

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



TÍTULO DO TRABALHO:

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL COMBINANDO A TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA ASTM D-2887 E MÉTODOS DA DESTILAÇÃO FÍSICA ASTM D-2892 E D-5236

AUTORES:

ROGÉRIO FERNANDES DE LACERDA, LUCIANA LOUREIRO DE PINHO, EUGÊNIO CAMPAGNOLO, ALEXANDRE JAIME MELLO VIEIRA, SILVIA MARIA ZANINI SEBRÃO

INSTITUIÇÃO:

LATCA, ESCOLA DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO DO PRÉ-SAL COMBINANDO A TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA ASTM D-2887 E MÉTODOS DA DESTILAÇÃO FÍSICA ASTM D-2892 E D-5236

Resumo

A caracterização do petróleo deve ser bastante criteriosa e esse é o desafio da indústria petrolífera e das agências ambientais. A caracterização do óleo pode garantir o conhecimento de informações imprescindíveis para o ajuste de parâmetros operacionais críticos para otimizar o sistema de produção e o processamento na refinaria, resultando em maiores benefícios econômicos. As destilações físicas ASTM D-2892 e ASTM D-5236 são os processos recomendados para caracterizar o petróleo através das frações obtidas e suas propriedades. As propriedades das frações, temperatura normal de ebulição, massa molar, densidade, índice de refração e viscosidade, são determinadas experimentalmente e utilizadas na predição de outras propriedades utilizadas na modelagem de fluidos de reservatório e, consequentemente, em simuladores de reservatórios, sistemas de produção de petróleo e caracterização do óleo cru para garantir o controle de qualidade nos processos de refino. O procedimento consiste em caracterizar as frações do óleo obtidas em uma ampla faixa de temperatura de ebulição usando a destilação física de acordo com a norma ASTM D-2892, realizada em uma coluna com 15 estágios teóricos e uma razão de refluxo externa de topo de 5, seguido de outra separação usando uma coluna de destilação física que segue a norma ASTM D-5236 que opera sob alto vácuo e fraciona o resíduo obtido da primeira coluna. As colunas foram especialmente projetadas e construídas pela ROFA EuroDist para operar com pequenos volumes de amostras (<700 mL). O objetivo foi determinar o número adequado de frações de óleos do pré-sal brasileiro e medir as propriedades físico-químicas de interesse para modelagem de processos da indústria do petróleo. É necessário para a medida das propriedades físico-químicas que todas as frações obtidas nas duas colunas tenham volume suficiente para essas análises. Para definir as faixas de temperatura de cada fração foram usados dados composicionais obtidos em um cromatógrafo AGILENT que utiliza a norma ASTM D-2887 e dados obtidos da literatura dos pontos de bolha das frações obtidas no cromatógrafo. Com isso foi construída uma tabela em que temos a temperatura média das frações e a fração mássica acumulada. A tabela possibilita estimar as faixas de temperatura para obter frações com volumes suficientes para as análises.

Palavras-chave: destilação, caracterização de frações de petróleo, ASTM D-2892, ASTM D-5236.

Abstract

The characterization of oil must be very careful and this is the challenge for the oil industry and environmental agencies. Oil characterization can guarantee knowledge of essential information for adjusting critical operational parameters to optimize the production system and processing in the refinery, resulting in greater economic benefits. ASTM D-2892 and ASTM D-5236 physical distillations are the recommended processes for characterizing petroleum through the fractions obtained and their properties. The properties of the fractions: normal boiling temperature, molar mass, density, refractive index and viscosity are determined experimentally and used in the prediction of other properties used in the modeling of reservoir fluids and, consequently, in reservoir simulators, production systems of petroleum and characterization of crude oil to ensure quality control in refining processes. The procedure consists of characterizing the oil fractions obtained over a wide range of boiling temperatures using physical distillation in accordance with ASTM D-2892, carried out in a column with 15 theoretical stages and a top external reflux ratio of 5, followed by of another separation using a physical distillation

