

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência da Amostragem de Petróleos no Resultado de Ensaios.

AUTORES:

Adriana Doyle^a, Leila M. S. Fialho^a, Álvaro Saavedra^b, Maria Luiza B. Tristão^b, Ricardo Q. Aucélio^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 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6º PDPETRO.

Influência da Amostragem de Petróleos no Resultado de Ensaios.

Abstract

During oil production, the oil is constantly sampled in order to enable the evaluation of several chemical and physical parameters. Such sampling is performed directly and isokinetically in the pipe lines and sent to the laboratory inside plastic bottles from where aliquots are taken to perform analysis. Guarantee the homogeneity of the sample before analysis is crucial to enable results which are a good estimates of the parameters characteristic of the original oil. In the present work, different petroleum homogenization procedures are tested in order to evaluate the homogeneity of the sample. Tested parameters were the water content (evaluated by Karl Fischer titration) and chloride content (evaluated by X-ray fluorescence). The results indicated that the density of the oil is a crucial factor to be taken in consideration when choosing a homogenization procedure. In the most critical case (oil with lower density) the homogeneity was guaranteed after 10 min mechanical agitation using an ultra-turrax apparatus. Such procedure ensured reproducible results of water content in the aliquots taken at the top, in the middle and in the bottom of the bottle and reproductive measurements of Cl by X-ray fluorescence (EDX) in samples left in the measurement cell for at least 60 min.

Introdução

A produção de petróleo está frequentemente associada com a água produzida de alta salinidade, gás, sedimentos e outros contaminantes [1]. Há uma grande variação na composição do sal nos óleos crus, dependendo não somente da fonte do óleo, mas também dos poços de produção e mesmo das diversas zonas dentro de um campo produtor [2]. A composição do sal no petróleo consiste basicamente de sais dissolvidos em pequenas gotas de água, dispersas no petróleo. A água presente pode estar na forma livre ou emulsificada com o óleo. A água emulsificada, que é mais difícil de separar do óleo, pode representar até 60% do total de água e por isso deve ser removida, de modo a se obter uma porcentagem inferior a 1% [3].

Durante a sua produção, o petróleo é constantemente amostrado para que sejam realizados diversos ensaios químicos e físicos, *on-shore* e *off-shore*. Esta primeira amostragem, realizada diretamente nas linhas de óleo, precisa ser isocinética para garantir a extração de uma amostra do duto que seja verdadeiramente representativa do produto, amostrando-o sob as condições do duto (pressão, temperatura, viscosidade e contaminantes) [4].

Após a amostragem isocinética no duto, a amostra chega ao laboratório acondicionada em garrafas plásticas cujos volumes podem variar, dependendo das determinações a serem realizadas. Neste ponto a amostragem tem um papel determinante para o correto resultado das determinações em cada alíquota retirada da amostra. Amostras não-homogêneas podem produzir resultados analíticos diferentes dependendo da região da garrafa de onde foi retirada a alíquota. Assim, a homogeneização da amostra

de forma padronizada é crucial para garantir um correto resultado dos ensaios químicos e físicos, caso contrário, têm-se diferenças na distribuição de água, óleo e sólidos no recipiente de amostra que repercutem na exatidão e na precisão do resultado analítico.

Nesse trabalho, realizou-se um estudo para comparar a influência do tipo de homogeneização (manual ou mecânica) e do tempo de homogeneização de amostras de petróleo de modo resultar em menor variação dos resultados obtidos para as determinações do teor de água (titulação Karl Fischer) e de concentração de cloro em óleo (fluorescência de raios X com energia dispersiva -EDX).

Metodologia

As etapas deste estudo estão indicadas na Figura 1. Amostras de petróleo da Bacia de Campos / Rio de Janeiro / Brasil, acondicionadas em frascos plásticos de 500 mL, foram analisadas quanto ao teor de água nas seguintes condições antes da retirada das alíquotas para os ensaios: (i) sem agitação prévia, (ii) com agitação prévia manual durante 1 min (tempo mínimo previsto para uma agitação eficiente realizada por um laboratorista) e (iii) com agitação mecânica prévia utilizando um misturador ultraturrax, operando a 13.500 rpm, em diferentes tempos (1 a 10 min). A homogeneização foi avaliada amostrando-se cerca de 1 mL do óleo, de três diferentes regiões do frasco: topo (cerca de 1 cm abaixo da superfície do óleo), meio (no centro do frasco) e fundo (cerca de 1 cm acima do fundo do frasco). Dois óleos foram utilizados, o óleo A com um °API de 29 e o óleo D com um °API de 23. Os dados de °API indicam que ambos os óleos podem ser considerados óleos médios. No entanto, a amostra do óleo A tem o °API que se aproxima muito mais dos óleos leves e a amostra do óleo D tem °API mais próximo dos óleos pesados.

