

COMO AUMENTAR A CAPACIDADE DE TRANSFERÊNCIA DE PETRÓLEOS EM OLEODUTOS

Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira – rcgo@cenpes.petrobras.com.br
Carlos Henrique Monteiro de Carvalho – chmc@cenpes.petrobras.com.br
Marcia Cristina Khalil de Oliveira - macris@cenpes.petrobras.com.br
PETROBRAS/CENPES/DILOT
Quadra 7, CEP 21949-900, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

***Resumo.** Os problemas de escoamento relacionados ao incremento da viscosidade dos petróleos são bastante conhecidos pelas companhias operadoras. Parte destes problemas deve-se à elevada temperatura de fluidez do petróleo, à presença de emulsões tipo água em óleo (A/O) e, em alguns casos, à deposição orgânica nas linhas de transferência. Assim, a correta identificação do problema é a chave para o início da solução. Neste trabalho é descrito um caso prático em que a correta identificação do problema levou à sua solução, por meio do emprego de aditivos químicos. O problema em questão consistia na necessidade de aumentar a capacidade de transferência de um determinado oleoduto de exportação, situado na plataforma continental brasileira. O aumento da capacidade de transferência deste oleoduto esbarrava em suas limitações construtivas e nas características reológicas da carga a ser transferida. A filosofia experimental adotada neste estudo pode ser utilizada em outros cenários, sendo de suma importância para a garantia de escoamento em sistemas de produção e transferência de petróleos que operam em elevadas cotas batimétricas.*

***Palavras chaves:** Emulsão de petróleo, Propriedades de emulsão, Reologia de emulsão*

1. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo selecionar produtos químicos capazes de melhorar as condições de escoamento de uma emulsão de petróleo produzida na plataforma continental nordestina. Inicialmente, foi avaliada a possibilidade do emprego de diferentes produtos desemulsificantes. Os resultados preliminares revelaram baixo desempenho destes produtos. Em seguida, foi estudado o desempenho do dissulfeto de carbono, em concentrações de até 5 000 ppm, na redução do ponto de fluidez e da viscosidade deste petróleo. Mais uma vez, os resultados mostraram-se insatisfatórios. O trabalho foi, então, re-orientado para a seleção de produtos comerciais redutores do ponto de fluidez. Foram avaliados sete produtos redutores do ponto de fluidez, sendo dois nacionais e cinco importados. Um dos produtos importados já havia sido avaliado na Bacia de Campos, com o intuito de reduzir os níveis de deposição orgânica em linhas e facilidades de produção (Oliveira, 1991 & Vieira, 1996).

2. INTRODUÇÃO

Os problemas associados ao escoamento de petróleos parafínicos são bastante conhecidos pelas companhias de petróleo. Durante muitos anos, o ponto de fluidez foi utilizado como parâmetro para se antever os problemas de movimentação de petróleos. Atualmente, a partir do melhor conhecimento das variáveis envolvidas, pôde-se somar a este parâmetro, a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). A TIAC representa a temperatura na qual os primeiros cristais de parafina saem de solução, provocando mudanças no comportamento reológico do petróleo que passa a apresentar comportamento não-newtoniano. A TIAC também pode ser determinada por medidas de densidade ou por calorimetria diferencial de varredura (DSC), sendo extremamente útil na previsão do processo de deposição orgânica. A partir deste parâmetro, é possível afirmar com segurança se um petróleo apresenta, ou não, tendência à formação de depósitos orgânicos.

O ponto de fluidez, por sua vez, é um parâmetro que descreve uma propriedade física do petróleo, correspondendo a temperatura abaixo da qual o óleo para de fluir sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas do petróleo mudam, drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento esta associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo.

No mercado existem diversos tipos de produtos redutores de ponto de fluidez. Os mais comuns podem ser classificados em três categorias distintas: os solventes que modificam o equilíbrio termodinâmico do petróleo retardando, assim, a saída das parafinas de solução; os agentes dispersantes que procuram manter os cristais de parafinas em suspensão; e, finalmente, os modificadores de cristais. Estes últimos, atuam como núcleos de cristalização para as parafinas modificando, assim, a morfologia dos cristais gerados e, como consequência, ocorre a redução da viscosidade do petróleo.

