

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DETERMINAÇÃO DE CLORO EXTRAÍVEL E CLORO NÃO EXTRAÍVEL (“PHANTOM CHLORINE”) EM PETRÓLEOS.

AUTORES:

Adriana Doyle¹, Vanessa M. Franco¹, Alvaro Saavedra², Maria Luiza B. Tristão², Luiz André N. Mendes², Ricardo Q. Aucelio¹

INSTITUIÇÃO:

¹LEEA, Departamento de Química, PUC-Rio, ²Gerência de Química, CENPES/Petrobras

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. 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 8ºPDPETRO.

DETERMINAÇÃO DE CLORO EXTRAÍVEL E CLORO NÃO EXTRAÍVEL ("PHANTOM CHLORINE") EM PETRÓLEOS.

Abstract

Chlorine in crude oil is mainly in the chloride form that is effectively removed from the oil by the dessalter (extractable chloride). However, some studies have shown the presence of non-extractable "phantom" chlorine which is not removed, and can lead to the formation of hydrochloric acid during the later stages of oil processing, causing problems of corrosion and scale in equipment. The nature of non-extractable chlorine is not yet fully understood, but may include organochlorine species or "organic chlorine" of organic origin (natural or added) and the encapsulated chloride in asphaltenes of high melting point. The determination of extractable chloride in crude oil as total chlorine is a common practice and the methods used involves extraction in aqueous phase followed by quantification of the extracted chloride in water. However, in crude oils which contain substantial amount of non-extractable chlorine, the traditional determination may underestimate the amount of chlorine present in the oil and hence its impact on the potential of corrosion. Different methods may be employed to determine salt in crude oil and as much of the salt is in the form of chloride, such determination is directly related to the amount of salt present in the oil. For the determination of "organic chlorine" two standardized methods are known. This paper presents the determination of extractable chlorine in various crude oils using the ASTM D- 6470 protocol and its comparison with the inorganic chlorine and total chlorine obtained by the method of UOP 588 and total chlorine determined by EDXRF, showing the importance of determining the non-extractable chlorine and also indicating that nowadays still exists, even small amounts, of "organic chlorine " in some oil samples. The work shows the importance of not ignoring the presence of non-extractable chlorine in processed oils, which can cause operational problems during oil refining because the improper treatment carries potential corrosion in equipment.

Introdução

Como é sabido, na sua prospecção, o petróleo é extraído juntamente com água, óleo, gás e outras impurezas. Para que o petróleo seja enviado para a etapa de refino se faz necessário submetê-lo a processos de separação que são realizados tanto nos campos marítimos quanto nas estações de produção, em terra. A estação de produção remove água, sais e outras impurezas tornando o óleo adequado para ser transferido à refinaria [1].

A produção de petróleo está frequentemente associada com a água produzida de alta salinidade [2]. O teor de sal do óleo é uma propriedade importante para o transporte e armazenamento deste, mesmo não sendo uma propriedade intrínseca do óleo cru, pois está associada às condições do reservatório e da produção [3]. A maioria do cloro no óleo cru está sob a forma inorgânica (cloretos majoritariamente de sódio, além de cálcio e magnésio) [4] e é efetivamente removido pela dessalgadora, quando em concentrações maiores do que 3 mg kg^{-1} de óleo [3]. Porém, em menores proporções, alguns estudos mostram que existe o cloro não-extraível, que não é removido pela dessalgadora, que pode levar a formação de ácido clorídrico durante as etapas do processamento do óleo, o que gera problemas de corrosão e incrustação nos equipamentos. A natureza desse cloro não-extraível (*phantom*) ainda não está totalmente esclarecida, mas provavelmente incluem o chamado "cloro orgânico" (natural ou adicionado) e cloreto encapsulado em asfaltenos de alto ponto de fusão [5].