A determinação do teor de água em amostras de petróleo foi realizada pelo método de titulação Karl Fischer seguindo o procedimento padrão da ASTM E-203 [5]. O solvente utilizado para as determinações consistiu de uma mistura de 3 partes de metanol anidro e 1 parte de clorofórmio. Para a padronização do reagente de Karl Fischer, alíquotas de água ultra-pura foram adicionadas ao sistema de solventes indicado. Para este estudo utilizou-se um titulador da Metrohm (modelo 720 KFS titrino, Metrohm, Herisau, Suíça) equipado com um eletrodo de fio de platina duplo (Metrohm).

As concentrações de cloro nas amostras foram monitoradas usando um espectrômetro de fluorescência de raios X do tipo energia dispersiva modelo EDX 800-HS da Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão, operando com o software DXP-700E versão 1.00 da Shimadzu. O monitoramento foi feito a cada 5 ou 10 min, no modo de aquisição semi-quantitativo, para se avaliar o tempo no qual a amostra permanece homogênea. Como porta amostra, foi utilizada uma cubeta de polietileno de 31 mm (diâmetro) fechada com um filme de polietileno (espessura de 5 µm).

O Esquema 1 mostra um fluxograma que facilita o entendimento do planejamento dos experimentos realizados para a avaliação da homogeneidade das amostras em função do procedimento aplicado.

