

INVESTIGAÇÃO DA REVERSIBILIDADE DA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO DE OPERAÇÕES DE PRODUÇÃO EM REFINARIAS

ROSBERGUER DE ALMEIDA CAMARGO¹; DARCI ALBERTO GATTO²; JANDER
LUIS FERNANDES MONKS³, ANTÔNIO CARLOS DA SILVA RAMOS⁴, RAFAEL
BELTRAME⁵

¹Mestrando, PPG Ciência e Engenharia de Materiais – CDTec/UFPEl – rosberguer@gmail.com

²Professor Dr. – CDTec/UFPEl – darcigatto@yahoo.com

³Professor Dr. – IFSul – jandermonks@hotmail.com

⁴Coorientador, Professor Dr. – CEng/UFPEl – akarloss@yahoo.com.br

⁵Orientador, Professor Dr. – CDTec/UFPEl – beltrame.rafael@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de diferentes tipos de hidrocarbonetos, classificados como saturados e insaturados, aromáticos e poliaromáticos, ocorrendo ainda em menor quantidade compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e metais como níquel, vanádio, ferro, etc. É bem conhecido que esses elementos diferentes se concentram na estrutura química de frações pesadas poliaromáticas conhecidas como asfaltenos e resinas.

Os asfaltenos são uma mistura de componentes poliaromáticos de elevada massa molecular, sendo considerada a fração de petróleo de maior aromaticidade e tamanho (LEON et al., 2001). A definição mais aceita para asfaltenos está relacionada à sua solubilidade na qual assume que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos como o n-heptano ou o n-pentano e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como o tolueno (SPEIGHT, 2007).

Asfaltenos são conhecidos por causarem sérios problemas durante o processamento de compostos de petróleo devido à sua agregação e comportamentos de precipitação, tornando-se conhecidos por ser o “colesterol” do petróleo pelos seus efeitos prejudiciais sobre a transformação do petróleo, desde a extração até à refinaria (JIN & CUSATIS, 2016). A precipitação e a deposição do asfaleno podem ocorrer durante a produção, transporte, refino e processamento de petróleo, em consequência de variações de pressão, temperatura e composição do fluido. Nos dutos de escoamento vem a ser o principal agente causador da redução do fluxo e da perda de carga, vindo também a comprometer as operações pela redução da eficiência de equipamentos e aumento na viscosidade do petróleo.

Para todos os problemas citados, é de crucial importância entender em que condições os asfaltenos precipitam e em que medidas os sólidos podem ser redissolvidos, ou seja, até que ponto o processo de precipitação do asfaleno é passível de reversibilidade. A melhor compreensão do fenômeno de reversibilidade é imprescindível na buscar soluções operacionais que possam evitar ou minimizar os problemas de deposição.

Nesse trabalho a precipitação dos asfaltenos foi induzida pela adição de um flocculante ao petróleo, e a quantidade mínima do flocculante necessária para a formação dos precipitados é referenciada como início de precipitação dos asfaltenos (IP). A pesquisa foi conduzida em valores acima do IP, ou seja, na condição em que os asfaltenos encontram-se dispersos como partículas nos petróleos.

2. METODOLOGIA

Para desenvolvimento do trabalho foi utilizada amostra de petróleo utilizado em operações na Refinaria de Petróleo. O petróleo foi fornecido pela Petrobras e solicitado sigilo quanto a sua origem e caracterização. Os reagentes n-heptano e tolueno com grau de pureza analítica foram empregados.

2.1 Metodologia do Início da Precipitação de Asfalteno por Microscopia Óptica

A técnica aplicada consiste na observação do início de precipitação, utilizando o microscópio óptico, em que foi determinada a quantidade acrescida de n-heptano por massa de óleo capaz de promover a precipitação do asfalteno (formação de partículas de asfaltenos) na amostra de petróleo através de sucessivas adições de n-heptano. A cada adição do solvente uma amostra foi extraída e inserida numa lâmina para análise visual no microscópio óptico até a constatação do início de precipitação (pontos escuros com a forma de fractais).

O peso inicial de petróleo a ser analisado e a quantidade de flocculante inserida no sistema é registrado para ser realizado o cálculo de início de precipitação (IP), conforme Equação 1.

$$IP = \text{volume do flocculante (mL)} / \text{massa de Petróleo(g)} \quad (1)$$

2.2 Metodologia de Investigação da Reversibilidade da Precipitação de Asfaltenos por Microscopia Óptica

Após a constatação do início de precipitação de asfalteno por meio do microscópio óptico foi realizado o processo inverso, ou seja, foi adicionado petróleo bruto a fim de verificar a diluição e diminuição da quantidade de asfaltenos precipitados. O experimento foi realizado sob agitação magnética a fim de contribuir para o melhoramento cinético no processo de redissolução das partículas de asfaltenos. A cada inserção do óleo bruto no sistema uma amostra foi inserida numa lâmina para análise da redissolução de asfaltenos por meio de microscópio óptico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do início de precipitação dos asfaltenos no petróleo em análise foi perceptível conforme visualizado na Figura 1 pelos pontos mais escuros com a forma de fractais, referente à precipitação dos asfaltenos. Após o início de precipitação e, à medida que é acrescido o flocculante (n-heptano) tende a precipitar de maneira mais intensa. A precipitação aumentou com o tempo de repouso, atingindo um aparente equilíbrio, conforme visualizado na Figura 1 (B).