Segundo a literatura, o petróleo não apresenta quantidades mensuráveis de “cloro não-extraível”, porém mesmo presente em quantidades traço ele pode gerar ácido clorídrico durante o processo de refino. Assim, negligenciar sua presença pode ser custoso para a indústria de petróleo e gás [6]. O cloro não-extraível obviamente não está presente na fase aquosa nem se encontra emulsificado no óleo, assim não pode ser removido pelo processo de dessalgação, que é basicamente um processo de extração com água que extrai o sal do óleo por conta da partição favorável. Uma das formas em que o “cloro não-extraível” se apresenta é sob a forma de compostos organoclorados que têm pelo menos uma ligação carbono-cloro [5]. A ligação covalente não é rompida com facilidade, nas condições de destilação, mas pode ser rompida posteriormente através de hidrólise ou quebra térmica, promovendo o aparecimento de HCl no topo da coluna de destilação. Além disso, o fato desses compostos organoclorados possuírem características hidrofóbicas faz com que a partição na fase aquosa não seja favorável [5].

Determinar o cloro extraível em óleo cru é uma prática comum e os métodos frequentemente utilizados envolvem a extração quantitativa do sal para fase aquosa seguida pela quantificação dos cloretos extraídos. Diferentes métodos podem ser empregados e como a maior parte do sal se apresenta sob a forma de cloretos, a determinação desses está diretamente relacionada com a quantidade total de sal presente no óleo. Contudo, em óleos crus podem conter uma quantidade substancial de cloro “não-extraível”, essa determinação tradicional subestima a quantidade de cloro presente no óleo e, conseqüentemente seu impacto de potencial de corrosão [5].

Os métodos oficiais normalmente empregados para esse tipo de quantificação envolvem: i) medição de condutividade do extrato aquoso do óleo, partindo da curva de calibração feita com uma proporção fixa de três tipos de cloretos (CaCl_2 , MgCl_2 e NaCl , 10:20:70, %v:v:v), usando um salímetro (ASTM D3230) [7]; ii) extração líquido-líquido a quente para a separação da fase aquosa onde se faz a determinação de cloreto por titulação argentométrica (ASTM D6470) [8]; iii) extração líquido-líquido com mistura de solventes para determinação de cloro total e “cloro inorgânico” usando a titulação potenciométrica (UOP 588) [9]; iv) cromatografia iônica com amostragem a partir de uma célula de combustão (UOP P991) [10]; v) técnicas colorimétricas para determinar cloretos em uma alta faixa de concentração em amostras que possuam níveis baixos de enxofre total. (UOP P395) [11]. O método oficial para determinação de “cloro orgânico” em óleo cru prevê a destilação desse óleo até que a fração de nafta seja coletada e posteriormente reduzida à HCl com sódio bifenila que é coletado numa célula e determinado por microcoulometria (ASTM D4929) [12]. Outro método padrão que possibilita a quantificação do “cloro orgânico” é o método UOP 588, que por meio de um cálculo indireto [9].

No que diz respeito à determinação direta de “cloro não-extraível” existe a necessidade de se encontrar um método que ofereça baixo limite de detecção e exatidão adequada já que estão presentes na amostra interferentes como cloretos de metais alcalinos e alcalinoterrosos e compostos sulfurados.

Metodologia

✓ Reagentes

Todos os reagentes utilizados possuem grau analítico ou alta pureza. A água ultrapura foi obtida em um sistema Milli-Q (Millipore, Billerica, EUA). No preparo dos padrões analíticos foram utilizados cloreto de sódio e sulfato de sódio (Merck, Alemanha), respectivamente para cloro inorgânico e enxofre. O padrão ASTM-P-0092-500x (Accustandard, EUA) foi usado como padrão para cloro orgânico (diclorobenzeno). O papel de filtro utilizado foi Whatman W41, comercializado pela GE Healthcare and Life Sciences (EUA).

