

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Perspectiva da Redução de Viscosidade em Petróleo de Caráter Parafínico Utilizando um Eletroímã

AUTORES:

José Luiz Gonçalves

Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva

Andreas Nascimento

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Itajubá

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Perspectiva da Redução de Viscosidade em Petróleo de Caráter Parafínico utilizando um eletroímã

Abstract

Today the petroleum industry faces a problem of paraffin crystallization, which causes serious problems in the process of transportation and production of petroleum. This phenomenon increases the crude oil viscosity and implies a wax accumulation on pipeline wall, resulting in a reduced flux area or totally blocked pipes. One of the most challenging tasks for pipeline maintenance is solving this problem at low cost. Therefore, a method that inhibits the crystallization of paraffin and reduces the viscosity of crude oil could have many useful applications within the petroleum industry. Recent studies showed that magnetic fields reduce the Wax Appearance Temperature (WAT) and the viscosity of paraffin-based crude oil. For better understanding of this discovery, a series of tests was performed. This paper will show the influence of a DC magnetic field on rheological proprieties of three crude oils with different paraffin concentrations and diamagnetic proprieties: a crude oil sample with 11 % w/w of paraffin concentration (sample 1); a crude oil sample with 6 % w/w of paraffin concentration (sample 2); a mixture of paraffin plus light crude oil with a total of 11 % w/w of paraffin concentration. These samples were placed in an electromagnet that generates a magnetic field of 1.3 Tesla. The samples' temperatures were conditioned around their Wax Appearance Temperature (WAT), and they were exposed to the field. As the viscosity of crude oil is very sensitive to the changes in temperature, it was ensured that the temperature has remained constant throughout the process. The sample 1 revealed a considerable reduction of viscosity: its original viscosity was 66 cP before magnetic field exposure, after that, its viscosity was reduced to 39 cP. The other samples showed the same viscosity, before and after the magnetic field exposure. Since the samples 1 and 3 have the same paraffin concentrations, the viscosity reduction is not due only to the presence of paraffin; there must be other factors responsible for the interaction of sample 1 with the magnetic field. Trying to discover what these factors are, was performed a magnetization analysis, and all samples presented a diamagnetic behaviour. Moreover, it is intended to perform an Electron Spin Resonance Spectrometry (EPR) and a X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) for better understanding about the samples structures and their interaction with the magnetic field.

1. Introdução

Um dos problemas críticos enfrentado pela indústria do petróleo é a deposição de resinas orgânicas no interior dos dutos de petróleo. O acúmulo desse material reduz a área de fluxo e pode provocar uma queda na vazão, um aumento na potência de bombeamento ou até mesmo o entupimento total do duto. Portanto, um método que minimize o entupimento de dutos e seja capaz de reduzir a viscosidade do petróleo, pode ter várias aplicações na indústria petrolífera.

O petróleo que apresenta altos teores de parafina pode ter seu transporte completamente estagnado caso a temperatura decaia abaixo de sua Temperatura Inicial de Aparecimentos de Cristais de Parafina (TIAC). Abaixo de sua TIAC, o petróleo deixa de se comportar como um fluido Newtoniano: consequentemente sua viscosidade se eleva de forma drástica à medida que sua temperatura decresce.

Von Flatern [1] mostrou que o petróleo de caráter parafínico sofre uma redução de viscosidade ao ser exposto a campos magnéticos. Nelson Rocha et al. [2] e R. Tao et al. [3] realizaram estudos sobre a influência do campo magnético em amostras de petróleo, chegando à conclusão que petróleos de caráter parafínico apresentam maior interação com o campo magnético. Uma vez que a parafina é

um dos componentes orgânicos responsáveis pelos problemas apresentados acima, é conveniente entender um pouco mais sobre a influência de campos magnéticos em sua estrutura.

No presente trabalho, será mostrado que a aplicação de um campo magnético em amostras de petróleo de caráter parafínico pode reduzir sua viscosidade significativamente. Será mostrado também que o campo magnético reduziu a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) em uma mostra de petróleo com alto teor de parafina. Devido ao fato de duas amostras possuírem o mesmo teor de parafina e terem se comportado de maneira diferente quando expostas ao campo magnético, é provável que exista outros fatores responsáveis pela redução da viscosidade além da presença de parafina. Além do mais, apesar de uma das amostras ter interagido com o campo magnético, todas apresentaram comportamentos diamagnéticos semelhantes.

