

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Medição de Salinidade em Petróleos de Diferentes Campos de Origem – Uma Avaliação de Metodologia

AUTORES:

^aDoyle, A., ^aFialho, L. M. S, Mendes, ^bL. A. N., ^aAucelio, R. Q., ^bTristão, M. L. B., ^bPereira, A., ^bSaavedra, A.

INSTITUIÇÃO:

^a Departamento de Química / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)

^b CENPES / PETROBRAS

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.

Medição de Salinidade em Petróleos de Diferentes Campos de Origem – Uma Avaliação de Metodologia

Abstract

The ASTM D 3230 method for the determination of salinity is based on the use of a salimeter and relies on a specific proportion of the chloride salts CaCl_2 , MgCl_2 e NaCl (10 : 20 : 70, % v:v:v). In Oil Fields, the proportion of this salts may vary and, therefore, the conductivity measurements are strongly affected. In this work, different proportions of salts were used for the preparation of the calibration curves in order to perform the determination of salinity. The achieved analytical responses presented a quadratic behavior, and based on these models, the salinity for various samples (supplied by Petrobras) were determined. The results clearly showed that a previous knowledge of the salt composition (chlorine salt proportion) of crude oil is needed, in order to select the proper analytical curve and achieve a successful analytical result.

Introdução

Na produção de petróleo, independente do desempenho dos separadores empregados para a separação dos fluidos (gás, óleo e água), um teor residual de água permanece associado ao petróleo que é enviado às refinarias. A composição dessa água varia em função das características do reservatório, e de uma maneira geral contem sais dissolvidos, majoritariamente cloretos de metais alcalinos (Na) e alcalinos terrosos (Ca e Mg). No refino desse petróleo, a presença desses sais pode levar a ocorrência de processos corrosivos no topo das unidades de destilação, bem como acelerar a formação de depósitos em fornos. Dessa maneira, os teores de sal e água em petróleo são considerados parâmetros de avaliação da qualidade das cargas enviadas às refinarias. Nesse trabalho foi avaliado o desempenho do método normalizado pelo ASTM (ASTM D3230), para a determinação de sal em petróleo através da condutividade do extrato aquoso do óleo¹.

O método ASTM D 3230 é baseado na determinação da salinidade utilizando o salímetro, e leva em consideração uma proporção específica dos sais CaCl_2 , MgCl_2 e NaCl (10:20:70, % v:v:v) presentes na água produzida que está associada ao óleo. No entanto, nos diversos campos de petróleo, a proporção entre os três sais citados é variável, o que pode gerar alterações nos resultados encontrados, que não são previstas pela metodologia.

Metodologia

O procedimento utilizado para preparo das soluções e construção das curvas de calibração seguiu o descrito na ASTM D 3230. A treze frascos graduados, de 100 mL, com tampa, foram adicionados 15 mL de xileno P.A. e depois, através de uma pipeta, 10 mL de óleo refinado neutro leve. O óleo residual na pipeta foi lavado com xileno. O volume dos frascos foi completado para 50 mL com xileno e estes foram agitados por 60 segundos, de modo a garantir a dissolução do óleo. Foram adicionadas quantidades de solução salina mista diluída, de acordo com o indicado na Tabela 1, de modo a atender a concentração de sais para os padrões, estipulada na norma. Quando necessário o volume do frasco foi completado para 100 mL com o solvente alcoólico misto.

Nota 1: No preparo da solução salina mista diluída, combinou-se 10,0 mL de CaCl_2 10 g/L; 20,0 mL de MgCl_2 10 g/L e 70 mL de NaCl 10 g/L. Transferiu-se 10 mL desta solução (solução salina mista) para um balão volumétrico de 100 mL e diluiu-se até a marca com solvente alcoólico misto.

Nota 2: O solvente alcoólico misto consistiu em uma mistura de 63 volumes de 1-butanol e 37 volumes de metanol. Para cada litro desta mistura, adicionou-se 3 mL de água reagente tipo 2³.