✓ Instrumentação

O espectrometro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva utilizado foi o EDX-800-HS da Shimadzu Corporation (Japão) operando com o software DXP-700E (versão 1.00). Células de polietileno (anéis de 31 mm de diâmetro) seladas com filme de polipropileno (com espessura de 5 μm) foram utilizadas como suporte das amostras, sendo o feixe de raios-X focalizado pela janela inferior da célula. As condições operacionais foram: fonte de raios-X primária de anodo de Rh; excitação de 15 kV e 100 μA ; colimador de 10 mm; atmosfera de gás hélio; filtro de alumínio para evitar interferência das linhas do tubo na determinação do cloro; tempo de integração de 100s, linha $K\alpha$ do cloro em 2,62 keV e detector de Si(Li).

As titulações potenciométricas para determinação de cloreto foram realizadas no equipamento 906 Titrand, com bureta de 20 mL, eletrodo de referência de Ag/AgCl, agitador 801-stirrer e software Tiamo 2.3 Workplace todos comercializados pela Metrohm (Suíça).

Os espectros de infravermelho foram adquiridos no espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer Spectrum 100FT-IR Spectrometer (EUA), fazendo uso do acessório de amostragem universal, com célula de reflectância de cristal de diamante também da Perkin Elmer. A faixa de varredura foi de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , o número de varreduras foi de 4 a 5 repetições com ensaio em branco (utilizando o ar). O software utilizado foi o Spectrum da Perkin-Elmer.

✓ Métodos

No presente trabalho se utilizou três métodos para a determinação de cloro presente nas amostras. Para todos os métodos empregados fez-se necessário a agitação das amostras de óleo para garantir sua homogeneidade. Para tal se utilizou um dispersor mecânico (10 min, com rotação de 11200 rpm) [13]. Os métodos utilizados foram ASTM D-6470, UOP 588 e um desenvolvido por espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva usando curva analítica externa com padrões de NaCl dissolvido em glicerina/água 80/20% v/v. Foram obtidos espectros de infravermelho das amostras, de modo a se verificar a presença de bandas de ligações C-Cl e comprovar assim a presença de “cloro orgânico” nas amostras analisadas.

Resultados e Discussão

✓ Avaliação comparativa dos métodos ASTM D-6470, UOP 588 e o por EDXRF

Estudos [14] mostraram que, para a determinação do teor de sal em amostras de exploração e produção (E&P) (óleos A - D), os resultados obtidos pelo método ASTM D-6470 e com o método por EDXRF não apresentam diferenças, a um nível de significância de 95%, como visualizado na Tabela 1. Porém quando esses métodos são aplicados para amostras de óleo processado (óleos E - H), ou seja, quando já houve algum tratamento no óleo, ou em mistura de correntes, existe uma diferença significativa nos valores obtidos. Os resultados obtidos pela ASTM D-6470 apresentaram valores muito inferiores aos obtidos por EDXRF, como visto na Tabela 2. Uma explicação para esse resultado pode estar no fato das amostras de processo possuírem cloro não-extraível (“cloro orgânico” inserido por alguma forma de contaminação ou “cloro inorgânico” encapsulado em asfaltenos resultante de mistura de óleos incompatíveis. Porém, no caso do método de EDXRF, que faz determinação direta no óleo e não se baseia em extração, a determinação de cloro total deveria ser obtida, o que explicaria os resultados sistematicamente maiores alcançados por esse método. Vale salientar que o método por EDXRF foi usado aqui para apontar a discrepância de resultados obtidos com o método ASTM D-6470. Isto é, o método por EDXRF apenas indicaria que existe mais cloro no óleo do que aquele medido pela ASTM D-6470, requerendo ajustes de calibração para a indicação de um valor exato. Vale ainda ressaltar que se o cloro presente fosse apenas do tipo extraível (cloretos), o resultado produzido por EDXRF seria exato (como indicado pelas análises das amostras ASTM).

