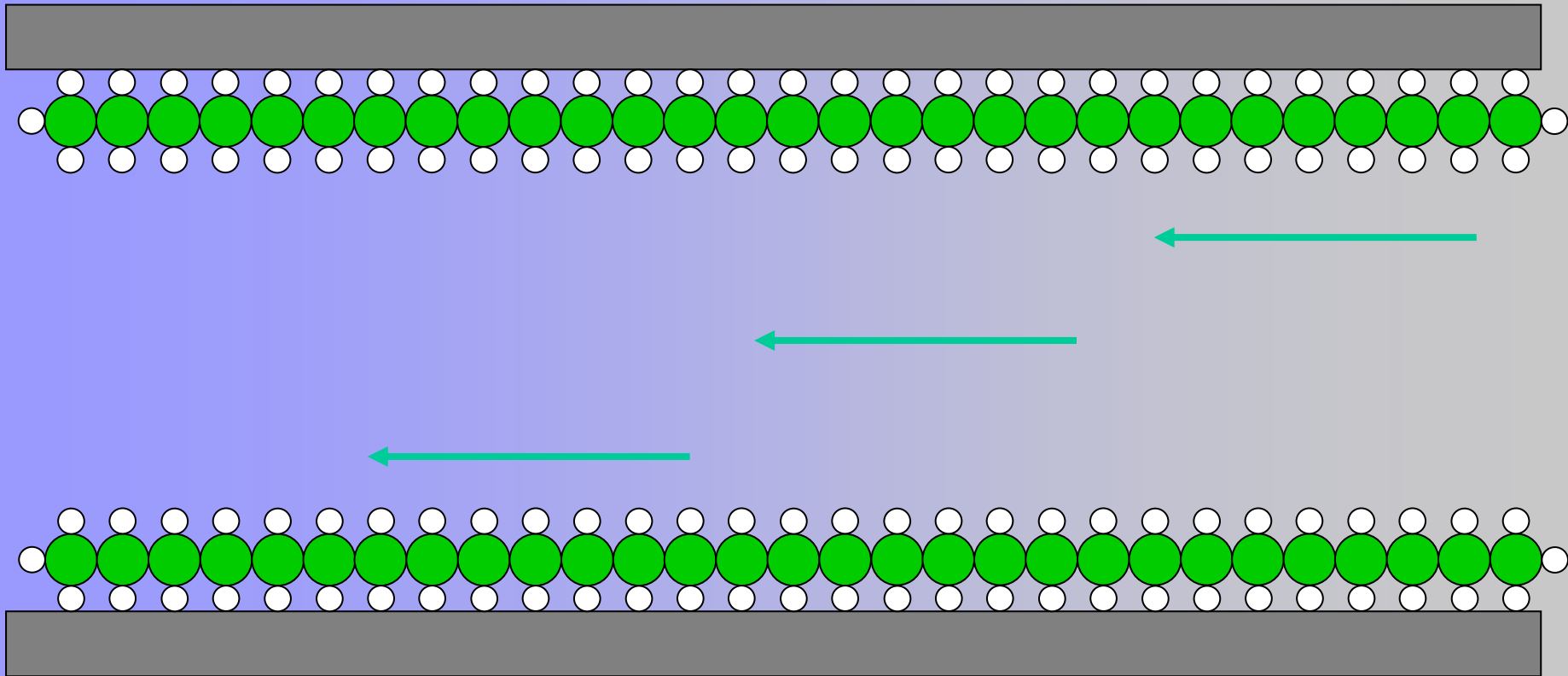
PRODUÇÃO

Deposição de Parafina

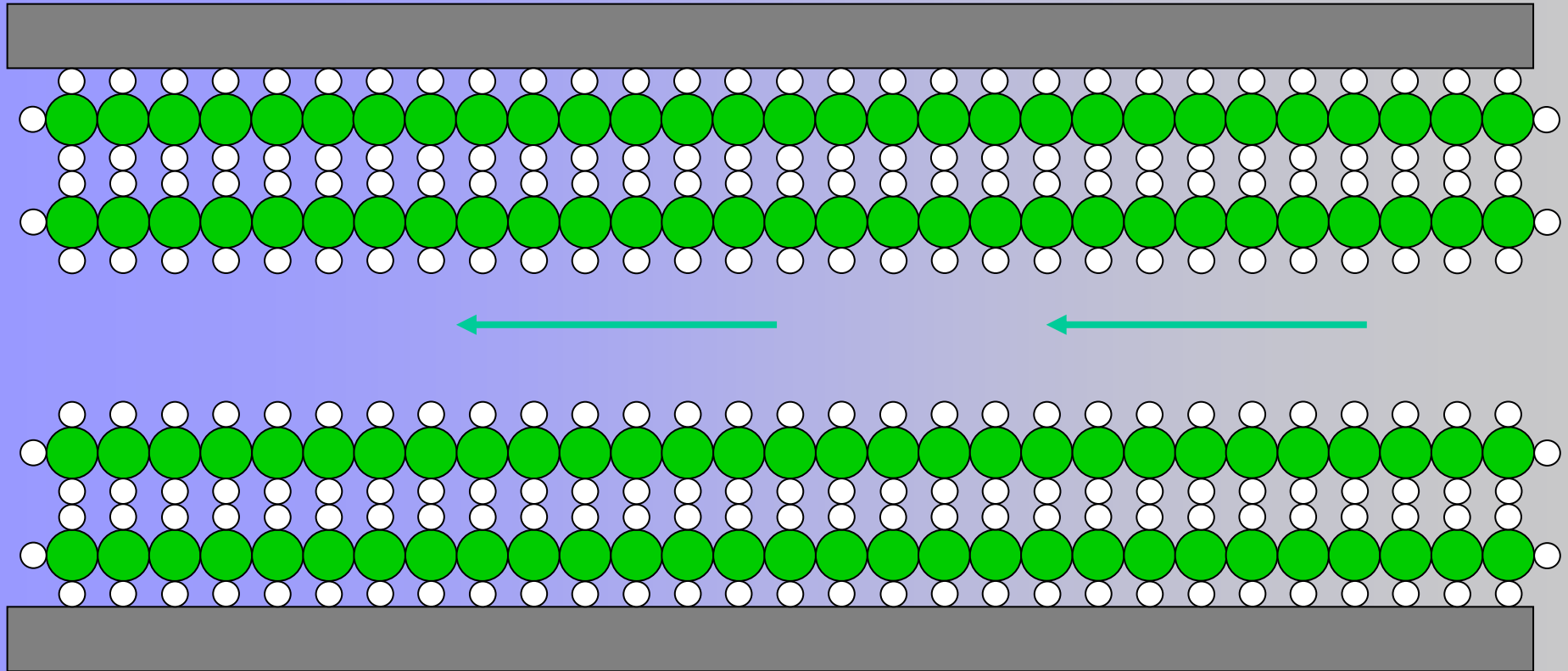
*Elevação e Escoamento de petróleo: Resfriamento + despressurização