2. Materiais e Métodos

Nos experimentos foi utilizado um reômetro de tensão controlada, modelo MCR-301 (Anton Paar – Physica, Alemanha). Com a finalidade de controlar a temperatura, o reômetro foi equipado com uma cela Peltier com controle de temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$; foi utilizada uma geometria cone-placa de 50 mm de diâmetro e 1° . Devido ao fato do campo magnético interferir no sistema Peltier, foi utilizado um eletroímã externo, modelo GMW 3472-72, com intensidade máxima de 2 Tesla de campo DC. As amostras foram condicionadas em tubos de ensaio de dimensões 150 x 17 mm. Para medir o caráter magnético das amostras, foi utilizado um magnetômetro VSM (Vibrating Sample Magnetometer) Lake shore 7404, com intensidade máxima de 2,0 Tesla DC [Figura 1].



Figura 1. Magnetômetro VSM Lake Shore – 7404.

A finalidade do uso do magnetômetro é descobrir se a natureza magnética das amostras é diamagnética ou paramagnética.

As amostras estudadas foram escolhidas devido ao seu alto teor de parafina, uma vez que a literatura [1,2] afirma que a redução da viscosidade é devido à presença da parafina, e também por serem provenientes de campos que apresentam problemas de parafinação. As três amostras estudadas e suas respectivas composições foram fornecidas pela PETROBRAS e cada uma foi nomeada de 1 a 3.

A TIAC das amostras de petróleos foi determinada por reometria. Neste caso, as amostras foram aquecidas na cela Peltier até por volta de 80 °C e resfriadas lentamente até aproximadamente 10 °C a uma taxa de 2 °C/min. Durante esse processo, a viscosidade e a temperatura das amostras são monitoradas pelo reômetro. O software do reômetro produz um gráfico da viscosidade em função da temperatura, onde se percebe claramente o ponto de inflexão da reta: neste ponto começam a surgir os primeiros cristais de parafina.

Este método de detecção por reometria é aplicável somente em petróleos com teores de parafinas elevados, caso contrário, não se percebe o ponto de inflexão no gráfico.

Segundo o fornecedor, as amostras 1 e 2 apresentam teores de parafina de aproximadamente 11% p/p e 6%p/p.

No caso da amostra 3, sua estrutura original foi alterada convenientemente. Inicialmente, o teor de parafina nesta amostra era de aproximadamente 1% p/p. Com a finalidade de observar o efeito do campo magnético no petróleo de caráter parafínico, foi adicionado 10 % p/p de parafina ao óleo: resultando numa mistura de 11% p/p de parafina. Basicamente, a parafina adicionada era composta por uma distribuição entre C_{15} a C_{58} , com 75% de alifáticas e 25% de ramificadas e cíclicas com peso molecular de 550 g/mol, ponto de cristalização de 37 °C e ponto de fusão de 66 °C.

Para entender melhor o efeito do campo, não foi simulada uma situação real. Durante todo o experimento as amostras foram condicionadas em temperaturas constantes próximas de suas respectivas TIAC em banho termostático, ou na cela Peltier. Além do mais, a temperatura que as amostras foram submetidas não permitiu a cristalização da parafina no interior dos tubos de ensaio. Basicamente, foi feita uma comparação da viscosidade antes e depois da aplicação do campo magnético nas amostras. Assegurando que a temperatura foi mantida constante durante todo o processo, qualquer variação de viscosidade foi proveniente da interação da amostra com o campo magnético.

3. Resultados e discussão

Com a finalidade de descobrir o caráter magnético das amostras, estas foram condicionadas no magnetômetro em temperatura ambiente e o resultado das três amostras aparece na figura 2.

