

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

A ESTABILIDADE DE PETRÓLEO COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DE ARMAZENAMENTO

AUTORES:

Flavio P. B. Lins Junior¹, Krishnaswamy Rajagopal^{1, *}, Rafael M. Charin¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Escola de Química - UFRJ, Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada (LATCA),
Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco I, Sala I-122, Cidade Universitária,

Rio de Janeiro

* raja@eq.ufrj.br

A ESTABILIDADE DE PETRÓLEO COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DE ARMAZENAMENTO

Resumo

Pequenas diferenças na composição podem ter efeitos drásticos na estabilidade das fases dos óleos crus armazenados, resultando em variações significativas na temperatura inicial de formação dos cristais (WAT). A precipitação de parafinas no petróleo resulta em um sistema multifásico complexo que pode diferir consideravelmente do sistema fluido monofásico, especialmente em seu comportamento reológico. Neste estudo, foram analisados seis óleos crus brasileiros de diferentes origens. A WAT e as entalpias de cristalização foram determinadas usando calorimetria diferencial de varredura (DSC) no intervalo de 80°C a 4°C. A composição, a massa molar e o °API foram medidos para caracterizar as amostras de óleo. A viscosidade aparente das amostras, em temperaturas inferiores às WATs, foi medida usando um reômetro rotacional. Observou-se que a maioria das amostras possui duas WATs no intervalo de temperatura investigado, com uma exceção. Em temperaturas abaixo da WAT mais baixa, todas as amostras apresentam comportamento não-Newtoniano pseudoplástico. Para temperaturas entre as duas WATs, o comportamento das amostras é Newtoniano. As curvas de viscosidade aparente obtidas podem ser descritas adequadamente pelos modelos reológicos de Carreau-Yasuda ou Sisko.

Palavras-chave: Petróleo, Estabilidade de Fases, Viscosidade

Abstract

Small differences in composition can have drastic effects on the stability of the phases in stored crude oils, resulting in significant variations in the initial wax appearance temperature (WAT). The precipitation of waxes in crude oil leads to a complex multiphase system that can differ considerably from the monophasic fluid system, especially in its rheological behavior. In this study, six Brazilian crude oils from different origins were analyzed. The WAT and crystallization enthalpies were determined using differential scanning calorimetry (DSC) in the range from 80°C to 4°C. Composition, molar mass, and °API were measured to characterize the oil Amstras. The apparent viscosity of the Amstras, at temperatures below the WATs, was measured using a rotational rheometer. It was observed that most Amstras have two WATs within the investigated temperature range, with one exception. At temperatures below the lower WAT, all Amstras exhibit pseudoplastic non-Newtonian behavior. At temperatures between the two WATs, the behavior can be either Newtonian or non-Newtonian. The apparent viscosity curves obtained can be adequately described by the Carreau-Yasuda or Sisko rheological models.

Keywords: Crude Oil, Phase Stability, Viscosidade

Introdução

A estabilidade de fases de qualquer sistema químico é a sua capacidade de permanecer em uma única fase sob condições específicas de temperatura, pressão e composição. Esta característica desempenha um papel importante no projeto, operação, simulação e otimização de processos químicos (Bamikole; Narasigadu, 2023). Sob as condições de temperatura e pressão dos reservatórios de petróleo, as parafinas de alto peso molecular permanecem dissolvidas pelos componentes leves. À medida que o petróleo flui pelas tubulações, a queda de pressão e da temperatura reduzem a solubilidade das frações pesadas, levando à sua precipitação na temperatura inicial de aparecimento dos cristais (WAT) (Vieira; Buchuid; Lucas, 2010). A precipitação das parafinas ocorre em ordem decrescente de massa molar, com as parafinas mais pesadas precipitando primeiro, em temperaturas mais altas (Japper-Jaafar; Bhaskoro; Mior, 2016). O petróleo é, comumente, um fluido Newtoniano; contudo, conforme as parafinas precipitam e atingem uma fração volumétrica significativa, a viscosidade do sistema começa a exibir uma forte dependência em relação à taxa de cisalhamento (Rønningsen, 2012). Portanto, a estabilidade de fases do petróleo depende fortemente da composição e tem uma grande influência em suas características reológicas, sendo de interesse para a garantia de escoamento e armazenagem na indústria de petróleo. Neste estudo, seis amostras de petróleo médio brasileiro de diferentes origens foram caracterizadas. Dados experimentais da estabilidade com a temperatura e sua influência nas propriedades reológicas das amostras foram comparados.

