

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Estabilidade de Emulsões Utilizando Desemulsificantes e Líquido Iônico.

AUTORES:

Hávila Maria Melo Souza Sales, Simonise Figueiredo Amarante Cunha, Denisson Santos, Elton Franceschi, Cláudio Dariva, Gustavo Rodrigues Borges.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Tiradentes – UNIT

Avaliação da Estabilidade de Emulsões Utilizando Desemulsificantes e Líquido Iônico

Abstract

During oil production there is a co-production of water and sediment. The shear imposed by the flow of these fluids (water, oil and gas) from the reservoir to the production units and the presence of surfactants in the petroleum composition results in the formation of water / oil emulsions. In addition, water-in-oil emulsification is used for salt and fine solids removal operations prior to the refining process. However, highly stable emulsions cause fouling, corrosion and runoff problems in the oil industry. The use of demulsifiers is one of the strategies for destabilization of these systems, as they displace the natural emulsifiers present at the water droplet interface. The application of ionic liquids (IL's) for this same purpose has been recently studied. IL's have properties such as low density and viscosity, high thermal stability, and low vapor pressure, which make them potentially applicable in oil industry processes. Thus, the objective of this work is to evaluate the stability of synthetic water-oil emulsions using demulsifiers and ionic liquid, by two separation methods (gravitational separation and centrifugation). Commercial demulsifiers NALCO® and DISSOLVAN-942® and ionic liquid C12MIM-NTF2 were used. Four emulsions with the same water content (30% w / w) were synthesized under the same shear level of 9500 rpm. NALCO, DISSOLVAN and ionic liquid demulsifiers were added to each emulsion. Emulsions were observed for 24h at rest at room temperature. After this time they were centrifuged at 3000 rpm at room temperature. It was found that there was no phase separation for the emulsion without the addition of demulsifiers / ionic liquid. However, a compact region formed at the bottom of the centrifuge tube, characterized by the appearance of mud due to the sedimentation of the droplets. This behavior can cause problems during production. Already the emulsion with the NALCO demulsifier presented separation efficiency of 66.7%. In all other emulsions a less efficient separation was observed: 3.33% for DISSOLVAN and 26.67% for C12MIM-NTF2. Therefore, the addition of commercial demulsifier (NALCO) proved to be more efficient in breaking the emulsions than the proposed ionic liquid. The centrifugation served as auxiliary force of the separation process.

Introdução

No processo de produção de petróleo, existe uma co-produção de água, sedimentos e gás. As emulsões tipo água/óleo (A/O) são formadas a partir do cisalhamento imposto pelo fluxo desses fluidos (água, óleo e gás) a partir do reservatório para as unidades de produção e pela presença de agentes tensoativos na composição do petróleo (FERREIRA et al., 2013, BORGES et al., 2009). Além disso, a emulsificação de água em óleo é utilizada nas operações de remoção de sais e sólidos finos antes do processo de refino. As emulsões altamente estáveis tornam-se problema para o ramo petrolífero. Apresentando viscosidade elevada, elas afetam o sistema de bombeio e transferência, comprometem algumas operações nas refinarias, representam volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e geram problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação (SILVA, 2014).

As emulsões estão presentes em quase todas as fases, da produção à extração do petróleo. Na indústria petrolífera as emulsões têm participação em diversos estágios como perfuração, produção, transporte e processamento de óleos brutos. Emulsão é uma mistura de dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro sob a forma de partículas e mantém-se estabilizado pela ação de agentes emulsificantes (ARAÚJO, 2004).

Uma emulsão pode ser estável ou instável. A emulsão estável é não sofre alteração considerável no tamanho da gota da fase dispersa em determinado intervalo de tempo. Já a instável, por sua facilidade de separação, sofre uma separação dos líquidos inicialmente emulsionados mesmo que pequenas gotículas ainda estejam dispersas (NEDDEN, 2010).

Os produtos desemulsificantes são substâncias tensoativas utilizadas na indústria para desestabilizar emulsões. Eles que competem no contexto da interface óleo-água com os tensoativos naturais presentes nos petróleos. A função destes produtos é a de enfraquecer a película interfacial que reveste as gotas, facilitando-lhes, assim, a coalescência. Após o processo inicial irá ocorrer então a junção das gotas de maior peso e tamanho, então finalizando com a sedimentação das gotas de água separando as fases aquosa e oleosa, por segregação gravitacional (RAMALHO, 2009; ARAÚJO, 2004).

