

DESENVOLVIMENTO DE UM ALGORITMO PARA PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS UTILIZANDO O PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE DE HILDEBRAND

Evellyn Rayanne Lima Cavalcante, Flávia Beatriz Santos, Lucas de Almeida Argôlo, Petra Lussana Barbosa de Pina, Dheiver Francisco Santos.

Centro Universitário Tiradentes –petralussana.95@gmail.com

RESUMO

A precipitação de asfaltenos compõe parte de algumas das dificuldades existentes na indústria petrolífera. Assim, os asfaltenos são definidos como compostos orgânicos que representam frações mais pesadas do óleo; dificultam a passagem nas linhas de produção quando precipitados em grande quantidade, fazendo com que estas possam congestionar, sendo necessário o uso de aditivos químicos que possibilitem o processo de inibição. Existe a necessidade do uso de ferramentas que possibilitem o monitoramento do comportamento destes compostos, evitando maiores dificuldades. O objetivo deste trabalho é desenvolver uma modelagem numérica relacionada ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, onde a precipitação dos asfaltenos é avaliada através da sua faixa de solubilidade, determinada pelo ponto inicial de precipitação, mediante a adição de um flocculante (n-heptano). O algoritmo consiste em executar a parte matemática para calcular o parâmetro de solubilidade de diferentes amostras de petróleo e gerar um gráfico do comportamento desse petróleo mediante a adição sucessiva de flocculante. Além da obtenção dos respectivos parâmetros, o gráfico executado demonstra o comportamento das amostras analisadas, em função do parâmetro de solubilidade de cada petróleo e o volume mínimo de n-heptano necessário para que aquela amostra apresente a precipitação dos asfaltenos. Com base nestes dados, foi possível observar no gráfico gerado que o parâmetro de solubilidade do petróleo é proporcional ao volume de n-heptano adicionado a amostra.

Palavras-chave: Asfaltenos, algoritmo, flocculante, solubilidade, precipitação.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é compreendido como uma mistura complexa natural formada por diversos componentes orgânicos e inorgânicos. Entre os componentes orgânicos podem ser encontrados hidrocarbonetos com pesos moleculares muito diferentes. Os asfaltenos, conhecidos como frações pesadas do petróleo, durante as diversas etapas de produção e processamento, podem precipitar devido a alterações que ocorrem no equilíbrio das fases da mistura; decorrentes de variações de composição, temperatura e pressão. Como é do conhecimento de profissionais da área, a precipitação de asfaltenos representa um grande problema na indústria petrolífera, podendo causar obstruções nas linhas de produção.

1.1 Parâmetro de solubilidade de Hildebrand

Pesquisas minuciosas para uma melhor compreensão deste mecanismo, estão relacionadas com aspectos teóricos e experimentais, e consistem no desenvolvimento de modelos que possibilitem a identificação do início da agregação dos asfaltenos. Em alguns modelos, um dos parâmetros mais utilizados para determinar o parâmetro de solubilidade do petróleo é o de Hildebrand, que é determinado

experimentalmente, pela adição de flocculantes como o n-heptano ao petróleo, até que a precipitação seja observada. Segundo MOURA [2011], no parâmetro de solubilidade de Hildebrand, a precipitação dos asfaltenos é avaliada através da sua faixa de solubilidade, que é determinada pelo ponto inicial da precipitação dos asfaltenos, mediante a adição de um flocculante.

A importância da determinação do início de precipitação dos asfaltenos deve-se principalmente ao fato de que muitos dos modelos empregados para estimativa da estabilidade dos asfaltenos são baseados nos dados de precipitação, por esse motivo buscase um aprimoramento nas técnicas de determinação experimental do ponto de início de precipitação.