Metodologia

Caracterização Físico-química

A composição química das amostras foi medida por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Agilent 7890A, seguindo a norma ASTM D2887. Os componentes de cada amostra foram agrupados em quatro pseudocomponentes com base no número de carbonos. O primeiro grupo é constituído pelos componentes mais leves, com 3 a 6 átomos de carbono (grupo C3-C6); o segundo, com componentes de 7 a 12 átomos de carbono (grupo C7-C12); o terceiro, com componentes de 13 a 19 átomos de carbono (grupo C13-C19); e o quarto grupo é formado pelos componentes mais pesados, com 20 ou mais átomos de carbono (grupo C20+). As amostras de óleo morto utilizadas são isentas de metano e etano detectáveis.

A massa molar média das amostras foi medida por crioscopia em um equipamento Gonotec modelo OSMOMAT 010. A técnica se baseia na depressão da temperatura de congelamento de um solvente devido à diminuição do seu potencial químico na presença de um soluto. Como solvente, foi usado benzeno saturado em água para evitar variação da composição do solvente, já que o benzeno puro é higroscópico. Com a composição e a massa molar média da amostra, a massa molar da fração pesada C20+ também foi determinada por balanço de massa.

O Grau API (°API) das amostras foi determinado usando um densímetro digital de tubo vibratório equipado com controle de temperatura, modelo Anton Paar DMA 4500M, de acordo com a norma ASTM 5002-18. As WATs das amostras e as entalpias de cristalização correspondentes foram determinadas por DSC em equipamento Setaram modelo micro DSC 7 evo, seguindo a norma ASTM D4419-90. Foi investigada a faixa de 80°C a 4°C, utilizando uma taxa de resfriamento de 1°C/min. A

análise foi realizada em duplicata, e o valor da WAT, bem como os valores das entalpias de cristalização, foram considerados como a média das medições.

Após a determinação das WATs, os cristais de parafina precipitados foram observados sob luz visível polarizada usando um microscópio Carl Zeiss modelo AxioImager A2.m, com lentes objetivas de ampliação de 50X, equipado com controle de temperatura e uma câmera digital Carl Zeiss AxioCam MRc5 de 5 MP de resolução. As imagens foram utilizadas para realizar uma análise qualitativa apenas.

Reometria

Antes de realizar quaisquer medições, as amostras foram aquecidas a 80°C por pelo menos 30 minutos para dissolver quaisquer cristais de parafina inicialmente presentes no petróleo bruto. Os experimentos foram realizados usando um reômetro rotacional TA Instruments Ares G2 em uma geometria placa-placa de 40 mm de diâmetro, com um espaço de 1 mm entre as partes superior e inferior dos elementos de medição. Essa escolha de geometria foi feita para prevenir o escorregamento da amostra nas paredes, uma ocorrência comum em sistemas fluidos contendo particulados, e para minimizar a quantidade de amostra utilizada. A viscosidade aparente das amostras foi medida em função da taxa de cisalhamento no intervalo de 0,01 s⁻¹ a 300 s⁻¹, a 4°C, 10°C, 20°C e 30°C, obtendo-se 46 medições para cada curva de viscosidade. Medidas fora da faixa de precisão do equipamento foram descartadas.