column that follows the ASTM D-5236 standard that operates under high vacuum and fractionates the residue obtained from the first column. The columns were specially designed and built by ROFA EuroDist to operate with small sample volumes (<700 mL). The objective was to determine the appropriate number of oil fractions from the Brazilian pre-salt and measure the physicochemical properties of interest for modeling processes in the petroleum industry. It is necessary to measure the physicochemical properties that all fractions obtained in the two columns have sufficient volume for these analyses. To define the temperature ranges of each fraction, compositional data obtained on an AGILENT chromatograph using the ASTM D-2887 standard and data obtained from the literature on the bubble points of the fractions obtained on the chromatograph were used. With this, a table was obtained in which we have the average temperature of the fractions and the accumulated mass fraction. The table makes it possible to estimate temperature ranges to obtain fractions with sufficient volumes for analysis.

Keywords: distillation, characterization of petroleum fractions, ASTM D-2892, ASTM D-5236.

Introdução

Para a destilação fracionada de amostras de óleo oriundas de fluido de reservatório onde pequenas quantidades são imensamente caras, o trabalho experimental faz o possível para utilizar amostras de óleo com volumes pequenos. As amostras de óleo apresentando volume pequeno produzem frações com volumes pequenos e diferentes sendo que algumas frações podem ter um volume menor do que o mínimo volume para realizar todas as análises para a sua caracterização.

A destilação fracionada de óleos com pequenos volumes é possível utilizando-se micro destiladores desenvolvidos para este fim. Esses destiladores usam pouco volume de óleo morto, em torno de 600 mL, em balões de (250 a 1000) mL, enquanto unidades convencionais trabalham com volumes a partir de 3000 mL. Inovações tecnológicas permitiram trabalhar com pequenos volumes de amostra, de 200 a 700 mL. Nesses micros destiladores, as frações podem ser coletadas em garrafas coletoras de 25 ou 50 mL, de acordo com o volume de óleo inicial.

O Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada da Escola de Química da UFRJ, LATCA/EQ/UFRJ, adquiriu as unidades TBP EuroDist e POTSTILL EuroDist, ambas da ROFA Deutschland GmbH, para realizar as destilações de pequenos volumes de óleo morto com o objetivo de analisar as frações coletadas e caracterizar o óleo para usar na engenharia de reservatórios e sistemas de produção que, atualmente, utilizam dados de frações de petróleo da literatura, os quais não representam os óleos brasileiros. As propriedades das frações são importantes nas determinações das propriedades críticas e do fator acêntrico para uso em simuladores de processos.

A metodologia clássica para a determinação das curvas PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) inclui: o uso da norma ASTM D-2892 implantada na unidade TBP EuroDist, operando na faixa de pressão desde a pressão atmosférica a 2 Torr, para componentes que tenham a temperatura de ebulição menor que 400°C, e o uso da norma ASTM D-5236 (sob pressão reduzida), realizada na unidade POTSTILL, para componentes com temperatura de ebulição maior que 400°C (Falla, 2006). Estes experimentos podem ser usados para análises de misturas de hidrocarbonetos, petróleo cru, condensados e frações de petróleo.

As análises das amostras obtidas pelo fracionamento do petróleo cru ou fração, quando submetidas a condições específicas de operação da unidade TBP EuroDist, fornecem uma curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) ou True Boiling Point (TBP) que representa a porcentagem em volume do óleo cru destilado obtido para cada faixa de temperatura programada, anteriormente, ao teste. A partir dessa curva, é possível prever o rendimento dos produtos do petróleo (Falla, 2006).

A forma da curva PEV ou TBP irá depender do tipo e das quantidades presentes das espécies que compõem a mistura a ser analisada. Desta forma, temos uma curva única para cada mistura. Se a mistura for petróleo bruto, essa terá a sua curva em função da sua composição química. (Behrenbruch, 2007).