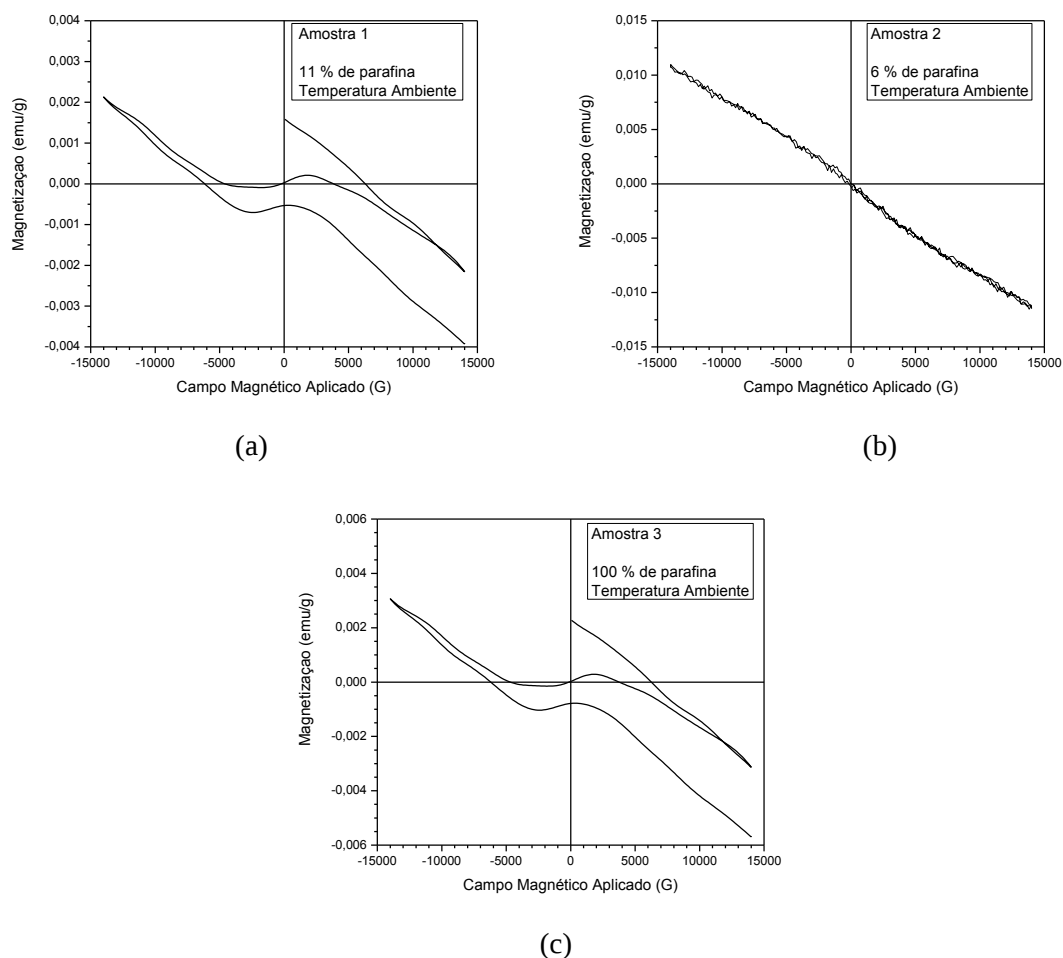


Figura 2. Magnetização (a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3.

De acordo com a figura 2, todas as amostras apresentaram um comportamento diamagnético para altos campos. Outras amostras destes óleos foram também expostas a um campo magnético de 1,3 Tesla e suas viscosidades foram medidas antes e após suas exposições ao campo. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 1.

Tabela 1. Características e resultados obtidos nas 3 amostras descritas anteriormente.

Amostras	Teor de parafina (p/p)	TIAC (°C) Antes 1,3 Tesla	Viscosidade (cP) Antes 1,3 Tesla	Viscosidade (cP) Após 1,3 Tesla	Intensidade do campo magnético (Tesla)	Tempo de exposição (minutos)
1	11 %	45	66	39	1,3	1
2	6 %	28	212	212	1,3	1
3	11 %	39	25	25	1,3	1

De acordo com os dados obtidos na tabela 1, a amostra 1 sofreu uma redução de viscosidade de aproximadamente 40% mesmo apresentando um comportamento diamagnético. Nas demais amostras, não foi observada nenhuma alteração em suas viscosidades, embora seus teores de parafinas

fossem consideravelmente altos. A análise e os resultados obtidos em cada amostra estão descritos nas seções 3.1, 3.2 e 3.3 a seguir.