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

Tabela 1: Amostras padrão

Salinidade do óleo, g/m ³	Volume de solução salina mista diluída, mL
0	0
15	1,5
30	3,0
45	4,5
60	6,0
75	8,0
90	9,5
115	12,0
145	15,0
190	20,0
215	22,5
245	25,5
290	30,5
430	45,0

A proporção dos sais NaCl, MgCl₂ e CaCl₂ da solução estoque foi alterada, conforme indicado na Tabela 2 e a partir das novas proporções, curvas de calibração foram preparadas e lidas no analisador de sais em óleo (salímetro) LABCOMP – SCTO 2100, da marca Petrolab.

O salímetro permite a medição de condutividade em óleos crus dissolvidos em um solvente alcoólico misto, usando um copo becher e um eletrodo. O salímetro é equipado com uma sonda de temperatura, que realiza correções de condutividade em função da temperatura. O eletrodo é composto de duas placas paralelas de platina, de 25 x 50 mm, exatamente opostas e eletricamente separadas por um espaçador não condutor².

Os dados de condutividade foram graficados em função da concentração e as equações dos modelos, determinadas.

Após o preparo das curvas, foram realizadas as determinações de salinidade em amostras de petróleo de diversas origens dentro de campos de exploração da Petrobras e os resultados calculados para as oito curvas.

A preparação da amostra para medição da condutividade consistiu em adicionar 15 ml de xileno P.A. a uma alíquota de 10 ml de petróleo e completou-se o volume para 50 mL com xileno P.A. O frasco foi agitado vigorosamente por 60 segundos e após este tempo a solução foi diluída para 100 mL com um solvente descrito na ASTM D3230 como solvente alcoólico misto. A solução foi então agitada por 30

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

s e após este período ficou 5 minutos em repouso para depois ser colocada no copo becher para medição da condutividade.

Nota 3: A amostra de óleo foi agitada vigorosamente, antes da retirada da alíquota de 10 mL, de modo a garantir a homogeneidade da mesma.

Nota 4: Nos casos em que a condutividade medida em amostras preparadas como descrito anteriormente extrapolou o limite máximo da curva, foram retiradas alíquotas menores de óleo (5 ou 2,5 mL) e o restante do volume referente a amostra foi completado com óleo neutro leve, fornecido pela REDUC.

Tabela 2: Proporções percentuais, em volume, de Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} utilizadas para o preparo de curvas de calibração do salímetro.

Curva	Proporção (%) (em volume)		
	Na	Mg	Ca
1*	70	20	10
2	100	0	0
3	0	100	0
4	0	0	100
5	20	40	40
6	40	40	20
7	70	30	0
8	70	0	30

* proporção indicada na ASTM D 3230

Resultados e Discussão

As curvas preparadas a partir das proporções definidas na Tabela 2, além das equações utilizadas para o cálculo das concentrações, em g/m^3 , podem ser visualizadas na Figura 1 e na Figura 2.

Observa-se que dependendo da proporção de sais utilizada no preparo da curva de calibração, a condutividade para uma mesma amostra, determinada através das diversas curvas de calibração, pode variar desde aproximadamente 300%, como no caso da amostra 15, até mais de 3200%, como é o caso da amostra 19, mostrando como é crítica a escolha da curva de calibração a ser utilizada.

Pode-se verificar que nas curvas nas quais a proporção de NaCl é grande (70% ou 100%) a condutividade do meio aumenta muito, o que mostra que neste meio, os íons Na^+ parecem ter uma mobilidade muito maior do que os íons divalentes de Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Os resultados para amostras reais podem ser verificados na Tabela 3. As amostras 3, 8, 9, 10, 14, 15, 32 e 33 precisaram ser diluídas, para posterior determinação da condutividade, de modo que os valores obtidos ficassem enquadrados dentro dos limites das curvas de calibração utilizadas.

Pelos resultados obtidos, pode-se verificar que, por exemplo, para a amostra 34, as concentrações podem variar de 46,9 g/m^3 a 216 g/m^3 , dependendo da curva de

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

calibração utilizada, confirmando a importância de se ter uma curva de calibração para cada proporção de sais no óleo.