+ fluxo laminar + rugosidade*



PRODUÇÃO



PRODUÇÃO



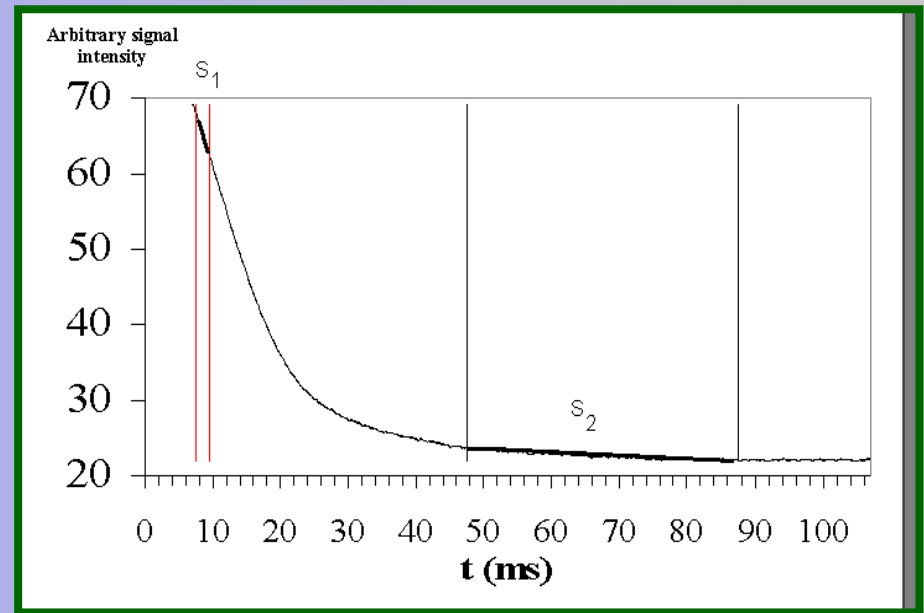
**Deposição da parafina com diminuição
ou interrupção da produção**