Análise dos Resultados

Para descrever as curvas de viscosidade aparente obtidas para as amostras com comportamento não-Newtoniano, foram utilizados dois modelos reológicos distintos, escolhidos de acordo com o tipo de curva obtido. O modelo de Sisko (equação 1) possui 3 parâmetros e descreve o comportamento de um fluido pseudoplástico que desvia da lei de potência em baixas taxas de cisalhamento. O modelo de Carreau-Yasuda (CY) (equação 2) possui 5 parâmetros e descreve o comportamento de um fluido pseudoplástico que desvia da lei de potência em altas e baixas taxas de cisalhamento.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (K\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2)$$

Onde $\eta(\dot{\gamma})$ [Pa.s] é a viscosidade aparente do fluido, η_{∞} [Pa.s] é a viscosidade à taxa de cisalhamento infinita, η_0 [Pa.s] é a viscosidade à taxa de cisalhamento zero, $\dot{\gamma}$ [1/s] é a taxa de cisalhamento, K [s] é a constante de tempo indicando o tempo de relaxamento, n é o expoente da lei de potência [-] e a [-] é um parâmetro relacionado à transição entre o comportamento newtoniano e o comportamento de lei de potência. Os parâmetros do modelo foram determinados para cada curva de viscosidade usando o algoritmo de otimização dos gradientes reduzidos generalizados (GRG). O ajuste do modelo aos dados experimentais foi avaliado usando o coeficiente de determinação (R^2) como critério estatístico.

Resultados e Discussão

As composições das amostras obtidas pela análise de cromatografia gasosa são mostradas na Tabela 1. A massa molar média do óleo, a massa molar média da fração C20+, a WAT, as entalpias de cristalização ($\Delta H1$ e $\Delta H2$) e o $^{\circ}\text{API}$ das amostras são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1: Composição das amostras de óleo cru.

	C3-C6 (%mol)	C7-C12 (%mol)	C13-19 (%mol)	C20+ (%mol)
Amostra 1	3.08	34.47	24.41	38.04
Amostra 2	4.43	27.56	27.18	40.83
Amostra 3	4.86	36.35	24.06	34.72
Amostra 4	3.73	38.83	28.84	28.60
Amostra 5	2.34	26.87	23.89	46.90
Amostra 6	3.58	29.36	26.00	41.06

Tabela 2: Propriedades físico-químicas das amostras de óleo cru.

	MM (g/mol)	MM C20+ (g/mol)	$^{\circ}\text{API}$	WAT 1 ($^{\circ}\text{C}$)	WAT 2 ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H1$ (J/g)	$\Delta H2$ (J/g)
Amostra 1	291.39	507.15	26.75	52.65	23.57	-2.337	-0.243
Amostra 2	301.74	500.32	21.64	36.76	13.75	-0.064	-0.073
Amostra 3	297.60	566.22	27.27	18.51	-	-1.375	-
Amostra 4	300.87	652.32	27.01	47.06	22.65	-0.168	-2.274
Amostra 5	354.78	569.36	21.95	46.84	27.48	-0.417	-4.114
Amostra 6	312.92	527.30	23.19	36.52	16.26	-0.123	-0.288

O conjunto de amostras é composto por óleos médios e pesados com $^{\circ}\text{API}$ variando de 21,64 a 27,27. Todos os óleos apresentam duas WATs no intervalo de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 4 $^{\circ}\text{C}$, com exceção da amostra 3, que possui apenas uma WAT na temperatura de 18,51 $^{\circ}\text{C}$. É possível observar que as amostras 3 e 4 possuem massas molares médias e $^{\circ}\text{API}$ próximos; contudo, a amostra 4 apresenta duas WATs, ambas mais altas do que a única WAT da amostra 3 (Figuras 1a e 1b). Também é possível observar que as composições dessas amostras são semelhantes, sendo a maior diferença a quantidade da fração C20+. Já as amostras 4 e 5 possuem massas molares médias e $^{\circ}\text{API}$ distintos, e a primeira WAT é relativamente próxima. Fica evidente que pequenas diferenças de composição têm um impacto significativo na desestabilização do óleo e na precipitação das parafinas.