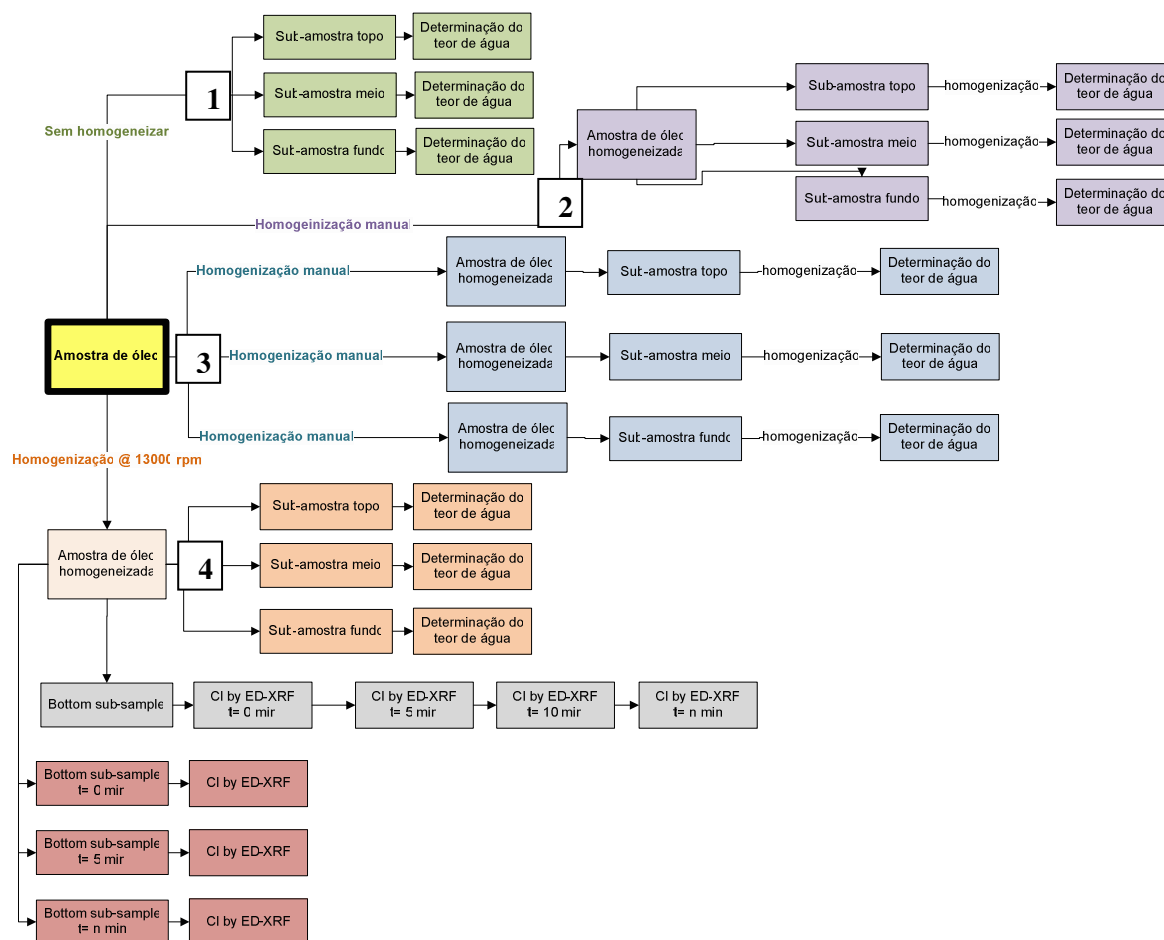


Figura 1: Esquema de testes realizados para as amostras de óleo

Resultados e Discussão

Óleo A

Os resultados apresentados no Gráfico 1a indicam que para a amostra não homogeneizada (Figura 1 – fluxo 1) os teores de água obtidos nas alíquotas retiradas do topo, do meio e do fundo do frasco são diferentes, sendo o teor de água maior no fundo do frasco. Isso ocorre, pois quando a amostra de óleo está em repouso, há separação de uma fração de água do óleo que se concentra no fundo do frasco por causa da maior densidade da água. No entanto, ao se agitar manualmente a amostra, os resultados para a amostragem no topo, meio e fundo do frasco indicaram que o material estava bem mais homogêneo. A agitação manual foi realizada de dois modos distintos, para que pudesse ser estipulada a melhor forma para retirada das alíquotas: (i) retirando as alíquotas do topo, meio e fundo de uma só vez (Figura 1 – fluxo 2), ou (ii) retirando as alíquotas uma de cada vez (Figura 1 – fluxo 3). Nos dois casos os resultados foram similares, por isso optou-se por utilizar a retirada das alíquotas de uma só vez.

Ao se utilizar a agitação mecânica com o ultra-turrax, (Figura 1 – fluxo 4), foram tomadas alíquotas das amostras após os tempos de homogeneização iguais a 1; 2; 5 e 10 min. As alíquotas foram avaliadas de duas formas, homogeneizando-as manualmente antes da análise e analisando-as tais quais após a amostragem. No Gráfico 1b, nota-se que com 1 min de agitação, os resultados indicaram um

processo de homogeneização pouco eficiente. Já com 2 min de agitação da amostra, houve coerência nos resultados obtidos para as alíquotas previamente agitadas antes da análise, mas não para as alíquotas que não foram agitadas antes das análises. Porém, para amostragens feitas após 5 min de agitação, a homogeneização das alíquotas previamente à medição se torna desnecessária, indicando um processo de homogeneização eficiente e estabilidade do material homogeneizado.

Após os testes de homogeneização com determinação do teor de água, alíquotas de óleo, foram amostradas do frasco de amostra em intervalos de 5 ou 10 minutos, após homogeneização mecânica por 1; 2; 5 e 10 min e foram analisadas para determinar a concentração de cloro pelo EDX. Pelos resultados do Gráfico 2, concluiu-se que a partir de 1 min de agitação mecânica conseguiu-se que a amostra permanecesse homogênea por pelo menos 20 min no frasco de amostra original. No entanto, se a amostra for agitada por 10 min, consegue-se uma amostra homogênea por até 90 min.

Ao se retirar apenas uma alíquota do fundo do frasco de amostra, colocando-a na cubeta (porta amostra) do EDX, realizando medições nesta cubeta a cada 5 min, observa-se (Gráfico 3) que, conforme o tempo de repouso vai aumentando, a concentração de cloro também aumenta. Isso ocorre porque a emulsão óleo-água vai se desestabilizando e a água vai depositando no fundo do porta amostra, por onde o feixe de raio-X incide. Como o cloro está principalmente presente na fração da água (na forma de cloreto), a concentração deste aumenta.