3.1. Amostra 1

A primeira medida foi feita com uma amostra de petróleo brasileiro fornecida pela PETROBRAS. Segundo o fornecedor, o teor de parafina desta amostra é de aproximadamente 11% de parafina. Com a finalidade de determinar a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), a amostra foi aquecida até 80 °C e em seguida resfriada até aproximadamente 15 °C, numa taxa de 2 °C/min. A figura 3 representa a viscosidade em função da temperatura para a amostra 1, onde se percebe claramente um ponto de inflexão: neste ponto ocorre o aparecimento dos primeiros cristais de parafina (TIAC).

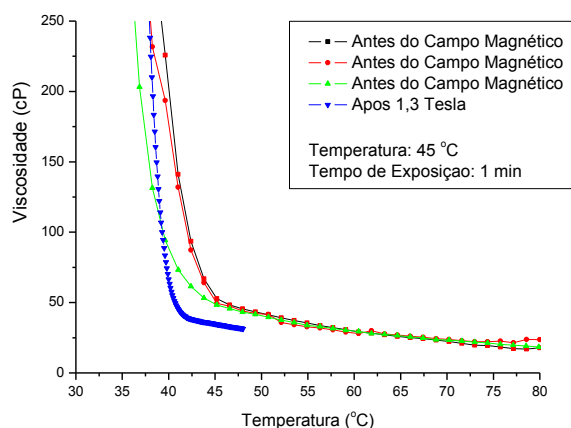


Figura 3. TIAC da amostra 1 obtida por reometria antes e após exposição ao campo magnético.

À medida que a temperatura da amostra decresce abaixo da TIAC, o fluido deixa de se comportar como Newtoniano e passa a ter um comportamento Não-Newtoniano. Abaixo deste ponto a viscosidade é extremamente sensível à temperatura; uma pequena redução na temperatura provoca o aumento excessivo da viscosidade e o fluido não mais escoar com facilidade.

Após medir a TIAC, a amostra foi exposta a um campo magnético de intensidade igual a 1,3 T por um intervalo de 1 minuto. Em seguida, a TIAC foi novamente analisada sob as mesmas condições anteriores. A figura 3 mostra o ponto onde a viscosidade em função da temperatura deixa de ser linear (TIAC). Antes da aplicação do campo magnético, a TIAC ocorreu em aproximadamente 45 °C e após a aplicação, ocorreu em 41°C. Houve, portanto, uma redução em sua TIAC de aproximadamente 4 °C.

Outra alteração na estrutura da amostra 1 que merece destaque foi a redução em sua viscosidade (figura 4). Primeiramente foi analisada sua viscosidade a uma temperatura próxima de sua TIAC (45 °C). Em seguida foi aplicado um campo magnético de intensidade igual a 1,3 T sob temperatura constante de 45 °C no eletroímã. A amostra ficou exposta ao campo por 1 minuto e então a viscosidade foi novamente analisada. A viscosidade aparente da substância antes da aplicação do campo magnético era de aproximadamente 66 cP e após a aplicação do campo, sua viscosidade foi reduzida para aproximadamente 39 cP. Houve uma redução de viscosidade de aproximadamente 40%.

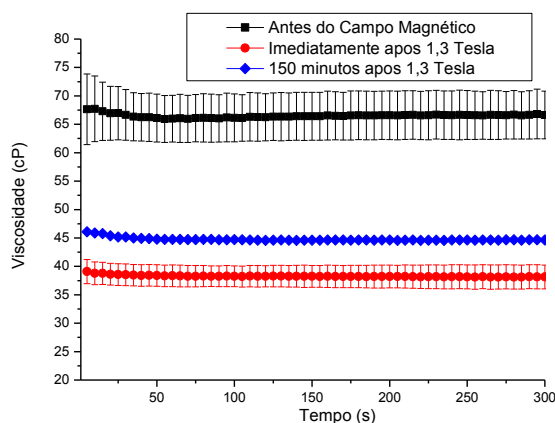


Figura 4. Viscosidade aparente do petróleo antes, imediatamente após e 150 após exposição ao campo magnético.

O efeito da redução de viscosidade não foi permanente, lentamente a estrutura da amostra voltou ao seu estado original. Apesar do fato da viscosidade ter aumentado novamente, isto ocorreu lentamente: após 150 minutos foi feita outra análise da viscosidade e esta se apresentou em aproximadamente 45 cP.