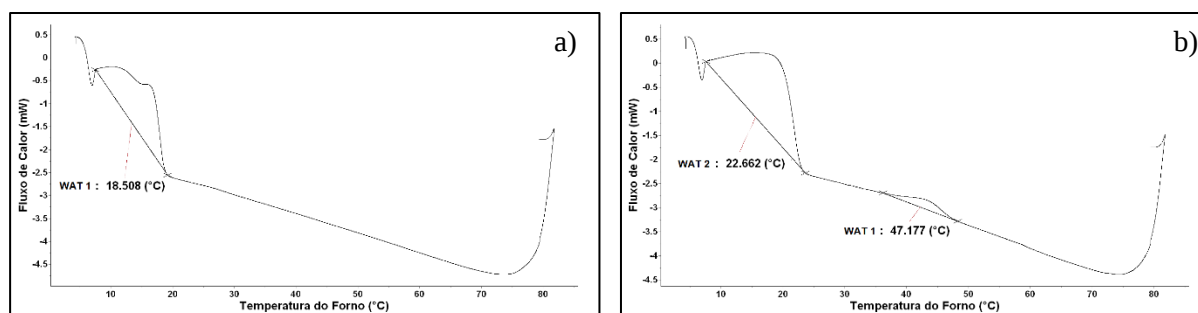
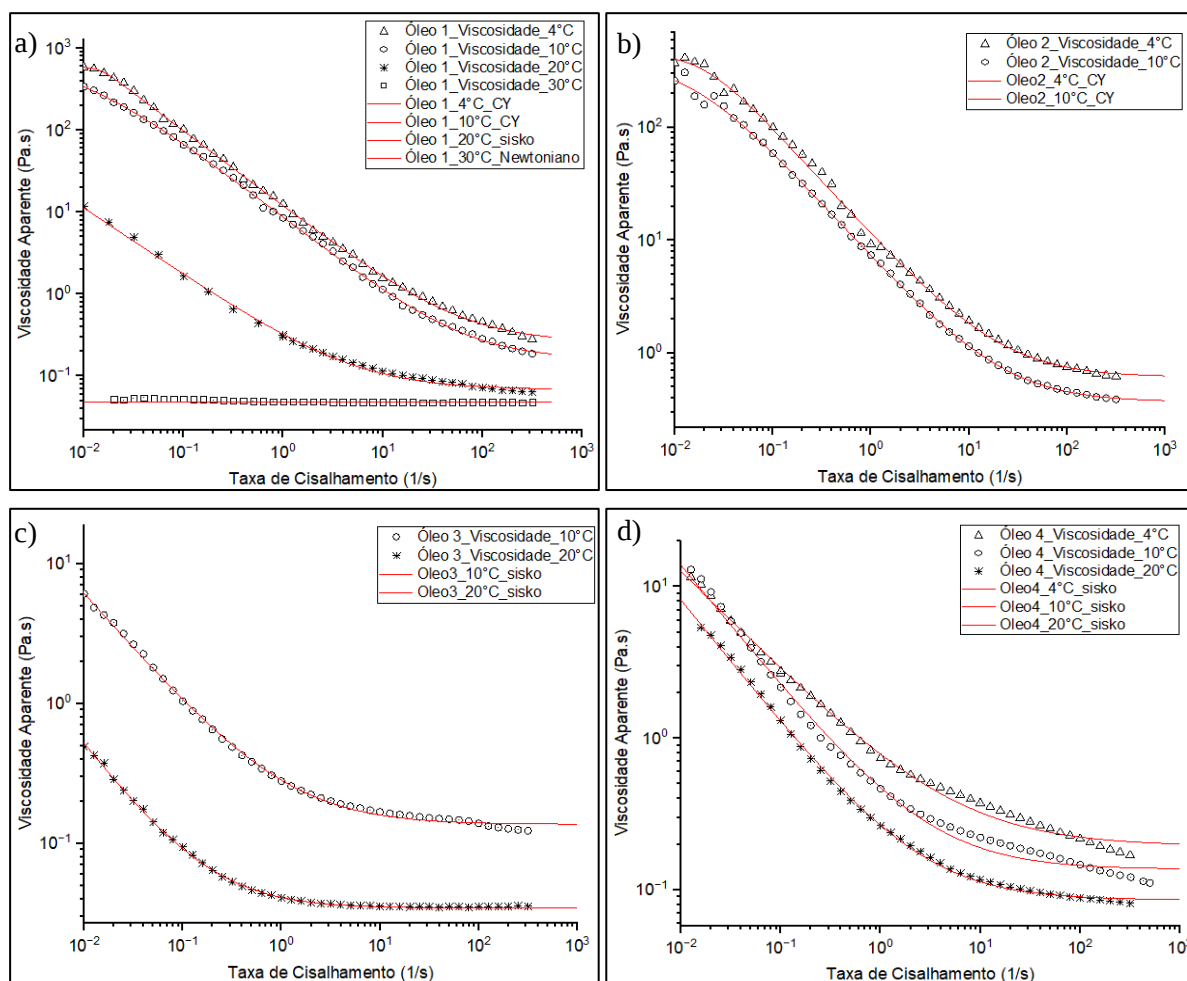


Figura 1: Determinação da WAT para a Amostra 3 (a) e Amostra 4 (b).