A norma ASTM D-2892 trata do processo de destilação de petróleo bruto até uma temperatura final de corte de 400 °C que corresponde à Temperatura Atmosférica Equivalente (AET) na pressão de 2 Torr. O ensaio é realizado na coluna de destilação, unidade TPB EuroDist, com 14 a 18 pratos teóricos, operando a uma razão de refluxo externa de topo de 5:1. Os procedimentos experimentais para avaliar a eficiência da coluna, a obtenção dos cortes e as referidas frações de petróleo são descritos na norma ASTM D-2892. A norma busca balancear tempo de execução com a qualidade dos resultados.

O método detalha os procedimentos para obter gás liquefeito de petróleo, as frações do petróleo destilado e o seu resíduo para serem analisados e quantificados para determinação dos rendimentos em base mássica e volumétrica. A partir destas informações é construído um gráfico de temperatura versus % de massa destilada. Esta curva obtida é o resultado da técnica de destilação em laboratório definida como 15/5 (coluna de 15 pratos teóricos e razão de refluxo 5:1) ou PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) / TBP (True Boiling Point).

A norma ASTM D-5236 mostra o procedimento de destilação de misturas de hidrocarbonetos pesados com pontos iniciais de ebulição superior a 150°C (300°F), como petróleo bruto pesado, resíduos e misturas sintéticas. Para a maioria das amostras é possível atingir uma temperatura de 565 °C (1050 °F) na pressão de 0,2 Torr. Esta temperatura máxima será significativamente menor para amostras sensíveis ao calor (por exemplo, resíduos pesados) e poderá ser um pouco maior para amostras não sensíveis ao calor.

A norma ASTM D-5236 pode ser aplicada a qualquer mistura de petróleo, exceto para gases liquefeitos de petróleo, naftas muito leves e frações de petróleo pesadas que apresentem ponto inicial de ebulição superior a 400 °C, com o objetivo de desenvolver e padronizar o procedimento experimental para gerar dados de fracionamento reprodutíveis e selecionando ou desenvolvendo métodos de cálculo simplificados para a estimativa da temperatura normal de ebulição das frações de petróleo obtidas de maneira que se obtenha amostras com volumes semelhantes e capazes de proporcionar a realização das análises físico químicas necessárias.

O objetivo deste estudo foi a determinação da temperatura inicial e da temperatura final de cada corte da separação por destilação realizada a partir da temperatura de ebulição dos componentes puros, obtidos da literatura, que formam a referida fração, e com os dados de massa de cada componente obtidos através da análise cromatográfica, com a finalidade de obter volumes de frações semelhantes entre si e suficientes para a determinação das propriedades.

Metodologia

Para a determinação das temperaturas inicial e final dos cortes da destilação com o objetivo de obter volumes semelhantes e suficientes para as análises de composição, de massa molar e de propriedades físico-químicas destas frações destiladas, primeiramente, foram determinadas a composição e a massa específica do óleo original e o volume do óleo original.

Procedimento utilizado para a estimativa dos volumes dos cortes: i. A massa do óleo original foi obtida a partir do volume do óleo original, próximo de 2/3 da capacidade do balão de destilação, e da sua massa específica medida experimentalmente; ii. A massa de cada fração foi obtida utilizando-se a massa de óleo calculada no item (i) e a composição do óleo determinada pela cromatografia; iii. Com as massas das frações obtidas no item (ii) e as densidades encontradas da literatura (Danesh, 1998), obtivemos os volumes das frações; iv. Com os volumes das frações e as respectivas temperaturas de ebulição (Danesh, 1998) construímos os gráficos de volume acumulado *versus* temperatura de ebulição; v. Com as equações polinomiais obtidas pelo ajuste das curvas dos gráficos e os volumes, aproximadamente 50 mL, viáveis à determinação de todas as propriedades, obtivemos as temperaturas dos cortes.

O procedimento descrito foi realizado para os óleos 135 e 732 e as curvas dos óleos são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

Não foram estimados os volumes para os cortes em que as temperaturas finais são maiores que 400°C porque a análise cromatográfica é realizada somente até 320°C.