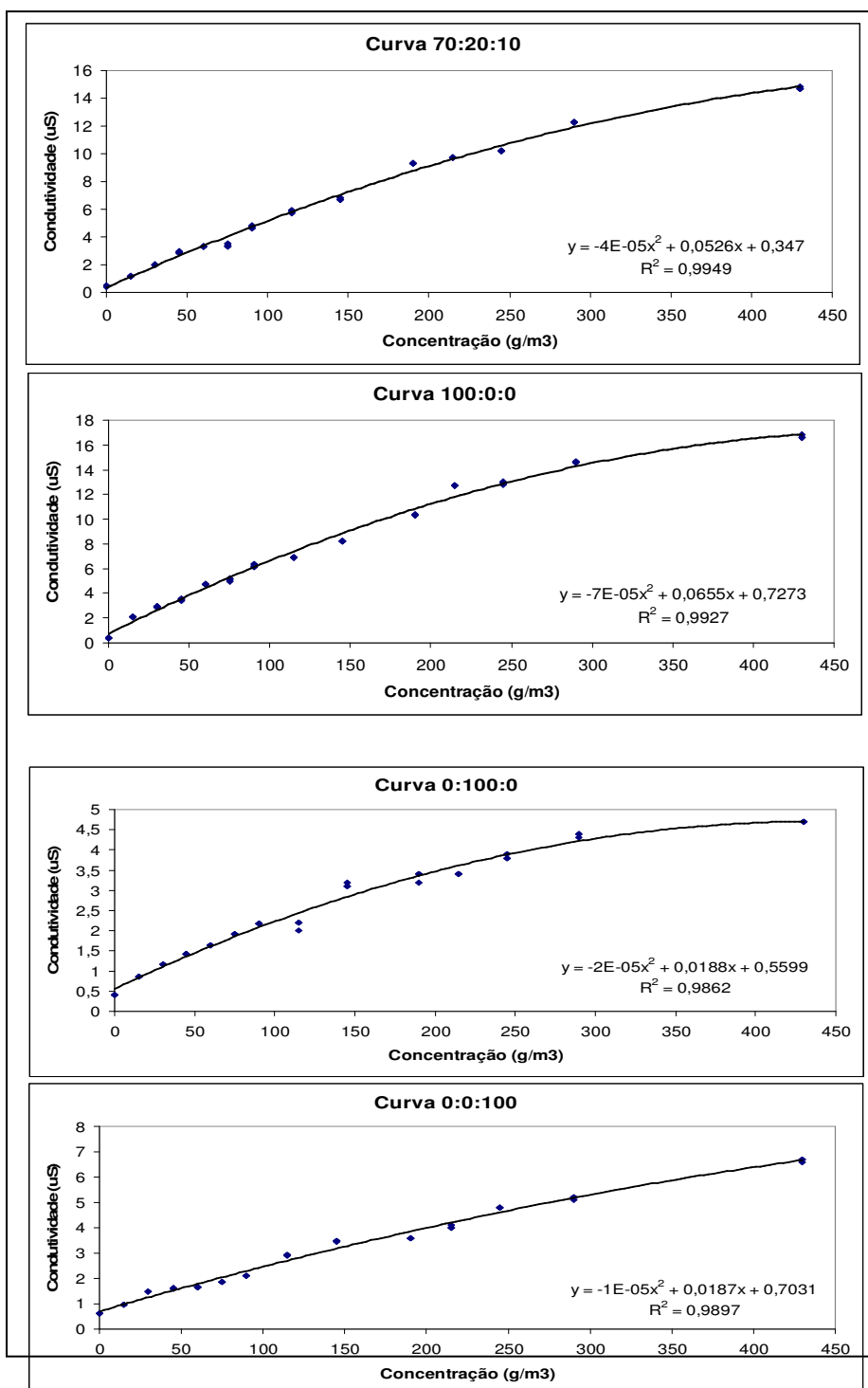


Figura 1: Gráficos para as curvas 1 a 4 e respectivos modelos de equações.