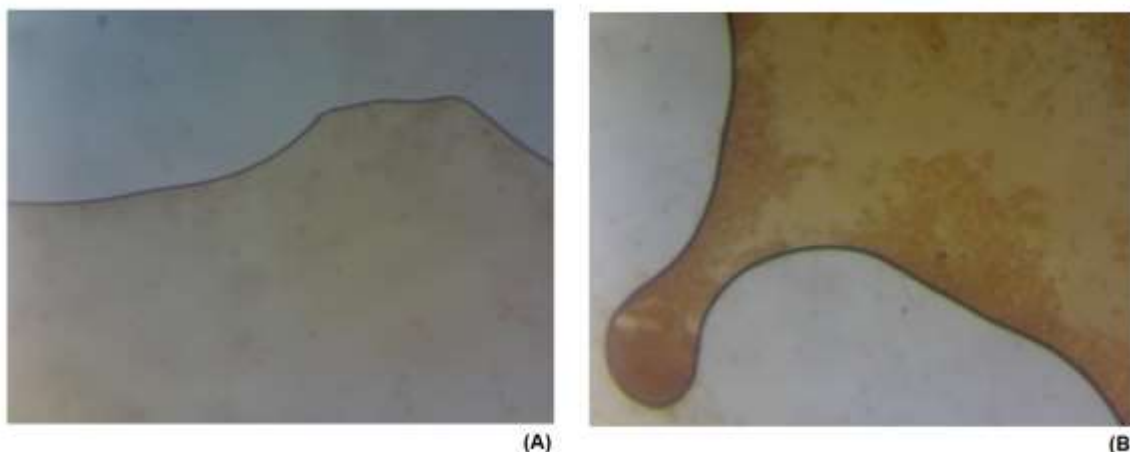


Figura 1- Imagens do início da Precipitação do Petróleo. Início de Precipitação sem repouso (A). Início de Precipitação com repouso (B). Ampliação de 100X.

O petróleo em análise teve o início de precipitação em 4,7mL/g, o que representa a media de três experimentos, conforme mostra Tabela 1.

Tabela 1- Início de Precipitação dos asfaltenos (mL/g). Temperatura 20°C.

Análise Laboratorial	Início de Precipitação (mL/g)
Experimento 1	4,7
Experimento 2	4,6
Experimento 3	4,7
Média	4,7 ± 0,1

Em seguida de acordo com o desenvolvimento da metodologia apresentada de reversibilidade, foi verificado os asfaltenos complementarmente dissolvidos no petróleo bruto após o procedimento, sendo considerado o processo de precipitação do asfaleno reversível para o óleo em estudo, conforme visualizado na Figura 2. Para obtenção da redissolução dos asfaltenos foi utilizado cerca de 10,34 g de petróleo, o que corresponde a um início de precipitação no processo reverso de 1,7 mL/g. Portando vale ressaltar que a histerese (Propriedade de um sistema de não retornar a seu estado ou formato original após a remoção do estímulo aplicado) foi observada no experimento.

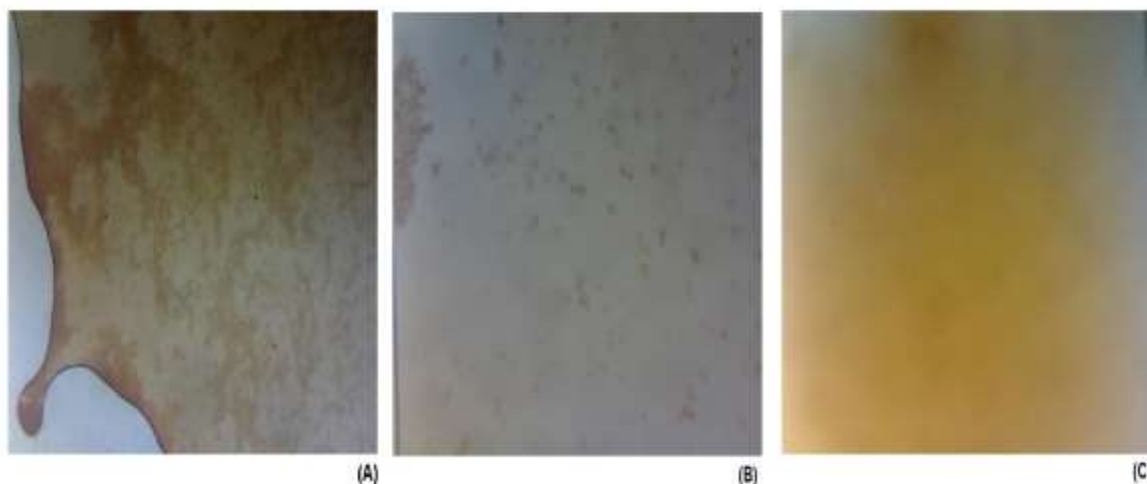


Figura 2- Imagens do processo de Reversibilidade antes (A), durante (B) e após processo dissolução total asfaltenos (C). Temperatura 20°C. Ampliação de 40x.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que a precipitação do asfaleno neste petróleo em estudo foi considerada reversível, fato que demonstra que as partículas de asfaltenos se encontram suspensa coloidalmente no petróleo bruto e são estabilizados por grandes moléculas de resinas. Desta maneira um inibidor e/ou dispersante a ser inserido num sistema, a fim de evitar e/ou mitigar os danos causados pela deposição, deve ter uma interação molécula partículas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- JIN, C.; CUSATIS, G. **New Frontiers in Oil and Gas Exploration**. 1st Edition. ISBN 978-3-319-40122-5. United States of America, 2016.
- KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. 2nd Edition. ISBN: 13: 978-1-4398-7381-6. Boca Raton United Stated of America, 2014
- LEON, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E.; DAMBAKLI, G.; ACEVEDO, S. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation. **Energy Fuels**, 2001, 15 (5), pp 1028–1032. American Chemical Society. United Stated of America, 2001.
- SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th Edition. P.cm. Chemical industries; v 114. Boca Raton, United States, 2007.