As Figuras 2a a 2f mostram as curvas de viscosidade aparente obtidas para as 6 amostras estudadas e as curvas teóricas dos modelos reológicos (linhas vermelhas). Todas as amostras apresentam um comportamento não-Newtoniano pseudoplástico quando o sistema está abaixo da menor WAT. Entre as duas WATs, as amostras 1, 5 e 6 apresentam comportamento newtoniano, enquanto as amostras 4 e 2 não foram medidas nessa condição. A amostra 3 apresenta comportamento pseudoplástico tanto abaixo quanto acima da WAT, quando não possui cristais de parafina precipitados. Para as temperaturas nas quais as amostras apresentam comportamento não-Newtoniano, os dados experimentais são bem descritos pelo modelo reológico de Carreau-Yasuda, quando apresentam desvios da lei de potência tanto em altas quanto em baixas taxas de cisalhamento, ou pelo modelo de Sisko, quando desviam da lei de potência apenas para altas taxas de cisalhamento. A Tabela 3 apresenta os parâmetros dos modelos reológicos, obtidos por regressão não linear, para cada curva de viscosidade aparente experimental e o coeficiente de determinação do modelo. O menor coeficiente de determinação obtido foi $R^2 = 0,9711$ para a amostra 2 a 10°C.



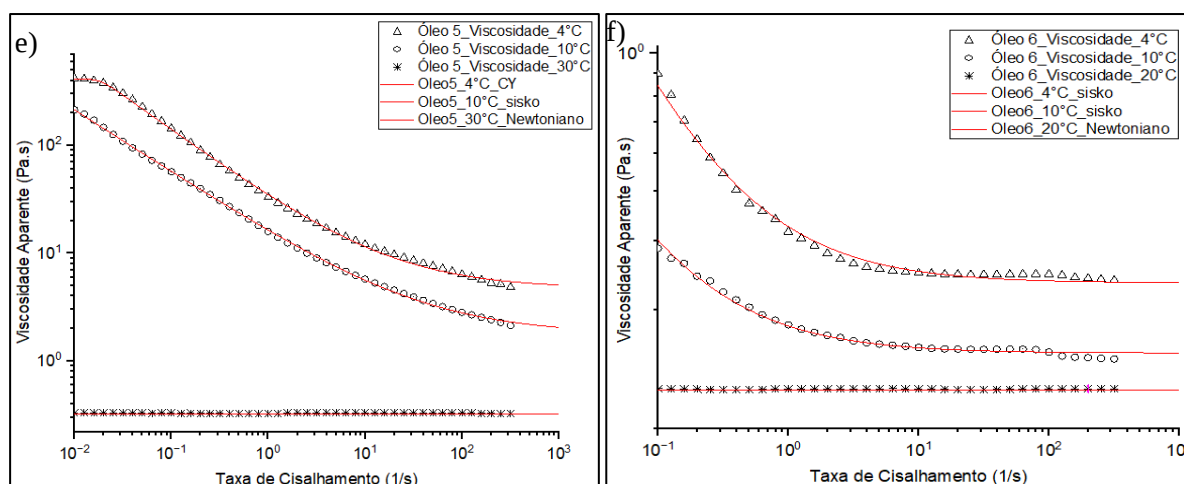


Figura 2: Curvas de viscosidade aparente experimentais e teóricas.

Tabela 3: Parâmetros obtidos por regressão para as curvas de viscosidade aparente.