Na prática, são raros os cenários para a utilização de solventes como técnica de redução de ponto de fluidez de petróleos. Da mesma forma, a eficiência dos dispersantes ainda não foi, efetivamente, comprovada. Atualmente, os produtos mais empregados são aqueles que modificam a estrutura dos cristais, existindo uma vasta gama de compostos, dentre as quais destacam-se os EVA's (etileno vinil acetato) e seus derivados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Testes iniciais

Inicialmente, procedeu-se à caracterização química e física do petróleo. A partir desta caracterização, verificou-se que se tratava de uma emulsão de petróleo, do tipo água em óleo (A/O) com, aproximadamente, 22% em volume de água emulsionada. Desta forma, foi selecionado, inicialmente, um produto desemulsificante capaz de reduzir o teor de água emulsionada ao petróleo e, por consequência, reduzir a viscosidade do petróleo. Os resultados obtidos, no entanto, mostraram que o nível de redução de viscosidade era insatisfatório para atender as condições de escoamento do oleoduto em questão. Estudos adicionais foram realizados com dissulfeto de carbono, cujo objetivo era a solubilização das parafinas presentes no petróleo. Os resultados, todavia, mostraram baixo desempenho deste solvente. O trabalho foi, então, re-orientado para a seleção de produtos comerciais redutores de ponto de fluidez.

3.2. Seleção de produtos redutores de ponto de fluidez

Foi avaliado o desempenho de sete produtos comerciais, que atuam sobre a morfologia dos cristais de parafinas. Desta forma, além das medidas de TIAC e ponto de fluidez foi,

também, determinada a reologia do petróleo aditivado, a diferentes temperaturas. Para o levantamento reológico do petróleo, sem e com a presença de aditivos, foi utilizado um viscosímetro Brookfield modelo DV-III. A partir deste levantamento, foi possível determinar os valores de TIAC, que foram confirmados pela técnica de calorimetria, utilizando-se um calorímetro Perkin-Elmer modelo DSC-7. Finalmente, foram efetuadas medidas de ponto de fluidez. Os produtos foram avaliados em dois níveis de concentração de matéria ativa: 250 ppm e 500 ppm. Na Tabela 1, estão indicados a composição química e o teor de matéria ativa dos produtos comerciais avaliados. Cabe destacar que, antes da utilização destes produtos, foram preparadas soluções de referência, em tolueno, contendo a mesma concentração de matéria ativa, evitando, deste modo, que um produto mais diluído pudesse se beneficiar pela ação coadjuvante do seu solvente associado. Para a concentração de 250 ppm foi utilizado a relação entre petróleo e solvente de 150:1, enquanto que para a concentração de 500 ppm foi empregada a relação de 75:1.

Tabela 1. Composição química e teor de matéria ativa dos produtos comerciais avaliados

Produto	Composição química	Matéria ativa (%)	Origem
A	2-(2-metoxietoxi) etanol em nafta de petróleo aromática	36,7	Nacional
B	Copolímero ternário de alqueno e um éster insaturado	10,0	Importado
C	Dimetilbenzeno e resina de eteno polimerizada	10,2	Nacional
D	Polímero de alto peso molecular e solventes orgânicos	10,0	Importado
E	Copolímero binário complexo e copolímero ternário	10,0	Importado
F	Copolímero de éster insaturado e monômero polar	10,0	Importado
G	Polimetacrilatos de álcoois	50,0	Importado

4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Na Tabela 2, apresentam-se os métodos analíticos empregados e os resultados da caracterização física e química do petróleo desidratado.

Tabela 2. Métodos analíticos e caracterização física e química do petróleo

Propriedade	Norma	Valor
Teor de água (% p/p)	ASTM D 4377-93	0,1069
Massa específica (g/cm ³)	ASTM D 5002-88	0,8822
Densidade API a 15/4 °C	ASTM D 4052	28,30
Salinidade da água (g NaCl/L)	Método DIN	75,89
Teor de parafinas Shell (% p/p)	SMS 1769-4	2,2
Teor de asfaltenos (% p/p)	NP 1974	1,1
Viscosidade do petróleo (cP) a 20 °C	ASTM D 2983-87	330,0
TIAC (°C)	ASTM D 341	26,0
Ponto de fluidez (°C)	ASTM D 97	21,0

Nas Tabelas 3 e 4, apresentam-se, respectivamente, os resultados de TIAC e ponto de fluidez do petróleo, na presença de diferentes concentrações de solvente e produtos químicos.