Tabela 1: Comparação dos resultados obtidos para as determinações de cloro usando os métodos ASTM D-6470, Emulsificação e EDXRF, por meio da análise de variância, para amostras do tipo E&P

Amostras	MÉTODO				ANOVA	
	ASTM D-6470		EDXRF			
	Média (mg L ⁻¹ de Cl)	desvio padrão	Média (mg L ⁻¹ de Cl)	desvio padrão	F _{calculado}	F _{crítico}
óleo A	122,2	0,4243	126,8	2,5456	0,63	9,55
óleo B	76,9	1,2869	79,8	2,4749	3,70	9,55
óleo C	290,6	0,2192	305,3	21,9910	6,00	9,55
óleo D	89,6	3,0052	96,4	7,5660	1,98	9,55

Tabela 2: Comparação dos resultados obtidos para as determinações de cloro usando os métodos ASTM D-6470, emulsificação e EDXRF, para amostras de processo.

Amostras	METODOLOGIA	
	ASTM D-6470	EDXRF
	Média (mg L ⁻¹ de Cl)	Média (mg L ⁻¹ de Cl)
óleo E	64,9	356,9
óleo F	81,9	1976,8
óleo G	1131,1	61933,0
óleo H	273,1	12660,9

De forma a assegurar que não havia somente o “cloro inorgânico” livre nas amostras de processo, utilizou-se o método UOP 588, que determina o cloro total e o “cloro inorgânico” na amostra, permitindo a determinação indireta (por diferença) do “cloro não extraível”. Nessa abordagem, caso só existisse “cloro inorgânico” as amostras de E&P deveriam ter o valor de cloro total similar ao valor de “cloro inorgânico” e estes deveriam ser, idealmente, equivalentes ao resultado obtido por EDXRF (com método de calibração ajustado). Já as amostras de processo deveriam ter valor de cloro total maior do que o obtido para o “cloro inorgânico” e idealmente equivalente ao obtido por EDXRF (com método de calibração ajustado). Na Tabela 3 são apresentados os resultados dessas determinações em amostras de E&P, mostrando que os resultados alcançados com UOP cloro total e EDXRF para cloro total foram similares. Os resultados apontaram para a existência de 16% de cloro não-extraível na parcela de cloro total no óleo A e 27% na parcela de cloro total no óleo I. Já na Tabela 4 têm-se os resultados das amostras de processo. Ambos os resultados confirmam a presença de cloro não extraível. No óleo 9 e no óleo 10 existe um balanço de massa muito bom que correlaciona a soma do valor de cloro não-extraível (obtido com o UOP 588) e do valor de cloro obtido com o ASTM D-6470 com o valor de cloro total. Observou-se ainda que os resultados para cloro inorgânico obtido pelo UOP 588 equivale ao resultado obtido com o ASTM D-6470, o que deveria ser o esperado.

Tabela 3: Comparação dos resultados obtidos para as determinações de cloro usando os métodos UOP 588 (cloro total e inorgânico) e por EDXRF para amostras E&P.

Amostras	METODOLOGIA		
	UOP 588 – “cloro total”	UOP 588 – “cloro inorgânico”	EDXRF
	Média (mg kg ⁻¹)	Média (mg kg ⁻¹)	Média (mg kg ⁻¹)
Óleo A	121,7	102,3	126,8
Óleo I	2079,1	1513,5	1959,2

Tabela 4: Resultado obtidos com os métodos ASTM D-6470 e UOP 588 para amostras de processo

Amostras	ASTM D-6470 (mg kg ⁻¹ de Cl)	UOP “cloro inorgânico” (mg kg ⁻¹ de Cl)	UOP cloro total (mg kg ⁻¹ de Cl)	UOP “cloro orgânico” (mg kg ⁻¹ de Cl)
Óleo 9	140,8	160,5	190,1	29,5
Óleo 10	28,5	24,8	204,7	179,9
Óleo 11	74,9	47,0	99,9	52,9

✓ Espectroscopia de Infravermelho

A fim de confirmar a existência de “cloro orgânico” nas amostras de processo foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho nos óleos 9, 10 e 11 (processo) e no óleo I (E&P).