SILVA [2014] determinou por meio de microscopia ótica, a faixa de solubilidade dos asfaltenos mediante a adição de vários agentes flocculantes, sendo um deles o n-heptano. Com base em seus dados experimentais, foi possível determinar o parâmetro de solubilidade da mistura flocculante+petróleo, delimitando assim, a região de solubilidade dos asfaltenos nesta mistura. Os resultados apresentados por ele comprovam o método, uma vez que o valor do parâmetro de flocculação determinado, estão dentro da faixa admitida encontrada na



literatura, que está entre $15,95 \text{ (MPa)}^{1/2}$ e $18,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

Diante de toda a problemática que a precipitação de asfaltenos pode causar, torna-se necessário o uso de ferramentas que auxiliem no monitoramento do comportamento destes compostos, evitando dificuldades na prospecção e produção.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um código em linguagem Scilab, de simples manipulação de variáveis, que permita calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand de diferentes amostras de petróleo. Este código permite observar a influência do teor de floculante no processo de precipitação do asfalto, e realiza a demonstração gráfica do comportamento do petróleo em questão, mediante adição sucessiva de floculante.

2. METODOLOGIA

O início de precipitação dos asfaltenos está relacionado com o parâmetro de solubilidade e o parâmetro de floculação do petróleo, fazendo-se necessário uma demonstração da relação matemática do modelo de compatibilidade do petróleo com estes parâmetros. A precipitação de asfaltenos é determinada por meio da mudança da composição do petróleo em função da adição

de um floculante. As quantidades de floculantes são adicionadas à solução até que ocorra o início de precipitação dos asfaltenos. O ponto de início de precipitação representa a menor quantidade de floculante necessária para que ocorra a formação das partículas asfálticas.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand do petróleo (δ_p) é determinado pela seguinte equação:

$$\delta_p = \frac{\delta_f - \delta_{Hep} \left(\frac{V_{Hep}}{(m_p / \rho_p) + V_{Hep}} \right)}{1 - \left(\frac{V_{Hep}}{(m_p / \rho_p) + V_{Hep}} \right)}$$

Onde:

δ_f = parâmetro de floculação dos asfaltenos;

δ_{Hep} = parâmetro de solubilidade do floculante (n-heptano);

V_{Hep} = volume do heptano;

ρ_p = densidade do petróleo;

m_p = massa do petróleo.

Os dados utilizados para determinar o parâmetro de Solubilidade do petróleo foram obtidos segundo MOURA et al. [2013], como segue:

- Parâmetro de floculação dos alfatenos: 16,35 (MPa)^{1/2}.
- Parâmetro de solubilidade do floculante (n-heptano): 15,3.
- Volume do heptano: 50 cm³;
- Densidades do petróleo: descritas do P01 ao P31, em g/cm³;
- Massa de petróleo: 3g.

2.1 Descrição do algoritmo

A modelagem do experimento foi criada em linguagem Scilab, seguindo os seguintes passos:

- Primeiramente determinou-se as variáveis de acordo a literatura;
- Foram aplicados significados às variáveis flutuantes como volume, massa e densidade, e às variáveis fixas como o parâmetro de solubilidade de n-heptano e o parâmetro de floculação dos asfaltenos, utilizando o comando *Loop*;
- Após a aplicação de significados as variáveis, utilizou-se o comando *input* para que na caixa de saída pudessem ser solicitados os valores das variáveis flutuantes;
- Em seguida atribuiu-se os valores das variáveis fixas;
- Criou-se o vetor (*i*), através do comando *for*;
- Utilizou-se a fórmula citada acima, escrita da seguinte forma: “*ap(i)=((af-ahep)*(vhlep/((mp/dp)+vhlep))/(1-(vhlep/((mp/dp)+vhlep))))*”, utilizando o vetor para que o programa pudesse executar;

- Por último, foi utilizado o comando *plot* para execução do gráfico 2D da função, em relação ao parâmetro de solubilidade x volume do floculante.