Tabela 3. TIAC e ponto de fluidez do petróleo e suas misturas com tolueno

Amostra	TIAC (°C)	Ponto de fluidez (°C)
Petróleo puro	26,0	21,0
Mistura 150:1 de petróleo:tolueno	25,4	18,0
Mistura 75:1 de petróleo:tolueno	25,8	18,0

Tabela 4. TIAC e ponto de fluidez do petróleo aditivado com diferentes produtos químicos

Mistura	Concentração de produto (ppm)			
	250		500	
	TIAC (°C)	Ponto de fluidez (°C)	TIAC (°C)	Ponto de fluidez (°C)
Petróleo + produto A	25,9	3,0	25,2	0,0
Petróleo + produto B	27,0	9,0	23,2	0,0
Petróleo + produto C	25,8	15,0	24,5	3,0
Petróleo + produto D	23,9	18,0	23,4	15,0
Petróleo + produto E	25,4	12,0	23,9	9,0
Petróleo + produto F	27,9	9,0	25,8	6,0
Petróleo + produto G	28,2	6,0	28,6	6,0

Na Tabela 5, apresentam-se os resultados de viscosidade (η) do petróleo, aditivado com produtos químicos, a 20 °C, 22 °C e 24 °C, para a taxa de cisalhamento (D) de 20 s⁻¹, usualmente empregada no oleoduto em questão.

Tabela 5. Viscosidade absoluta do petróleo aditivado

Amostra	Concentração (ppm)	Viscosidade absoluta (cP)		
		20 °C	22 °C	24 °C
Petróleo Puro	-	330,0	159,4	90,4
Petróleo + Tolueno	150:1 ^(a)	245,4	130,3	77,2
	75:1 ^(b)	156,1	97,5	65,0
Petróleo + produto A	250	97,1	79,6	62,3
	500	76,6	55,6	45,1
Petróleo + produto B	250	89,9	76,9	64,4
	500	72,0	61,7	54,5
Petróleo + produto C	250	98,3	84,0	71,7
	500	65,1	54,8	47,2
Petróleo + produto D	250	147,1	79,1	51,2
	500	110,3	73,5	50,9
Petróleo + produto E	250	102,3	79,9	62,4
	500	88,3	73,1	56,4
Petróleo + produto F	250	87,9	74,0	64,9
	500	86,1	72,9	61,5
Petróleo + produto G	250	105,0	70,9	58,6
	500	81,7	58,5	46,2

^(a,b) concentração expressa sob a forma de proporção volumétrica.

Na Tabela 6 mostra-se a percentagem de redução de viscosidade, a diferentes temperaturas, para cada produto avaliado.

Tabela 6. Percentagem de redução de viscosidade

Amostra	Concentração (ppm)	% Redução		
		20 °C	22 °C	24 °C
Petróleo Puro	-	0,0	0,0	0,0
Petróleo + Tolueno	150:1 ^(c)	25,6	18,3	14,6
	75:1 ^(d)	52,7	38,8	28,1
Petróleo + produto A	250	70,6	50,1	31,1
	500	76,8	65,1	50,1
Petróleo + produto B	250	72,8	51,8	28,8
	500	78,2	61,3	39,7
Petróleo + produto C	250	70,2	47,3	20,7
	500	80,3	65,6	47,8
Petróleo + produto D	250	55,4	50,4	43,4
	500	66,6	53,9	43,7
Petróleo + produto E	250	69,0	49,9	31,0
	500	73,2	54,1	37,6
Petróleo + produto F	250	73,4	53,6	28,2
	500	73,9	54,3	32,0
Petróleo + produto G	250	68,2	55,5	35,2
	500	75,2	63,3	48,9

^(c,d) concentração expressa sob a forma de proporção volumétrica.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pela análise da Tabela 4, verifica-se que a adição dos produtos, até a concentração de 500 ppm, praticamente não altera a TIAC do petróleo. Por outro lado, nas Tabelas 4, 5 e 6 observa-se que os produtos avaliados são capazes de alterar, significativamente, o ponto de fluidez e a viscosidade do petróleo. Este comportamento foi mais pronunciado a temperaturas abaixo do ponto de fluidez e está diretamente relacionado com a concentração do produto.

Nas Figuras 1 e 2, apresentam-se, respectivamente, o efeito do solvente (tolueno) sobre a viscosidade e o ponto de fluidez. Verificou-se que a adição do solvente promove significativa redução da viscosidade do petróleo, estando diretamente relacionado com a quantidade de solvente adicionada. Por outro lado, foi observado que o ponto de fluidez é pouco afetado pela adição de pequenas concentrações de solvente.