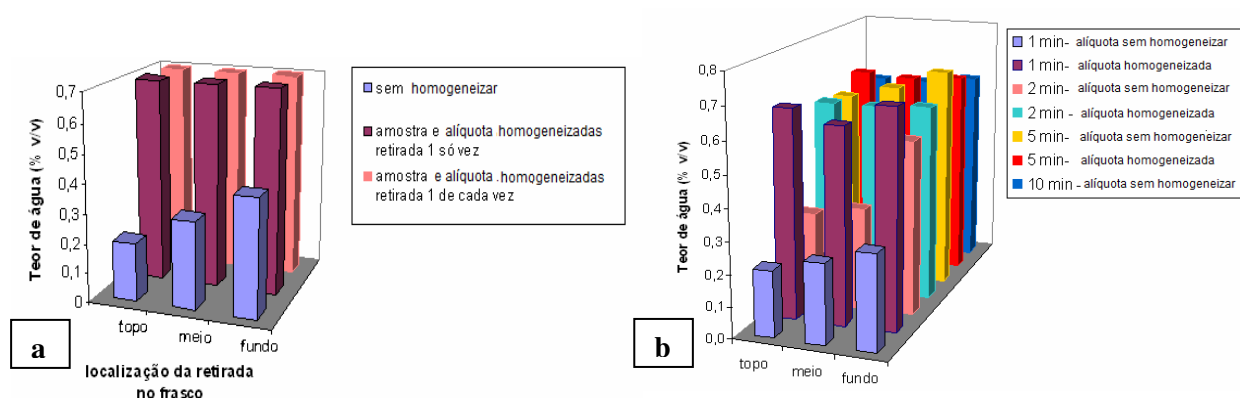


Gráfico 1: Teor de água nas alíquotas de topo, meio e fundo de frasco: (a) Óleo “A” sem homogeneização e com homogeneização manual (b) Óleo “A” após homogeneização mecânica em diversos tempos.

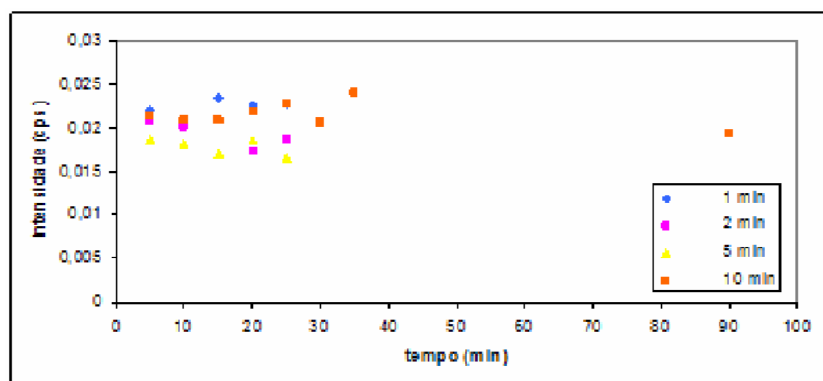


Gráfico 2: Comparação das medidas obtidas para Cl por EDX para o óleo “A” após diversos tempos de homogeneização.

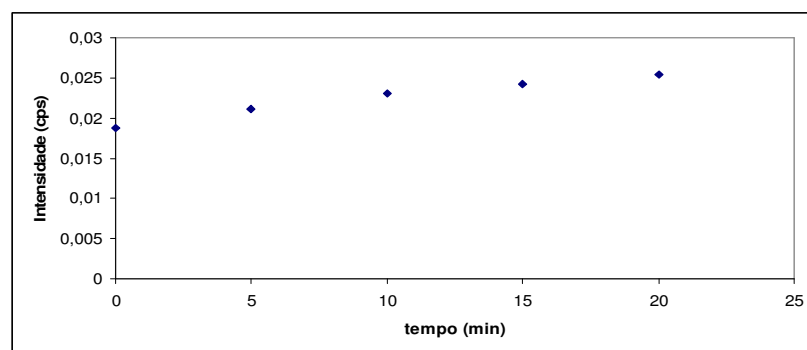


Gráfico 3: Comparação de medidas consecutivas de Cl no óleo “A” presente na cubeta..

Óleo D

O óleo D, por ser um óleo mais pesado do que o óleo A, apresentou resultados diferentes. Por se mais denso, a homogeneização foi mais fácil e rápida, de fato, mesmo sem nenhuma agitação, os valores encontrados para o teor de água nas alíquotas de topo, meio e de fundo, são similares aos valores encontrados quando a amostra é previamente homogeneizada.

Com agitação manual, assim como aconteceu no óleo A, tanto para alíquotas retiradas de uma só vez, quanto para as retiradas uma de cada vez, os resultados foram satisfatórios (Gráfico 4a). No entanto, como o intuito do estudo é não só garantir que a medição seja feita em amostras homogêneas mas também garantir a uniformidade do processo independentemente da amostra usada, os testes com agitação mecânica também foram realizados.