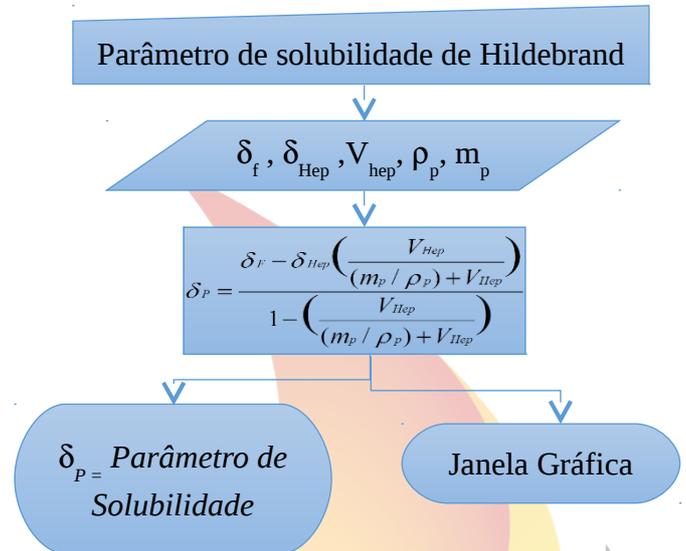


Figura 1: Diagrama de blocos do funcionamento do algoritmo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentadas trinta e uma amostras de petróleo (P01 à P31), com seus respectivos parâmetros de solubilidade, que foram calculados através do algoritmo desenvolvido, variando-se apenas a densidade do petróleo e mantendo-se fixos os valores do volume de n-Heptano (50 mL) e a massa do petróleo (3g).

Tabela 1: Distribuição de resultados para diferentes amostras de petróleos.



Petróleo (g/cm ³)	Parâmetro de Solubilidade (MPa) ^{1/2}
P01 - 0.9387	16,427
P02 - 0.9506	16,635
P03 - 0.8986	15,725
P04 - 0.9740	17,045
P05 - 0.9331	16,329
P06 - 0.9017	15,779
P07 - 0.7822	13,688
P08 - 0.9016	15,778
P09 - 0.8708	15,239
P10 - 0.8560	14,980
P11 - 0.9328	16,324
P12 - 0.7967	13,942
P13 - 0.9001	15,751
P14 - 0.9759	17,078
P15 - 0.8267	14,467
P16 - 0.9453	16,542
P17 - 0.8227	14,390
P18 - 0.9174	16,054
P19 - 0.8108	14,189
P20 - 0.8996	15,743
P21 - 0.9889	17,305
P22 - 0.8247	14,432
P23 - 0.8855	15,496
P24 - 0.8168	14,294
P25 - 0.8802	15,403
P26 - 0.9690	16,957
P27 - 0.9457	16,553
P28 - 0.7206	12,610
P29 - 0.8106	14,185
P30 - 0.8513	14,897
P31 - 0.9379	16,413

De acordo com a teoria do parâmetro de solubilidade de Hildebrand, as amostras que possuem parâmetros de solubilidade próximos ao parâmetro de floculação do solvente utilizado, terão os asfaltenos

precipitados mais rápido. Dessa forma, observa-se que dentre as amostras citadas acima, vinte apresentaram precipitação dos asfaltenos, uma vez que foram as amostras que possuíram um parâmetro de solubilidade mais próximo do parâmetro de floculação tido como parâmetro padrão (16,35 MPa^{1/2}).

Além da obtenção dos respectivos parâmetros, o gráfico gerado demonstra o comportamento das amostras analisadas, através do parâmetro de solubilidade de cada petróleo em função do volume mínimo de n-heptano necessário para que aquela amostra apresente a precipitação dos asfaltenos.

No desenvolvimento dos cálculos do artigo em questão optou-se por manter o mesmo volume de n-Heptano para se observar o comportamento de cada amostra com a mesma quantidade de floculante. Por meio dos valores obtidos e do gráfico gerado pôde-se identificar os petróleos que precipitam e os que não precipitam.