Para facilitar a comparação entre o desempenho dos produtos foram construídas as Fig. 3 e 4, onde o efeito de cada produto está expresso na forma de percentual de redução da viscosidade, tomando-se por base a viscosidade do petróleo puro. Verifica-se que, na concentração de 500 ppm, os produtos mais eficientes na redução da viscosidade a 20 °C, foram, nesta ordem, os produtos C, B, A e G. Por outro lado, em concentração inferior, 250 ppm, os produtos de melhor desempenho foram, F, B, C e A.

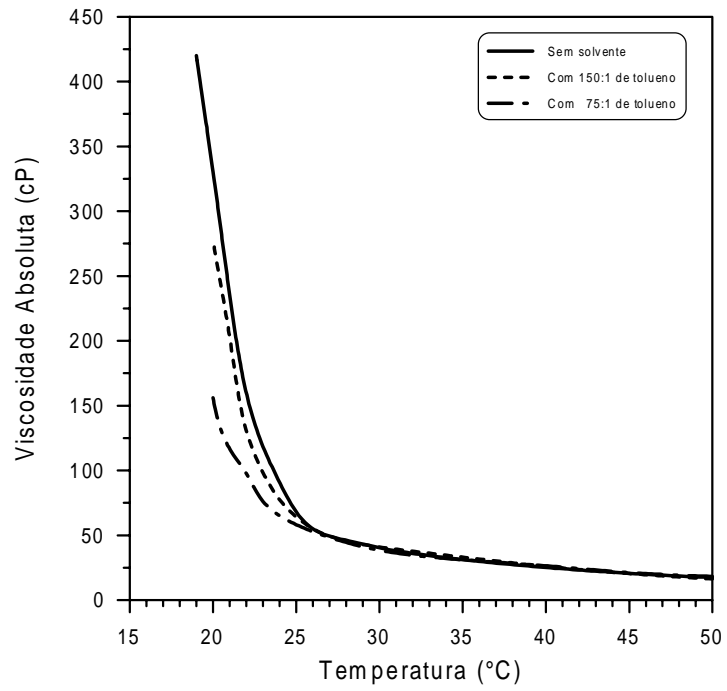


Figura 1 - Efeito do solvente sobre a viscosidade do petróleo.

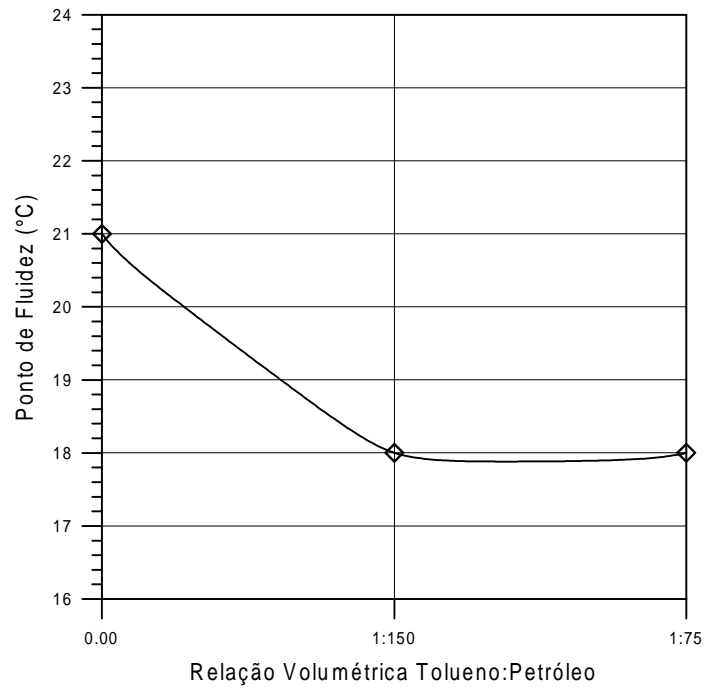


Figura 2 - Efeito do solvente sobre o ponto de fluidez do petróleo.