A presença da banda com máximo em 766,38 cm⁻¹ nos óleos 9, 10 e 11, está dentro da faixa que corresponde à da vibração da ligação alifática C-Cl [15]. Estes óleos de processo foram os que apresentaram cloro não-extraível nas análises com o método UOP 588 e por EDXRF. Por sua vez, a ausência dessa banda espectral no óleo I reforça que cloro não-extraível não está presente nessa amostra de E&P (Figura 1) o que é compatível com os resultados obtidos com o métodos ASTM D-6470 e UOP 588 e também com o obtido por EDXRF.

Mais um teste foi realizado para comprovar este fato. A amostra do óleo I foi fortificada com uma quantidade de diclorobenzeno resultando no aparecimento de uma pequena banda com máximo em 765,46 cm⁻¹ (Figura 2). O aumento da intensidade desta banda confirma a presença da ligação alifática C-Cl. Para ficar mais fácil a visualização, por se tratar de uma banda muito pequena, utilizou-se a ferramenta do software do instrumento, que suaviza o sinal do ruído (evitando a deconvolução que altera a intensidade do sinal) mostrando claramente o aparecimento da banda em 765,46 cm⁻¹ com a adição do diclorobenzeno.

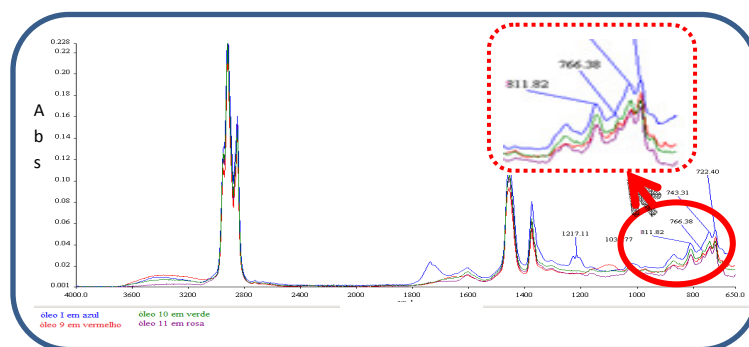


Figura 1: Espectro de infravermelho com amostras de processo (óleos 9, 10 e 11) e amostra de E&P (óleo I).

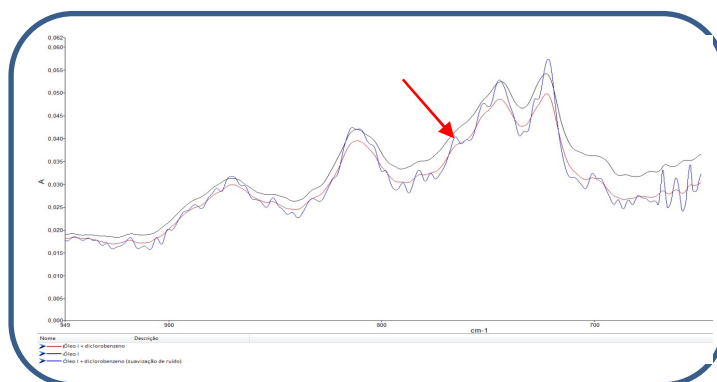


Figura 2: Espectro de infravermelho com amostras de E&P, óleo I, com e sem fortificação com diclorobenzeno e atenuação do ruído do espectro da amostra fortificada

✓ Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva

O método baseado no uso do EDXRF [15] se mostrou adequado para amostras de E&P, já que os resultados alcançados foram similares aos obtidos com o método UOP 588. Quando o método por EDXRF foi utilizado em amostras de processo, os valores obtidos para cloro total foram muito mais altos (e até mesmo alguns fora da real expectativa de valores de cloro) do que os encontrados pelos métodos UOP 588 e ASTM D-6470. Ainda que o método por EDXRF para determinação de cloro total em amostras de processo não esteja completamente desenvolvido, entende-se que ele é útil para indicar qualitativamente a presença de cloro não-extraível nessas amostras de processo. Ou seja, o método pode sinalizar para a necessidade de remoção de cloro em amostras que teriam sido erroneamente aprovadas para processamento com base na análise feita pelo método ASTM D-6470.