As composições dos óleos originais bem como de suas frações destiladas foram determinadas em um cromatógrafo Agilent 7890A, AGILENT, segundo a norma ASTM D-2887. Os valores das massas específicas e das viscosidades, tanto dos óleos originais como de suas frações destiladas foram determinadas no Viscosímetro Inteligente SVM3001, ANTON PAAR, segundo a norma ASTM D-7042. As massas molares foram determinadas no crioscópio Osmomat 010, GONOTEC. Os índices de refração foram obtidos no equipamento Abbemat Control Unit, ANTON PAAR, segundo a norma ASTM D-1218. A partir dos das propriedades físico-químicas das frações de petróleo determinadas experimentalmente, propriedades termodinâmicas de interesse na modelagem e simulação de reservatórios, sistemas de produção e processos de refino podem ser obtidas usando-se equações de estado.

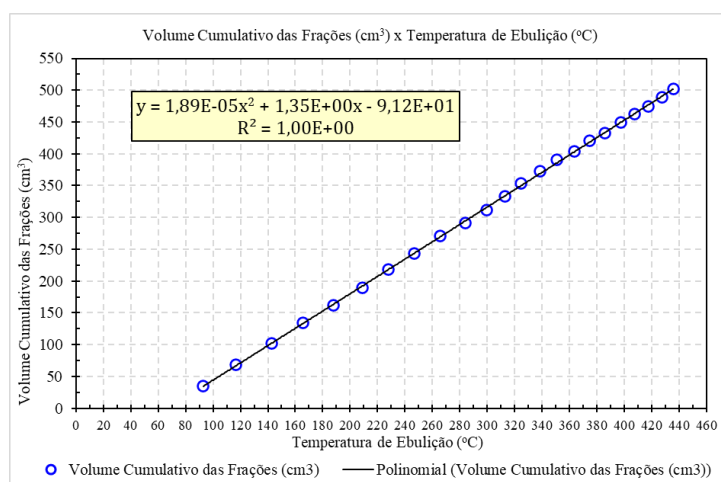


Figura 1. Curva de Volume Acumulado versus Temperatura Média de Ebulição das Frações FC6 a FC29 do óleo 135

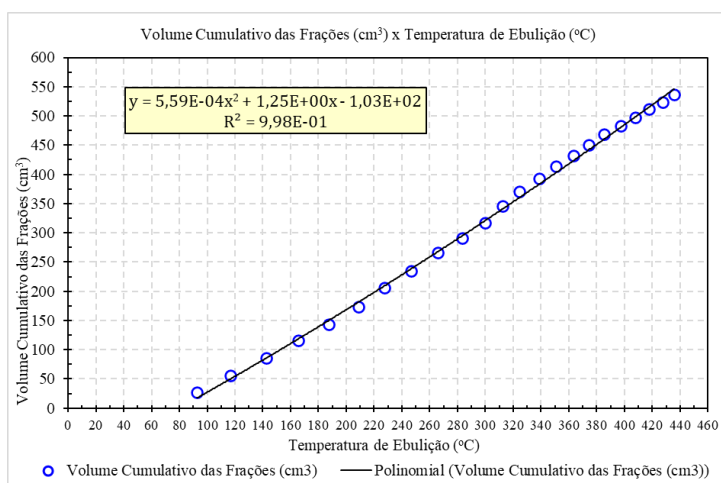


Figura 2. Curva de Volume Acumulado versus Temperatura Média de Ebulição das Frações FC6 a FC29 do óleo 732

Resultados e Discussão

As equações polinomiais obtidas pelo ajuste das curvas dos gráficos dos óleos 135 e 732, Figuras 1 e 2, respectivamente, são usadas para estimar as temperaturas de corte e os volumes das frações, Tabela 1. As curvas PEV, ponto de ebulição verdadeiro, dos óleos 135 e 732 são apresentadas na Figura 3.