	Melhor Modelo	η_0 / η (Pa.S)	η_∞ (Pa.S)	K (s)	n	a	R ²
Amostra 1 (4°C)	CY	587,2484	0,2604	69,90	0,0784	7,2401	0,9985
Amostra 1 (10°C)	CY	817,6202	0,1608	122,66	0,0555	0,8352	0,9993
Amostra 1 (20°C)	Sisko	-	0,0681	0,26	0,1796	-	0,9966
Amostra 1 (30°C)	Newtoniano	0,0482	-	-	-	-	0
Amostra 2 (4°C)	CY	463,6349	0,6130	50,99	0,0483	1,8391	0,9882
Amostra 2 (10°C)	CY	390,9903	0,3689	66,81	0,0444	1,1490	0,9711
Amostra 3 (10°C)	Sisko	-	0,1363	0,15	0,1949	-	0,9978
Amostra 3 (20°C)	Sisko	-	0,0343	0,01	0,0706	-	0,9968
Amostra 4 (4°C)	Sisko	-	0,1948	0,59	0,3390	-	0,9937
Amostra 4 (10°C)	Sisko	-	0,1368	0,34	0,1951	-	0,9822
Amostra 4 (20°C)	Sisko	-	0,0859	0,18	0,1757	-	0,9974
Amostra 5 (4°C)	CY	415,4834	4,7370	54,38	0,3481	7,7859	0,9991
Amostra 5 (10°C)	Sisko	-	1,7874	14,60	0,4190	-	0,9989
Amostra 5 (30°C)	Newtoniano	0,3245	-	-	-	-	0
Amostra 6 (4°C)	Sisko	-	0,2603	0,10	0,2559	-	0,9907
Amostra 6 (10°C)	Sisko	-	0,1726	0,03	0,2664	-	0,9893
Amostra 6 (20°C)	Newtoniano	0,1463	-	-	-	-	0

A figura 3a e 3b mostram a microscopia da amostra 6 a 20°C e a 10°C, respectivamente. Pode-se observar que, quando o sistema está a 20°C, entre as duas WATs, formam-se menos cristais, o que pode explicar por que o sistema apresenta um comportamento newtoniano nessa condição, mas não a 10°C, quando há um maior número de cristais. O mesmo comportamento pode ser observado na amostra 1, onde, a 30°C (figura 4a), entre as duas WATs, há menos cristais precipitados do que a 20°C, abaixo das duas WATs. As demais amostras apresentam comportamento semelhante.

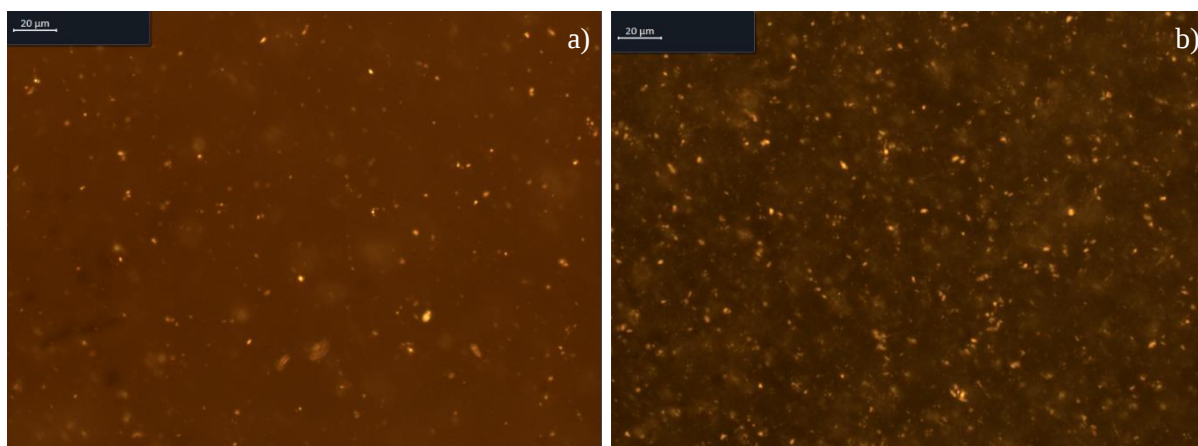


Figura 3: Microscopia de luz polarizada da amostra 6. a) 20°C e b) 10°C.