PRODUÇÃO

PREVENÇÃO: Temperatura do início da precipitação

RMN DE BAIXO CAMPO



Decaimento do sinal mostrando as intensidades
 S_1 e S_2

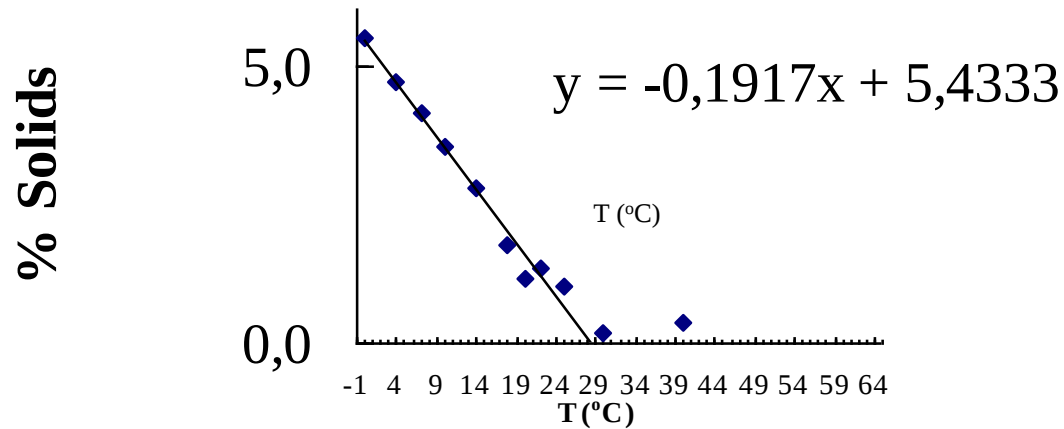
$S_1 = \text{Sólidos} + \text{Líquidos}$