Tabela 1. Volumes estimados e experimentais das frações obtidas dos óleos 135 e 732

ÓLEO 135				ÓLEO 732		
Fração	TAE _f estimada (°C)	V _{estimado} (cm³)	V _{experimental} (cm³)	TAE _f estimada (°C)	V _{estimado} (cm³)	V _{experimental} (cm³)
1	110	58	46	106	36	33
2	145	47	41	134	39	29
3	180	47	40	162	40	34
4	215	48	38	190	41	22
5	250	48	45	217	40	43
6	285	48	42	244	41	41
7	325	54	50	270	40	42
8	360	48	37	295	39	38
9	400	55	28	320	40	40
10	-	-	-	345	41	37
11	-	-	-	370	41	7

TAE_f = temperatura atmosférica equivalente final; V = volume

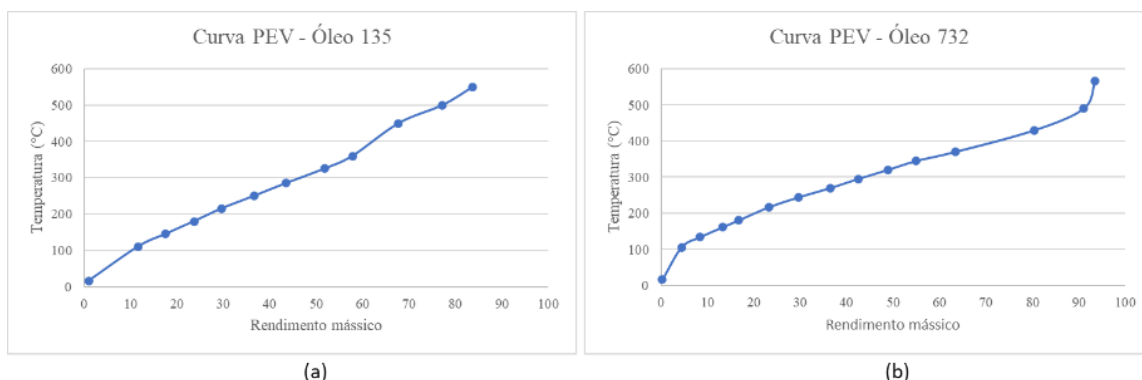


Figura 3. (a) Curva PEV do óleo 135; (b) Curva PEV do óleo 732

As Tabelas 2 e 3 apresentam as propriedades experimentais dos óleos 135 e 732, respectivamente.

Tabela 2. Propriedades do óleo 135

Fração	TAE _f (°C)	Grau API	$\rho_{15,60C}$ (g/cm ³)	ρ_{200C} (g/cm ³)	$\eta_{15,60C}$ (cP)	η_{200C} (cP)	MM (g/gmol)	$n_{20^{\circ}C}$
1	110	70,0	0,7011	0,6971	0,3765	0,3596	99,210	1,3918
2	145	57,2	0,7489	0,7452	0,6043	0,5728	100,75	1,4167
3	180	51,1	0,7738	0,7704	0,8605	0,8077	132,39	1,4306
4	215	45,4	0,7988	0,7955	1,3672	1,2641	155,25	1,4427
5	250	41,1	0,8184	0,8152	2,2541	2,0457	180,83	1,4541
6	285	37,3	0,8371	0,8340	3,9212	3,4772	203,80	1,4647
7	325	35,3	0,8469	0,8439	7,5973	6,5333	232,65	1,4745
8	360	30,7	0,8709	0,8680	17,226	14,230	258,09	1,4838
9	400	29,7	0,8802	0,8742	146,52	32,675	295,59	1,4858
10	450	28,1	0,8858	0,8831	*	*	324,75	1,4962
11	500	23,5	0,9121	0,9081	*	*	389,95	1,5059
12	550	21,2	0,9207	0,9176	*	*	497,17	1,5125
resíduo	550+	17,0	0,9536	0,9509	*	*	*	1,5358

*Não foi possível obter um resultado preciso devido a formação de parafina

TAE = temperatura atmosférica equivalente; ρ = massa específica; η = viscosidade; MM = massa molar; n = índice de refração