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

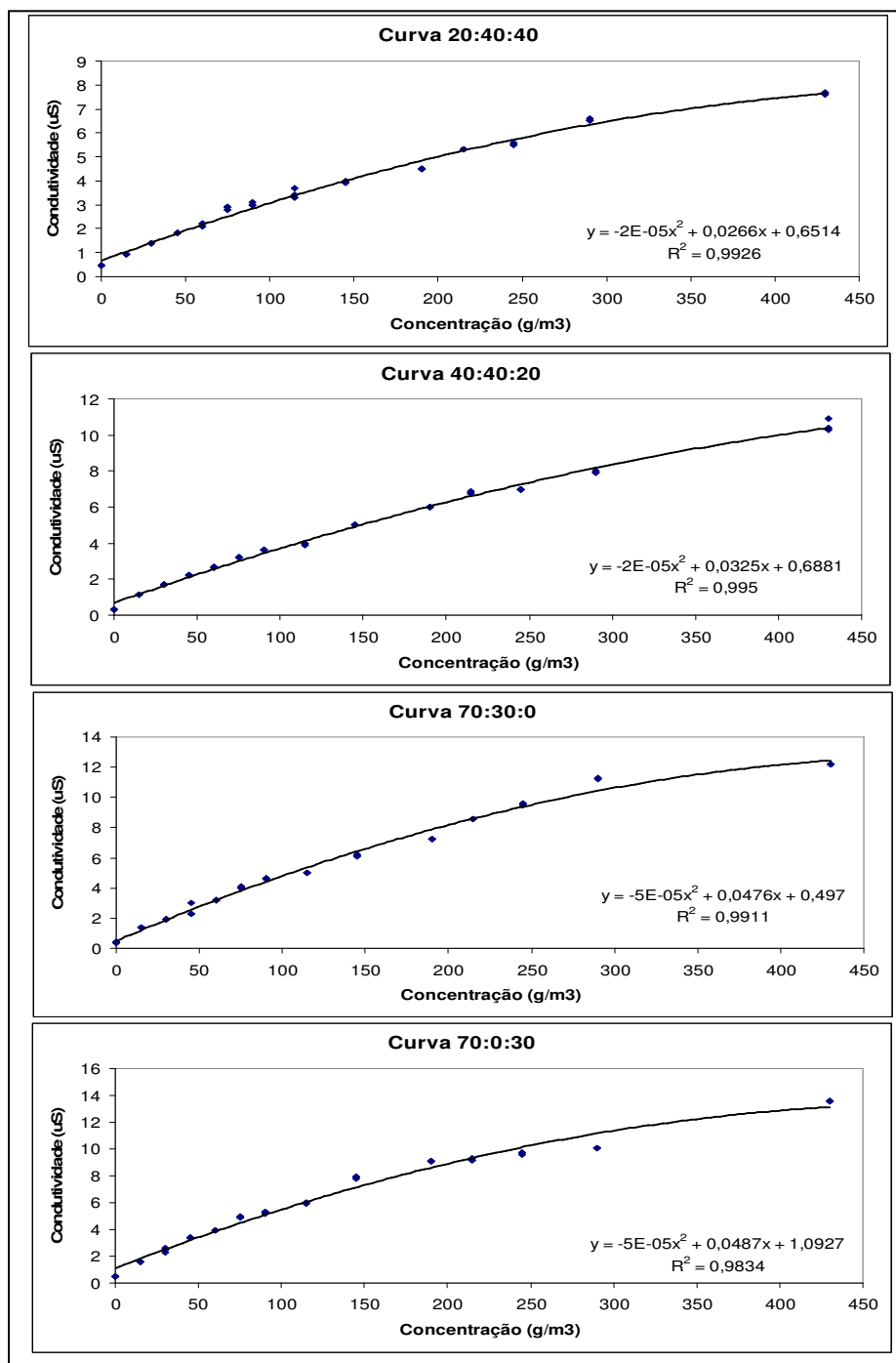


Figura 2: Gráficos para as curvas 5 a 8 e respectivos modelos de equações.

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

Tabela 4: Resultados de condutividade e concentrações calculadas para diversas amostras de óleo cru.