Numa situação real, esses resultados teriam aplicações interessantes. Poderia economizar energia gasta no bombeamento do óleo, e como a viscosidade do óleo retorna ao seu valor original muito lentamente, poderia percorrer 10 Km em 150 minutos: uma vez que sua velocidade no duto é de aproximadamente 4 Km/h [3]. Além do mais, a exposição ao campo magnético pode permitir a parafina se cristalizar a uma temperatura abaixo da original, reduzindo a deposição de parafina nos dutos e equipamentos de armazenamento.

3.2. Amostra 2

De acordo com a PETROBRAS, este óleo apresenta um teor de parafina de aproximadamente 6% p/p. Sua TIAC foi também analisada por reometria e os primeiros cristais de parafina apareceram por volta de 28 °C.

A amostra 2 foi exposta a 1,3 Tesla de campo magnético por 1 minuto a uma temperatura de 28 °C (TIAC). Sua viscosidade foi analisada antes e após sua exposição ao campo magnético: os resultados estão representados na figura 5.

Não foi constatada nenhuma alteração reológica nesta amostra após sua exposição ao campo. Sua viscosidade permaneceu praticamente inalterada, mesmo contendo um teor de parafina de 6% p/p.

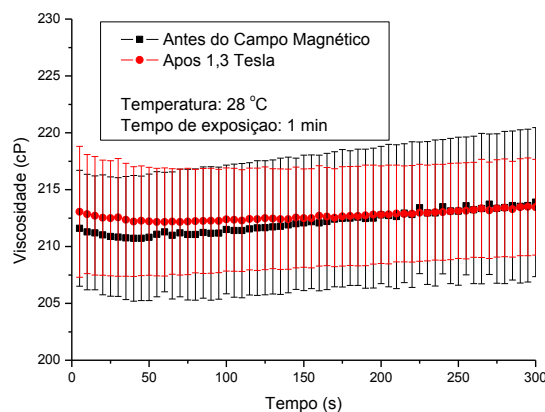


Figura 5. Viscosidade da amostra 2 antes e após sua exposição ao campo magnético.

3.3. Amostra 3

Comparando os resultados obtidos nas amostras 1 e 2, foi observado que houve uma redução de 40 % na primeira e nada foi constatado na segunda. Levando em consideração o trabalho de Nelson Rocha et. al. [2], que estabelece que quanto maior a concentração de parafina no óleo, maior sua interação com o campo, foi preparada uma mistura de parafina pura com petróleo leve (amostra 3). A finalidade de tal feito foi elevar o teor de parafina no óleo com a intenção de aumentar a interação entre a amostra e o campo magnético.

A PETROBRAS forneceu uma amostra de parafina pura proveniente do processo de desparafinação de lubrificantes do Brasil. Também foi informado que tal amostra apresentou uma distribuição de C_{15} a C_{58} , com 75 % de componentes alifáticos e 25 % de cíclicas e ramificadas, com peso molecular de 550 g/mol, ponto de cristalização de 37 °C e ponto de fusão de 66 °C.

Uma amostra de petróleo leve com teor de parafina de 1 % p/p foi fornecido juntamente com a amostra de parafina descrita anteriormente. Como a amostra de óleo apresentou pouca concentração de parafina, foram adicionados 10 % p/p de parafina pura ao óleo: resultando numa mistura com teor de parafina de 11 % p/p.

A TIAC da amostra 3 foi detectada por reometria e o ponto de inflexão apareceu por volta de 39 °C: temperatura na qual a amostra foi condicionada durante todo o experimento. Como nos demais experimentos, a amostra foi exposta por 1 minuto a um campo magnético de 1,3 Tesla e sua viscosidade foi analisada antes e após sua exposição. O resultado aparece na figura 6.