Tabela 3. Propriedades do óleo 732

Fração	TAE _f (°C)	Grau API	$\rho_{15,60C}$ (g/cm ³)	ρ_{200C} (g/cm ³)	$\eta_{15,60C}$ (cP)	η_{200C} (cP)	MM (g/gmol)	$n_{20^{\circ}C}$
1	106	67,1	0,7114	0,7073	0,3813	0,3647	100,38	1,3962
2	134	57,3	0,7485	0,7447	0,5482	0,5213	114,20	1,4156
3	162	51,9	0,7706	0,7670	0,7242	0,6836	128,40	1,4279
4	180	47,7	0,7884	0,7849	0,9832	0,9210	138,19	1,4373
5	217	42,6	0,8117	0,8083	1,4506	1,3387	158,05	1,4492
6	244	39,1	0,8282	0,8249	2,2750	2,0625	174,04	1,4587
7	270	36,0	0,8436	0,8404	3,5213	3,1353	195,76	1,4677
8	295	35,0	0,8488	0,8456	5,5658	4,8542	215,43	1,4706
9	320	34,1	0,8531	0,8500	8,8166	7,5022	233,70	1,4731
10	345	30,7	0,8710	0,8682	15,724	13,002	248,92	1,4830
11	370	Sem volume suficiente para caracterização						
12	430	25,5	0,8998	0,8955	611,62	255,57	331,77	1,4973
13	490	24,6	0,9056	0,9029	*	*	395,12	1,5090
14	565	22,5	0,9199	0,9168	*	*	497,54	1,5123
resíduo	565+	*	*	*	*	*	*	1,5377

*Não foi possível obter um resultado preciso devido a formação de parafina

TAE = temperatura atmosférica equivalente; ρ = massa específica; η = viscosidade; MM = massa molar; n = índice de refração

Conclusões

A aplicação da metodologia possibilitou obter cortes de destilação em quantidades suficientes para realizar as análises de caracterização das frações de petróleo, exceto para uma fração do óleo 732.

A metodologia será aprimorada utilizando as propriedades experimentais dos cortes de destilação de diversos petróleos brasileiros, até o momento, foram utilizadas propriedades de frações de petróleo da literatura que usam diversos petróleos de diferentes origens, exceto brasileiros.

Os sistemas de destilação que usam as normas ASTM D-2892 e ASTM D-5236 da ROFA desenvolvidos e projetados especialmente para trabalhar com pequenos volumes mostraram-se eficientes e adequados para a obtenção dos cortes de destilação em volumes suficientes para realizar as análises desejadas e próximos aos valores estimados. Não foi possível estimar os volumes das frações obtidas na destilação ASTM D-5236 porque o método cromatográfico utilizado (ASTM D-2887) não permite a análise de frações de petróleo com temperatura de ebulição acima de 320°C. Para análise de toda a faixa composicional dos sistemas de destilação, é recomendado aplicar a norma ASTM D-7169

A caracterização das frações de petróleos do pré-sal brasileiro possibilitará a predição das propriedades usadas nas equações de estado aplicadas à modelagem e simulação de reservatório, sistemas de produção e processos de refino, cálculos normalmente realizados com propriedades de pseudo-componentes publicadas na literatura que não refletem o comportamento do petróleo brasileiro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENPES/PETROBRAS pelo projeto intitulado “Descrição aprimorada do comportamento de fluidos de reservatórios - Método para caracterizar óleos por microdestilação”.

Referências Bibliográficas

1. FALLA, F.S. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização do petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica, 2006. Tese Doutorado – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2006.
2. BEHRENBURCH P. AND DEDIGAMA T. Classification and characterization of crude oils based on distillation properties; Journal of petroleum science and engineering 57, 166 – 180, 2007.
3. DANESH, A. (1998). PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids. Elsevier Science & Technology.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column). **ASTM D-2892**.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). **ASTM D-5236**.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. **ASTM D-2887**.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). **ASTM D-7042**.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids. **ASTM D-1218**.