A agitação mecânica por 1 e 2 min produziram resultados satisfatórios quando comparados os valores encontrados nas alíquotas, A partir de 5 min de homogeneização da amostra, já não mais importou a

questão da necessidade de agitação ou não agitação manual prévia das alíquotas antes da análise, pois apenas a agitação com o ultra-turrax já torna o processo eficiente (Gráfico 4b).

Em relação aos testes de tempo de duração da estabilidade da amostra em repouso, o Gráfico 5 mostra que mesmo usando 1 min de agitação, os resultados são similares por pelo menos 20 min, sendo que ao se agitar a amostra por 5 min, a homogeneidade da se estende por 60 min.

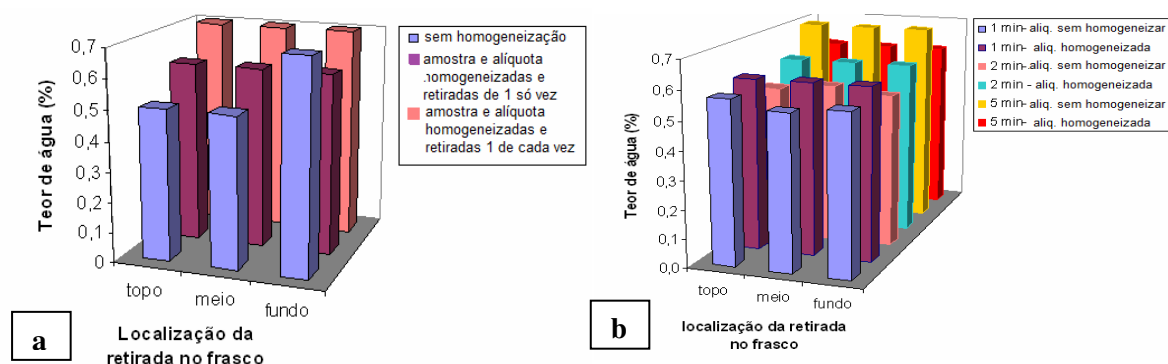


Gráfico 4: Teor de água nas alíquotas de topo, meio e fundo de frasco: (a) Óleo “D” sem homogeneização e com homogeneização manual (b) Óleo “D” após homogeneização mecânica em diversos tempos.

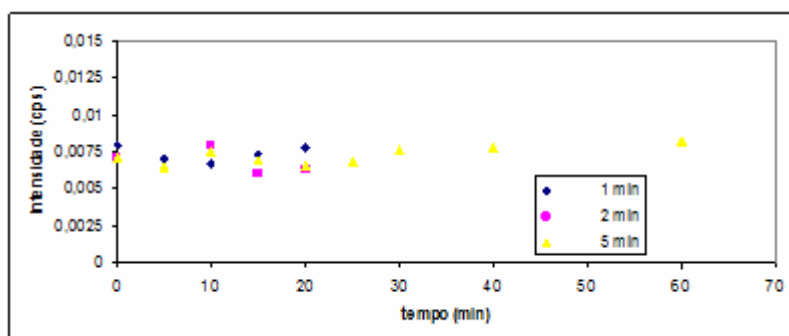


Gráfico 5: Comparação das medidas obtidas para Cl por EDX para o óleo “D” após diversos tempos de homogeneização.

Conclusões

Pode-se concluir que a agitação mecânica é a forma mais garantida de se obter amostras homogêneas independentemente das diferentes características do óleo. Nesse caso, todas as amostras são homogeneizadas do mesmo modo, permanecendo homogêneas por tempo suficiente para que sejam retiradas alíquotas e para a realização dos ensaios.

Agradecimentos

Agradecemos à Petrobras, CNPq, FAPERJ e FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] A. M. Araujo, L. M. Santos, M. Fortuny, R. L. F. V. Melo, R. C. C. Coutinho and A. F. Santos, Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy, *Energy & Fuel* 22 (2008) 3450-3458.
- [2] M. Fortuny, E. B. Silva, A. C. Filho, R. L. F. V. Melo, M. Nele, R. C. C. Coutinho, A. F. Santos, Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and na improved procedure, *Fuel* 87 (2008) 1241-1248.
- [3] In: H. B. Bradley, editor, *Petroleum Engineering Handbook*. 3rd ed. Richardson: Social of Petroleum Engineers (1992) pp. 19.1-19.34
- [4] D. J. Fish, Isokinetic Crude Oil Sampling, Presented at Permian Basin Measurement Society, Texas, 1997.
- [5] ASTM Standard E230, 2008, “Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/E0203-08, www.astm.org.