$S_2 = \text{Líquidos}$

PRODUÇÃO

Curva % Sólidos X Temperatura por RMN de baixo campo

% Solids x Temperature - OIL A

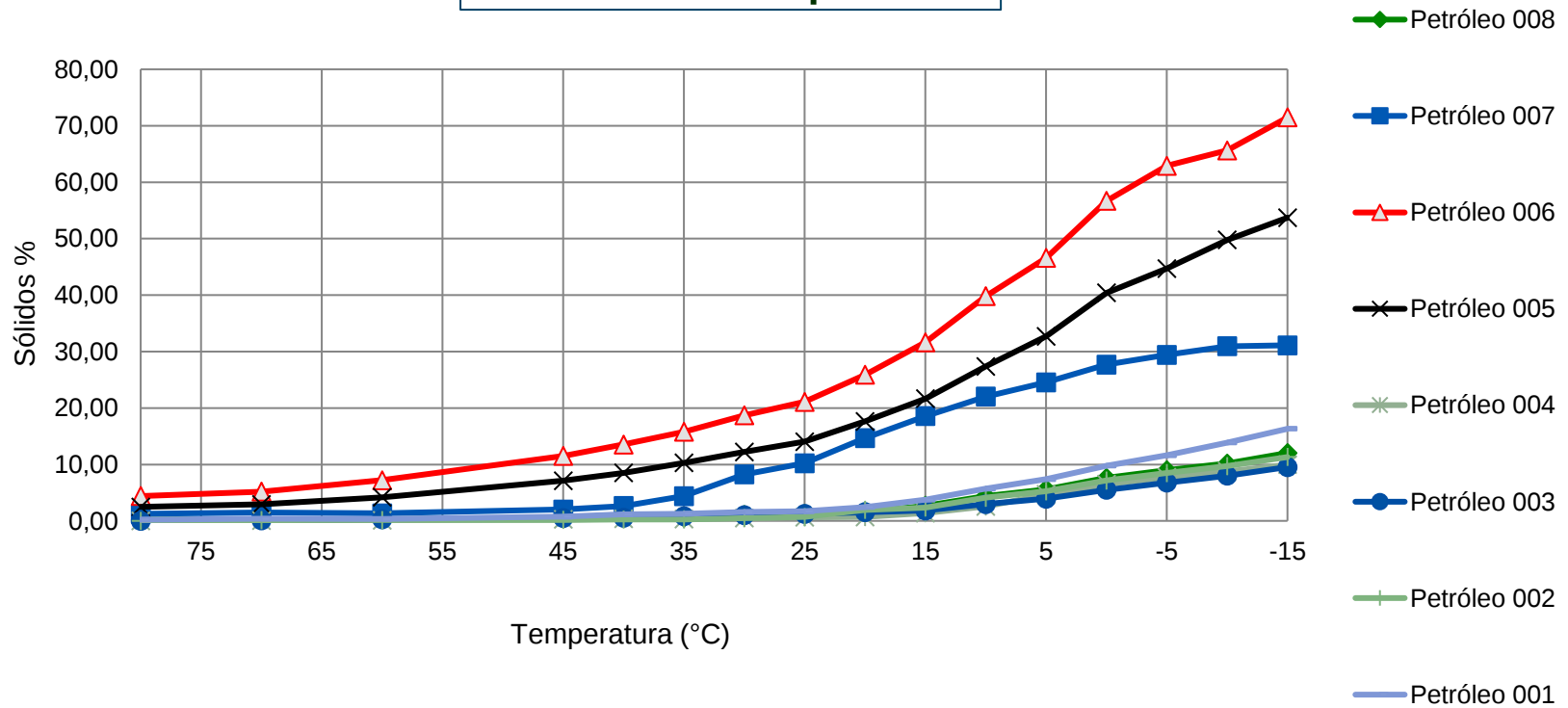


ÓLEO	TIAC RMN (°C)
A	28
B	29
C	39
D	35
E	32
F	44
G	44
H	45



PRODUÇÃO

% Sólidos X Temperatura

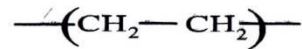


PRODUÇÃO

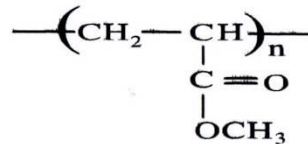
Tratamento químico

➤ Natureza química dos aditivos químicos para óleos parafínicos –
Modificadores de cristalização

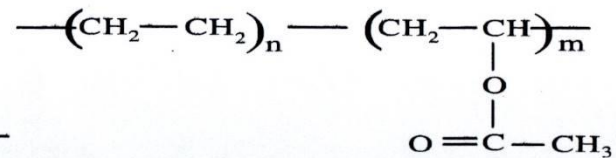
Polietileno



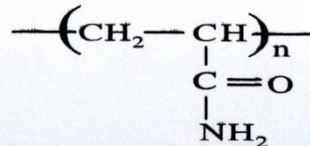
Polimetacrilato de metila



Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)