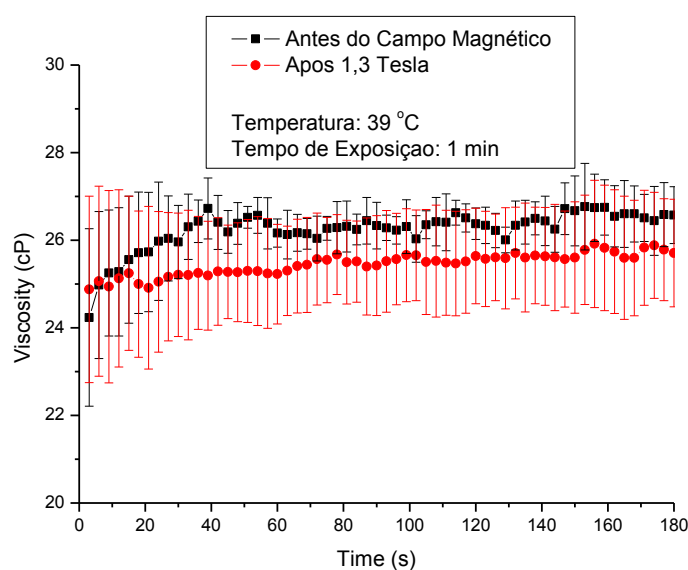


Figura 6. Viscosidade da amostra 3 antes e após sua exposição ao campo magnético.

Uma vez que a literatura afirma que a redução de viscosidade após exposição ao campo ocorre devido à presença de parafina no óleo, a amostra 3 deveria apresentar alguma redução em sua viscosidade, como foi observado na amostra 1. E apesar da amostra 3 apresentar o mesmo teor de parafina que a amostra 1, não foi observada nenhuma interação com o campo magnético: sua viscosidade permaneceu a mesma.

4. Conclusão

Apesar de que as amostras de petróleo apresentaram um comportamento diamagnético, ficou comprovado que a amostra 1 interagiu com o campo magnético: houve uma redução de 40 % em sua viscosidade e uma redução em sua TIAC em aproximadamente 4 °C após a exposição ao campo. Numa situação real, tais mudanças nas propriedades reológicas do petróleo poderiam facilitar seu transporte, economizando energia no bombeamento e reduzindo a acumulação de parafina nos dutos.

Embora a viscosidade do óleo possa retornar a seu valor original, isto acontece muito lentamente: 150 minutos depois da exposição ao campo, a amostra 1 ainda apresentava uma redução de 30 % de seu valor original.

A amostra 2 não apresentou nenhuma alteração em sua viscosidade após ser exposta ao campo magnético, mesmo apresentando um teor considerável de parafina (6 %).

Analisando a amostra 3, a redução na viscosidade do petróleo não se deve somente à presença de parafinas, deve haver outros fatores responsáveis pela mudança na viscosidade do óleo. Como o teor de parafina na amostra 1 e 3 são iguais, esperávamos uma redução de viscosidade em ambas as amostras. Porém, a redução foi verificada somente na amostra 1. Acreditamos que as técnicas de Fluorescência de Raios-X (XRF) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (ESR) possa nos fornecer alguma informação sobre quais são os fatores responsáveis pela redução da viscosidade na amostra 1.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro. Agradecemos também à PETROBRAS, nas pessoas Eng. Nelson Rocha e a Dra. Enga. Glória M. S. Lucas pelo fornecimento das amostras.

6. Referências

- [1]. FLATERN, V. Deepwater Challenges Paraffins: The scourge of deepwater development. *OffShore*. Volume 57. Issue 3. March 1997.
- [2]. ROCHA, N. de O., MALDONADO, G. G., VAITSMAN, D. S. Efeito do campo magnético na deposição de parafinas durante a exploração de petróleo. Master in Sciences Tesis. UFRJ. Rio de Janeiro. 1997.
- [3]. TAO R., XU X. Reducing the Viscosity of Crude Oil by Pulsed Electric or Magnetic Field. *Energy & Fuels* 2006, 20, 2046 – 2051. 2006.
- [4]. LOSKUTOVA, Yu. V., YUDINA, N. V., PISAREVA, S. I. Effect of Magnetic Field on the Paramagnetic, Antioxidant, and Viscosity Characteristics of Some Crude Oils. *Petroleum Chemistry*. v. 48, No. 1, pp. 51 – 55. 2008
- [5]. TUNG, N. P., VINH N. Q., PHONG, N. T. P., LONG, B. Q. K., HUNG P. V. Perspective for using Nd-Fe-B magnets as a tool for the improvement of the production and transportation of Vietnamese crude oil with high paraffin content. Elsevier. *Physica B*. 327, 443 – 447. 2003.
- [6]. VAZ, J. C. B., MOHAMED, R. S., OLIVEIRA, M. G. Crystallization of Paraffins, Formation of Organogels and Flow in Pipelines. *Bol. téc. Petrobras*, Rio de Janeiro, 46 (1/2): 21-36, jan./jun., 2003.