Conclusões

Ignorar a presença do cloro não-extraível em óleos processados pode ocasionar problemas operacionais para as refinarias por conta da formação de gás clorídrico.

Observou-se que para amostras de E&P, independente do método empregado, os resultados obtidos foram satisfatórios. Os resultados indicaram que o “cloro não-extraível”, especialmente o “cloro orgânico” podem ter sido incorporados ao longo do processamento do óleo.

Os métodos para determinação de cloro extraível (“cloro inorgânico”) não são adequados para as amostras de processo que contém óleo não-extraível. O método padrão ASTM D-6470, o mais utilizado para a determinação de cloro em óleo, não se mostrou adequado para a quantificação de cloro nas amostras de processo usadas no presente estudo. O método UOP 588 apresentou melhores resultados por conta da sua capacidade para determinação de “cloro total”. Quando as amostras de processo (aquelas que já passaram por tratamento) foram analisadas, observou-se que houve diferença significativa nos valores encontrados para cloro-extraível usando os diferentes métodos analíticos testados. Os métodos UOP 588 e EDXRF foram capazes de quantificar cloro total, evidenciando a presença de outra espécie de cloro além de cloreto, no entanto problemas com a estratégia de calibração fazem com que a EDXRF líquidas, produza, em geral, valores acima do esperado.

A espectroscopia de infravermelho possibilitou constatar a presença da banda característica de “cloro orgânico”, confirmando a presença desse tipo de espécies químicas de cloro nos óleos estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem Petrobras, CNPq, FAPERJ e MCT-FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] A. G. B. Freitas, C. R. Santana, R. P. Silva e G. F. Silva, *4º PD Petro*, Campinas, SP, 21 a 24 de outubro de 2007.
- [2] A. M. Araujo, L. M. Santos, M. Fortuny, R. L. Melo, R. C. Coutinho e A. F. Santos, *Energy e Fuell* 22, 2008.
- [3] M. Farah, em *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*, Rio de Janeiro, LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2013, p. 50.
- [4] M. Fortuny, E. B. Silva, R. L. Melo, M. Nele, R. C. Coutinho e A. F. Santos, *Fuel*, n. 87, pp. 1241-1248, 2008.
- [5] NACE, *Report 34105*.
- [6] L. Wolska, A. Kwiatkowski e M. Kaminski, *Chem. Anal (Warsaw)*, n. 54, pp. 717-731, 2009.
- [7] ASTM D3230, 2013, "*Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*", West Conshohocken, PA, ASTM International, DOI: 10.1520/D3230-13. www.astm.org
- [8] ASTM D-6470-99, 2010, "*Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Potentiometric Method)*", West Conshohocken, PA, ASTM International, DOI10.1520/D6470-99R10.www.astm.org
- [9] UOP Method 588-94, 2012, "*Total, Inorganic and Organic Chloride in Hydrocarbons*", West Conshohocken, PA, ASTM International, www.astm.org.
- [10] UOP Method 991, 2013 "*Trace Chloride, Fluoride and Bromide in Liquid Organics by Combustion Ion Chromatography (CIC)*", West Conshohocken, PA, ASTM International, www.astm.org
- [11] UOP Method 395, 1995, "*Total Chloride in Petroleum Distillates by Colorimetry*", West Conshohocken, PA, ASTM International, www.astm.org. ASTM International, 1995.
- [12] ASTM D4929, "*Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil*", West Conshohocken, 2010, DOI: 10.1520/D4929-07 , www.astm.org.
- [13] A. Doyle, M. L. Saavedra, M. Tristão, M. Nele e R. Q. Aucélio, *Spectrochim. Acta 66B*, pp. 368-372, 2011.
- [19] A. Doyle, R. Q. Aucélio, M. L. B. Tristão, A. Saavedra e A. L. Mendes, em *7º PDPetro*, Aracaju, 2013.
- [20] R. M. Silverstein, F. X. Webster e D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, USA: John Wiley & Sons, inc, 2005.