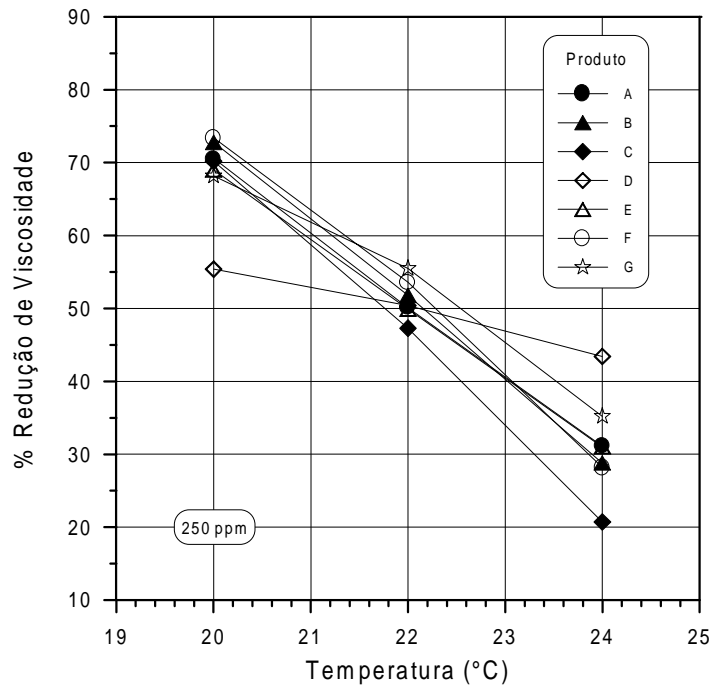


Figura 3 - Percentual de redução da viscosidade com 250 ppm de produto.

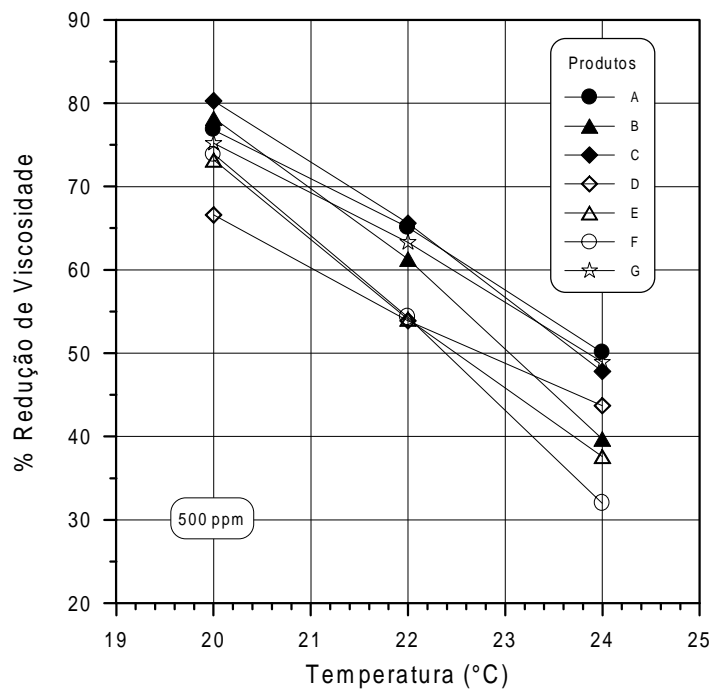


Figura 4 - Percentual de redução da viscosidade com 500 ppm de produto.

Na Figura 5, apresenta-se a ação dos produtos avaliados sobre o ponto de fluidez do petróleo. A partir desta figura, observa-se que os produtos mais eficientes, na concentração de 500 ppm, foram, nesta ordem, A, B, C e G. Por outro lado, em concentração inferior (250 ppm) os produtos com melhor desempenho foram, A, G, B e F.