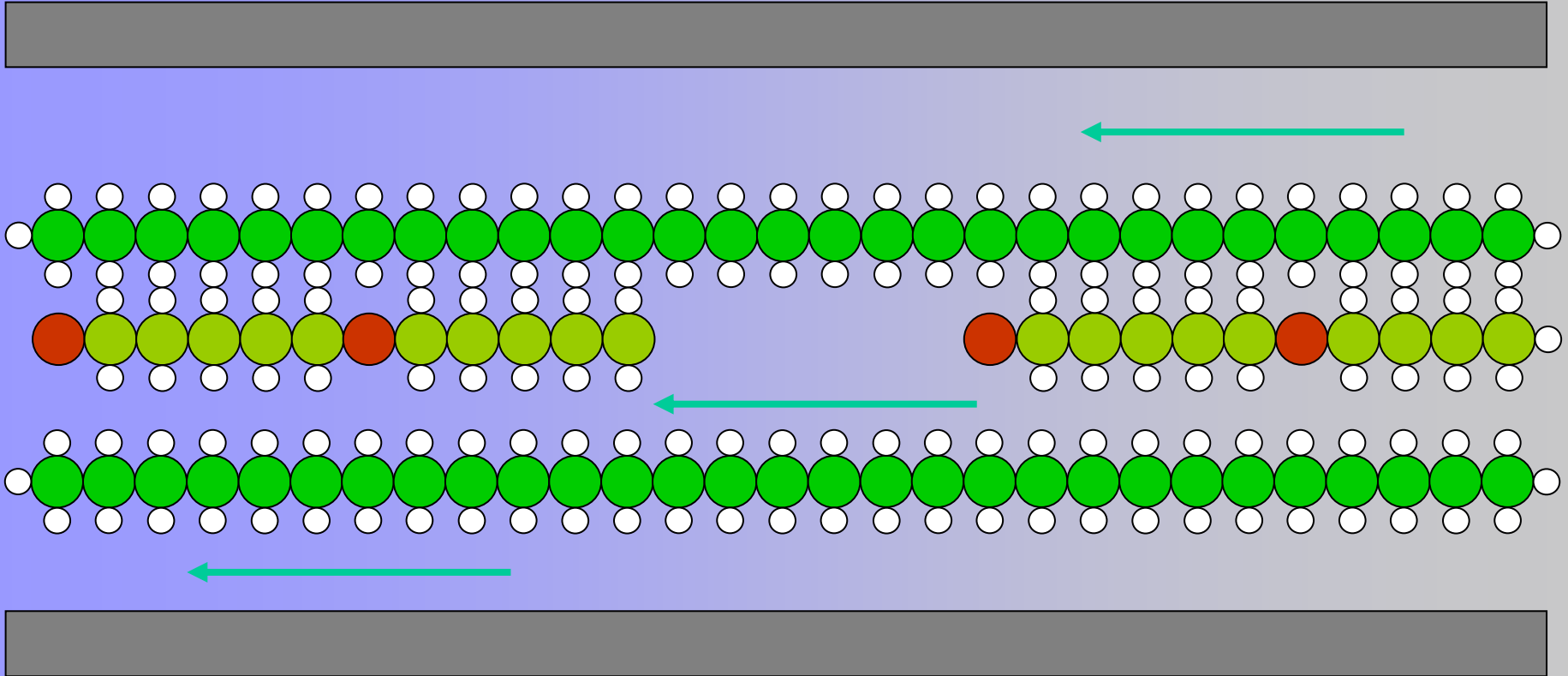


Poliacrilamida

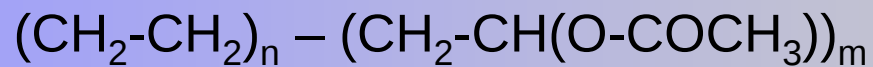


PRODUÇÃO

Ação Preventiva- Inibição da Parafinação



Uso de aditivos: Ex:



Copolímero EVA



Meio Ambiente



Produção



Petroquímica



Energias Renováveis



Perfuração



Refino



Exploração



QUÍMICA



Transporte



Produtos





55- CBU: Química, Ampliando Fronteiras



PETROBRAS/CENPES Rio de Janeiro, RJ 1975-2021



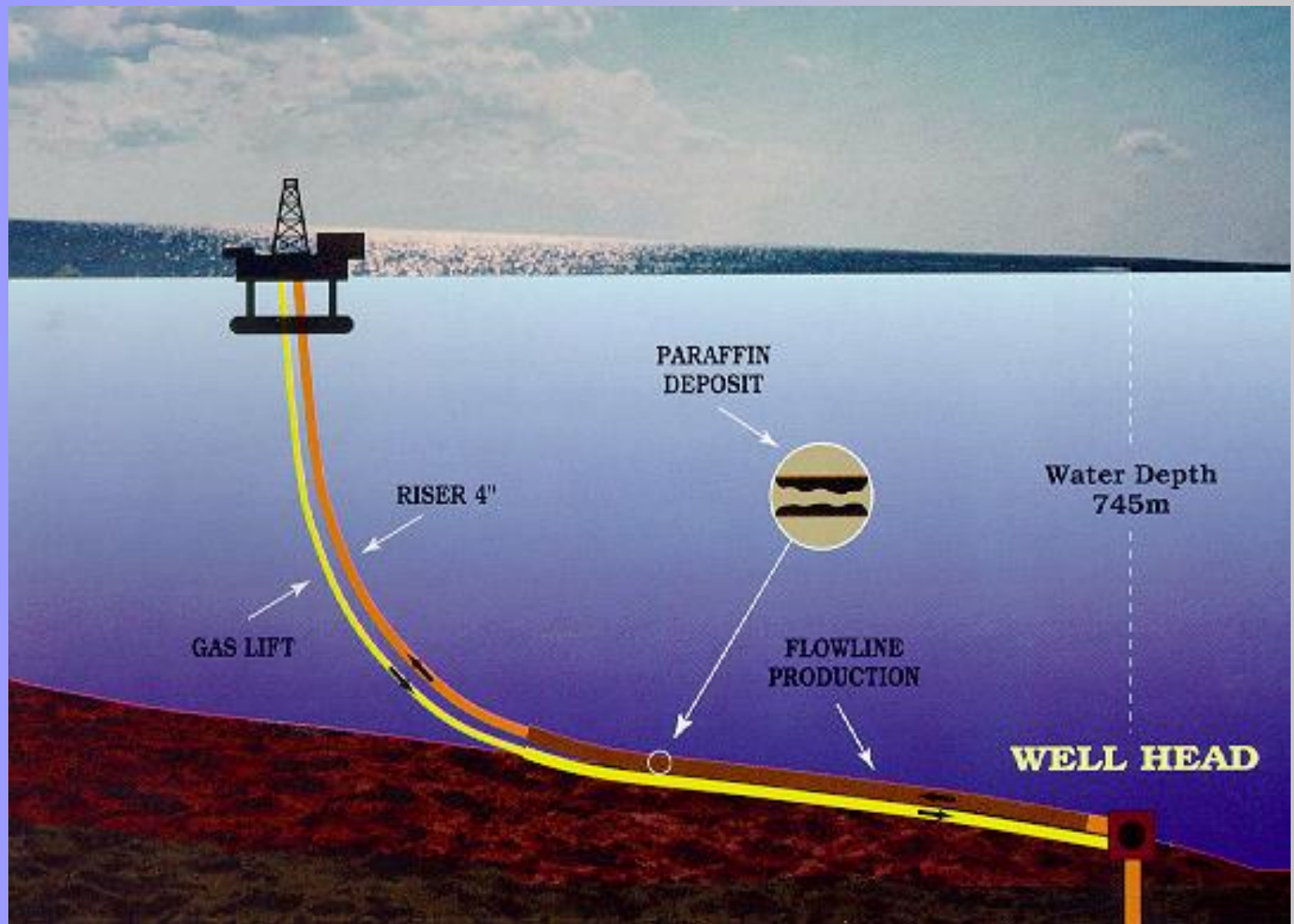
OBRIGADA !

What in the world
isn't chemistry?



Contato: scdemenezes@yahoo.com

PRODUÇÃO



PRODUÇÃO

REMEDIACÃO: TECNOLOGIA SGN



- *Reação química fortemente exotérmica ($Q = 75 \text{ Kcal / Mol}$)*
 - *Catalisador ácido para ativar a reação química (Ácido fraco)*
 - *Solvente orgânico adicionado para evitar reprecipitação (Ex. Diesel)*
 - *Produtos de reação inertes nas condições de aplicação (N_2 e NaCl)*
 - *Processo de desparafinação seguro e irreversível*
-
- ** Patente Petrobras – 1985*

PRODUÇÃO