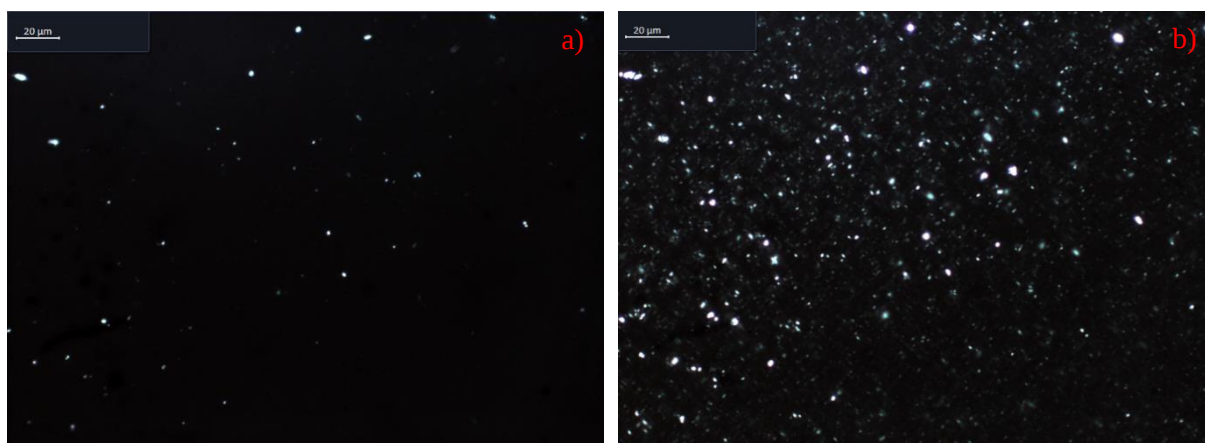


Figura 3: Microscopia de luz polarizada da amostra 1. a) 30°C e b) 20°C.

Conclusões

Seis amostras de petróleo cru, médios e pesados, de origem brasileira foram caracterizadas por suas propriedades físico-químicas e reológicas. Na faixa de 80°C a 4°C, as amostras apresentam duas temperaturas de aparecimento de cristais, com exceção da amostra 3, que apresenta apenas uma. Para temperaturas abaixo da menor WAT, todas as amostras apresentam comportamento pseudoplástico. Para temperaturas entre as duas WATs, três amostras foram medidas e apresentaram comportamento newtoniano. O comportamento pseudoplástico das amostras pode ser bem descrito pelo modelo reológico de Carreau-Yasuda ou pelo modelo de Sisko, dependendo do desvio da lei de potência que o óleo apresenta. Imagens obtidas por microscopia de luz polarizada mostraram que o sistema tem mais cristais de parafina precipitados em temperaturas abaixo da menor WAT, o que pode explicar parcialmente a divergência do comportamento newtoniano. A composição do petróleo tem forte influência na sua estabilidade de fases e, portanto, na variação de suas características reológicas com a temperatura.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à professora Verônica Calado e a equipe LABTer pelo apoio nas análises reológicas, ao professor Marcio Nele de Souza e a André da Silva Guimarães pelo apoio na microscopia das amostras e a equipe do laboratório LMCP pela realização das análises de DSC.

Referências Bibliográficas

BAMIKOLE, John O.; NARASIGADU, Caleb. Phase stability analysis and phase equilibrium calculations in reactive and nonreactive systems using new hybrids of Pelican and Gorilla troops algorithms. Chemical Engineering Research and Design, v. 194, p. 163-178, 2023.

JAPPER-JAAFAR, A.; BHASKORO, P. T.; MIOR, Z. S. A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: Comparison between DSC, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects. Journal of petroleum science and Engineering, v. 147, p. 672-681, 2016.

RØNNINGSEN, Hans Petter. Rheology of petroleum fluids. Annual transactions of the Nordic rheology society, v. 20, p. 11-18, 2012.

VIEIRA, Lenise C.; BUCHUID, Maria B.; LUCAS, Elizabete F. Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. II. Evaluation of crude oils and condensate. Energy & Fuels, v. 24, n. 4, p. 2213-2220, 2010.