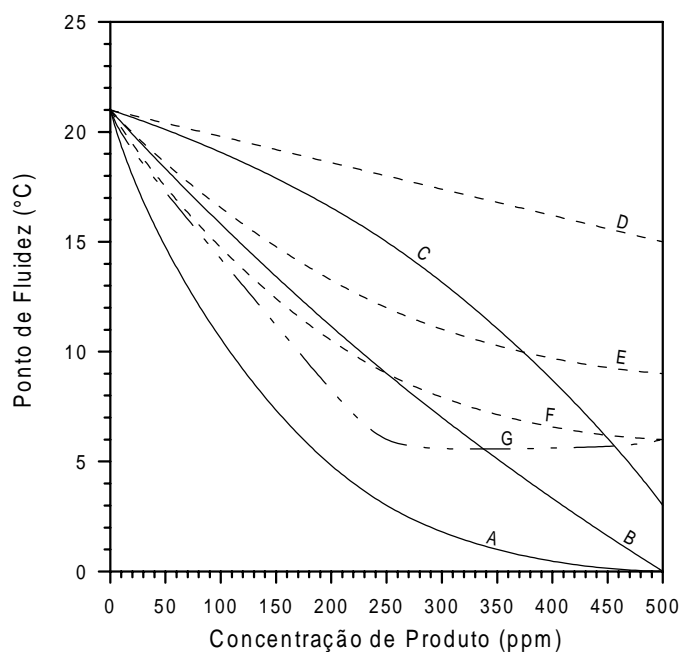


Figura 5 – Efeito dos produtos sobre o ponto de fluidez do petróleo.

Devemos, ainda, destacar que os produtos A e B, na concentração de 500 ppm, foram capazes de reduzir o ponto de fluidez em 21 °C, tomando-se por base o petróleo puro.

Em relação ao parâmetro viscosidade, os produtos C, A e B, a 500 ppm, foram capazes de promover redução da ordem de 80%, considerando-se o petróleo puro à 20 °C. Outrossim, foi verificado que a viscosidade a 22 °C do petróleo aditivado com 500 ppm destes produtos, equivale a viscosidade do petróleo puro à 26 °C. Deste modo, fica evidenciado que o uso destes produtos poderá permitir a operação, a temperaturas abaixo da TIAC, sem que ocorra incremento significativo na pressão das linhas de transferência.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- o solvente (tolueno) tem efeito significativo sobre a viscosidade e o ponto de fluidez do petróleo;
- o petróleo mostrou-se sensível à adição dos produtos químicos redutores de ponto de fluidez e viscosidade;
- os produtos químicos avaliados, praticamente, não tiveram influência sobre a TIAC;
- os produtos A e B, na concentração de 500 ppm, foram capazes de reduzir o ponto de fluidez em 21 °C, tomando-se por base o comportamento do petróleo puro;
- o produto C, a 500 ppm, foi capaz de promover redução da viscosidade à 20 °C de, aproximadamente, 80%, considerando-se o petróleo puro;
- a viscosidade do petróleo puro à 26 °C é equivalente a sua viscosidade à 22 °C, quando aditivado com 500 ppm dos produtos A, B ou C;
- é viável o emprego de produtos químicos na redução da viscosidade e do ponto de fluidez do petróleo avaliado.

Finalmente, podemos concluir que a correta identificação do problema é fundamental para sua solução. Esta filosofia experimental pode ser estendida a outros cenários, em especial para a garantia de escoamento em sistemas de produção e transferência de petróleos que operam em elevadas cotas batimétricas.

REFERÊNCIAS

- OLIVEIRA, R.C.G., 1991, Estudos preliminares sobre os níveis de deposição orgânica dos petróleos dos Campos de Albacora e Marlim: Rio de Janeiro: PETROBRAS.CENPES.DILOT, 43 p.
- VIEIRA, L.C. e OLIVEIRA, R.C.G., 1996, Avaliação de eficiência de produtos inibidores de deposição orgânica em petróleos do Complexo de Marlim utilizando simulador estático: Rio de Janeiro: PETROBRAS.CENPES.DILOT, 20 p.
- OLIVEIRA, R.C.G., 1996, Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais - Metodologia e apresentação de aplicativo computacional: Rio de Janeiro, IV Seminário de Química Analítica, 16 p.

HOW TO INCREASE CRUDE OIL PIPELINES CAPACITY

***Summary.** Flow problems associated to increased of the crude oil viscosity are well known by the oil companies. Part of these problems are related to the pour point; while others have to do with the presence of water in oil emulsions. In some cases these problems may also be associated with organic deposition in the transfer lines. Identifying the problem is therefore the key to find a solution for the problem. This paper describes a practical case where proper identification of the problem led to its solution means of adding chemical additives. The problem in question consisted of the need to increase the capacity to transfer crude oil from a certain export pipeline located on the Brazilian continental platform. Increasing the transferring capacity of this pipeline was complicated by construction limitations and the rheological characteristics of the fluid to be transferred. The experimental philosophy adopted in this paper can be put to use in other scenarios. It can be useful in many production systems specially in those which operate in high bathymetric levels.*

***Key-words:** Crude oil emulsion, Emulsion properties, Emulsion rheology*