Amostra	Condutividade Média (uS)	Conc. (g/m ³) curva 1	Conc. (g/m ³) curva 2	Conc. (g/m ³) curva 3	Conc. (g/m ³) curva 4	Conc. (g/m ³) curva 5	Conc. (g/m ³) curva 6	Conc. (g/m ³) curva 7	Conc. (g/m ³) curva 8
1	7,236*	295	226,1	-	930	658	471,3	209,4	297,8
2	5,423	104,9	78,2	-	300,8	213,8	323,6	118,2	99
3	7,100*	288,4	220,6	-	901,5	638	459,6	337,2	229,8
4	3,996	73,5	52,9	248,4	196,8	140,7	109,1	80,3	63,8
5	0,983	12,2	3,9	23,1	15,1	12,6	9,1	10,3	0
6	6,182*	244,6	184,8	-	727,6	516	383,3	280,1	238,1
7	5,157	98,9	73,4	-	280,2	199,3	151,7	110,8	92,2
8	6,563*	262,6	119,5	-	796,3	564,3	414,4	151,6	259,1
9	6,730*	270,6	206	-	827,9	586,4	428,3	313,5	268,5
10	4,300*	160,1	116,3	517,9	435,4	310,7	240	176,1	142,1
11	7,235	147,5	113	-	464,9	328,9	235,6	173	148,9
12	6,046	119,1	89,8	-	352	249,8	186,2	136	115,4
13	6,171	120,1	92,2	-	362,8	257,4	191,2	139,7	118,8
14	5,345*	206,2	153,6	-	589,4	419	317,6	232	248,2
15	5,380**	415,6	309,8	-	1189,7	845,7	640,6	467,8	391,5
16	1,562	23,5	12,9	56,7	47,1	35,2	27,4	22,9	9,7
17	1,083	14,2	5,5	28,7	20,6	16,5	12,2	12,5	0
18	1,066	13,8	5,2	27,8	19,6	15,8	11,7	12,1	0
19	1,14	15,3	6,4	32	23,7	18,7	14	13,7	1
20	1,245	17,3	8	38	29,5	22,8	17,3	16	3,1
21	1,211	16,6	7,4	36	27,6	21,4	16,3	15,2	2,4
22	1,062	13,7	5,1	27,5	19,4	15,7	11,6	12	0
23	1,211	16,6	7,4	36	27,6	21,4	16,3	15,2	2,4
24	1,333	19	9,4	43,1	34,3	26,2	20,1	17,9	5
25	1,312	18,6	9	41,9	33,2	25,4	19,4	17,4	4,5
26	1,091	14,3	5,6	29,2	21	16,8	12,5	12,6	0
27	1,38	19,9	10,1	45,9	36,9	28	21,6	18,9	5,9
28	1,217	16,8	7,5	36,4	27,9	21,7	16,4	15,4	2,6
29	1,211	16,6	7,4	36	27,6	21,4	16,3	15,2	2,4
30	1,03	13,1	4,6	25,7	17,7	14,4	10,6	11,3	0
31	1,16	15,6	6,7	33,1	24,8	19,4	14,7	14,1	1,4
32	6,123*	241,9	182,6	-	717,3	508,8	378,6	276,6	234,8
33	2,852*	99	67,3	288	246,1	177,4	139,1	104,7	75,1
34	3,644	62	46,9	216	176,5	123	96,6	71	55,7

*Utilizou-se uma alíquota de 5 mL de amostra + 5 mL de óleo refinado neutro.

**Utilizou-se uma alíquota de 2,5 mL de amostra + 7,5 mL de óleo refinado neutro

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

Conclusões

Esse trabalho permite concluir que é fundamental, o conhecimento da procedência das amostras de petróleo e a faixa de concentração de íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} nos óleos do campo petrolífero ao qual pertence a amostra, antes de se realizar a determinação de sal em petróleo, para que se possa preparar uma curva de calibração, utilizando a proporção de sais adequada para o tipo de amostra com a condutividade a ser determinada. Com isso, poderão ser obtidos resultados mais confiáveis e que poderão auxiliar, de modo mais eficaz, decisões a serem tomadas quanto ao tratamento deste óleo.

Agradecimentos

Agradecemos à Petrobras, CNPq e Finep pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- 1- ASTM D 3230 – 06. Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method).
- 2- M. Fortuny et al., Fuel 87 (2008) 1241–1248
- 3- ASTM D 1193 – 06. Standard Specification for Reagent Water.