Para CASTRO [2009], de um modo geral, estimar o parâmetro de solubilidade de um petróleo de acordo com esta metodologia significa assumir uma tendência linear destes dados experimentais.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

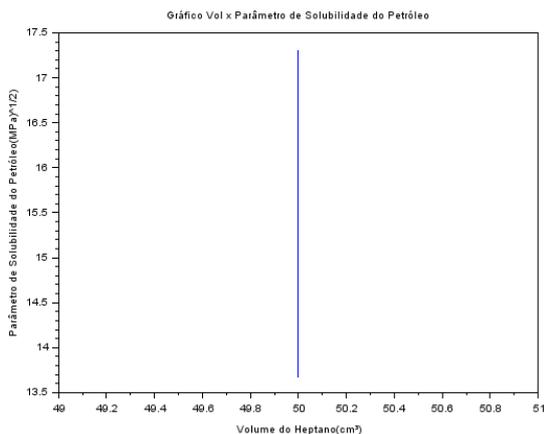


Gráfico 1: Parâmetro de solubilidade x Volume
Heptano

No entanto, os parâmetros de solubilidade também têm uma relação com a densidade das amostras, pois quanto maior a densidade maior é o parâmetro obtido. Pode-se analisar esse fenômeno por meio do seguinte gráfico:

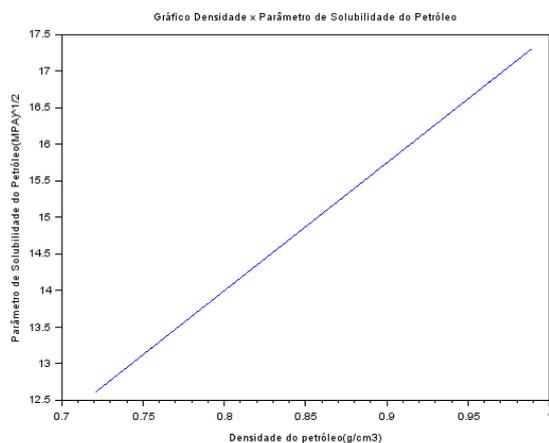


Gráfico 2: Parâmetro de solubilidade x Densidade

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que, o objetivo de criar uma ferramenta de manipulação simples de

variáveis, para calcular o parâmetro de solubilidade do petróleo foi atingido. Ferramenta esta que visa otimizar tempo, propondo praticidade na resolução deste problema nas empresas petrolíferas. Os resultados obtidos mostraram que, quanto mais próximo estiver o parâmetro de solubilidade do petróleo, do parâmetro de floculação do solvente; mais rápido os asfaltenos precipitam. A densidade das amostras tem influência direta na determinação deste parâmetro, pois, quanto mais denso for o petróleo em análise, maior será o seu parâmetro de solubilidade.

O algoritmo criado foi satisfatório, de grande aproveitamento acadêmico e perspectiva nos problemas lançados quanto à precipitação dos asfaltenos, detectando o ponto inicial da sua precipitação, evitando a aglomeração de grande quantidade de precipitados armazenados, de modo que, venha facilitar os processos de prospecção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

Tese/dissertação:

MOURA, Lyzette Gonçalves Moraes de;
ROLEMBERG, Marlus Pinheiro; RAMOS,
Antonio Carlos da Silva; SANTOS, Maria de
Fátima Pereira dos; ZILIO, Evaldo LÓPEZ.
*Avaliação das incertezas associadas à
determinação do parâmetro de solubilidade*

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

de hildebrand de petróleoos. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 2, 226-231, 2011.

MOURA, Lyzette Gonçalves Moraes de; ROLEMBERG, Marlus Pinheiro; RAMOS, Antonio Carlos da Silva; SANTOS, Maria de Fátima Pereira dos; ZILIO, Evaldo López. GONZÁLEZ, Gaspar. ***Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility.*** *Journal of Petroleum Science and Engineering* V. 102, 36–40, 2013.

SILVA, RAFAEL LOURENÇO DA. ***Determinação do parâmetro de floculação dos asfaltenos por meio de microscopia óptica.*** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/MG, 2014.

CASTRO, ARIANA KOMOURA DE. ***Parâmetro de solubilidade de Hidelbrand dos petróleoos e da mistura petróleo-heptano no limiar da precipitação dos asfaltenos empregando microscopia ótica e espectroscopia de infravermelho próximo(NIR).*** Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2009.