Assim como os desemulsificantes, os líquidos iônicos (LI's) também são utilizados para a desestabilização das emulsões. Estes, por sua vez, são definidos como sais orgânicos formados por um cátion orgânico relativamente volumoso e um ânion inorgânico ou orgânico. Diferentemente dos sais clássicos, os LI's são, em sua maioria, líquidos a temperatura ambiente e permanecem em fase líquida em um amplo intervalo de temperatura. Além disso, têm a característica importante de não apresentar pressão de vapor mensurável de forma que não promovem emissões poluentes. Outras propriedades que os tornam altamente atraentes como solventes incluem a não inflamabilidade, seu caráter condutor intrínseco, estabilidade química e térmica, podendo inclusive ser reciclável. Por essas características têm recebido especial atenção como solvente ecologicamente correto. Uma aplicação recente de interesse da indústria de petróleo mostra a atuação de um conjunto de LI's como desemulsificantes no processo de separação água-óleo. (ANDERSON e ARMSTRONG 2003; GUZMAN-LUCERO et al., 2010; LEMOS et al., 2010; MADURO et al., 2010; JOSHUA et al., 2011).

A desestabilização das emulsões pode ser realizada pela ação da separação gravitacional, centrifugação, uso de desemulsificantes e líquidos iônicos. A separação gravitacional consiste no processo de separação água/óleo, onde as gotas de água formam agregados, coalescem e sedimentam. A centrifugação é um processo que consiste na separação água/óleo através do campo centrífugo, que permite a acelerar o fenômeno de decantação por meio do movimento de rotação. Por sua vez, como já mencionado, os desemulsificantes apresentam propriedades interfaciais e são adsorvidas na interface água-óleo mudando suas propriedades físico-químicas e favorecendo, assim, a coalescência entre as gotas de água (FOUST, 1982; NEDDEN, 2010).

Neste contexto, este trabalho busca avaliar a estabilidade de emulsões água-óleo sintéticas utilizando desemulsificantes e líquido iônico, através de dois métodos de separação (separação gravitacional e centrifugação). Utilizou-se os desemulsificantes comerciais NALCO® e DISSOLVAN-942® e o líquido iônico C12MIM-NTF2.

Metodologia

Foram sintetizadas quatro emulsões com o mesmo teor de água (30% m/m). Para tal, inicialmente pesou-se a massa de óleo, em um frasco de plástico munido de tampa, e a água foi adicionada, de acordo com o teor desejado. O frasco foi tampado e realizou-se a etapa de incorporação da água ao óleo, com agitação manual durante 5 minutos.

Em seguida, o conteúdo do frasco foi transferido para um béquer de vidro para a etapa de cisalhamento ou homogeneização. Nesta etapa utilizou-se um dispersor T 25 digital Ultra-turrax, equipado com o elemento dispersor N25 N – 18 G, ambos fornecidos pela IKA, com velocidade que varia de 6.500 a 24.000 rpm. O tempo de cisalhamento utilizado nos experimentos foi de 1 minuto, a uma velocidade de 9500 rpm e à temperatura ambiente.

Após as 4 emulsões produzidas, foram transferidos 100 mL destas emulsões para 4 tubos de centrífuga graduado. Em cada emulsão foi adicionado separadamente 10 µL de desemulsificante NALCO®, 10 µL de desemulsificante DISSOLVAN-942® e 14 µL de líquido iônico C12MIM-NTF2. E uma das emulsões foi mantida em seu estado bruto. Após isso, foram mantidas em repouso durante 24 horas, a temperatura ambiente. Com o objetivo de identificar a presença de fenômenos de coalescência e sedimentação, em tempos pré-estabelecidos, monitorou-se a evolução da estabilidade da emulsão, aferindo-se o volume de separação.

Após este período elas foram centrifugadas (centrífuga Novatecnica, modelo NT 870) a 3000 rpm, à temperatura ambiente, durante 10 minutos. Então, depois de finalizado o processo experimental, observou-se a ação do desemulsificante e líquido iônico através da magnitude de separação promovida.

Resultados e Discussão

Após a síntese das emulsões, foi monitorada a evolução da estabilidade da emulsão, aferindo o volume de separação durante 24 horas. A figura 1 mostra a separação da emulsão estável.

**Figura 1:** Emulsão estável.

A Figura 1 mostra a emulsão sintetizada. Observa-se que a emulsão bruta não apresentou formação de água livre após um período de 24 horas. Verificou-se apenas a formação de uma fase compacta ao fundo do tubo de centrífuga, devido à sedimentação das gotas, sendo caracterizado por um aspecto de lama. Mesmo após a aplicação de centrifugação (3.000 rpm à temperatura ambiente), não se verificou formação de água livre para a emulsão preparada. Assim, notou-se a propensão do óleo estudado para a formação do que é comumente conhecido por *sludge*, acrescentando mais um desafio para a indústria da petroquímica.

Emulsão com adição do líquido iônico				
1 hora	2 horas	4 horas	21 horas	Centrifugação
				

Figura 2: Emulsão com adição do desemulsificante DISSOLVAN.

Emulsão com adição do desemulsificante NALCO		
5 horas	24 horas	Centrifugação
		

Figura 3: Emulsão com adição do desemulsificante DISSOLVAN.

Emulsão com adição do desemulsificante DISSOLVAN	
24 horas	Centrifugação
	

Figura 4: Emulsão com adição do desemulsificante DISSOLVAN.

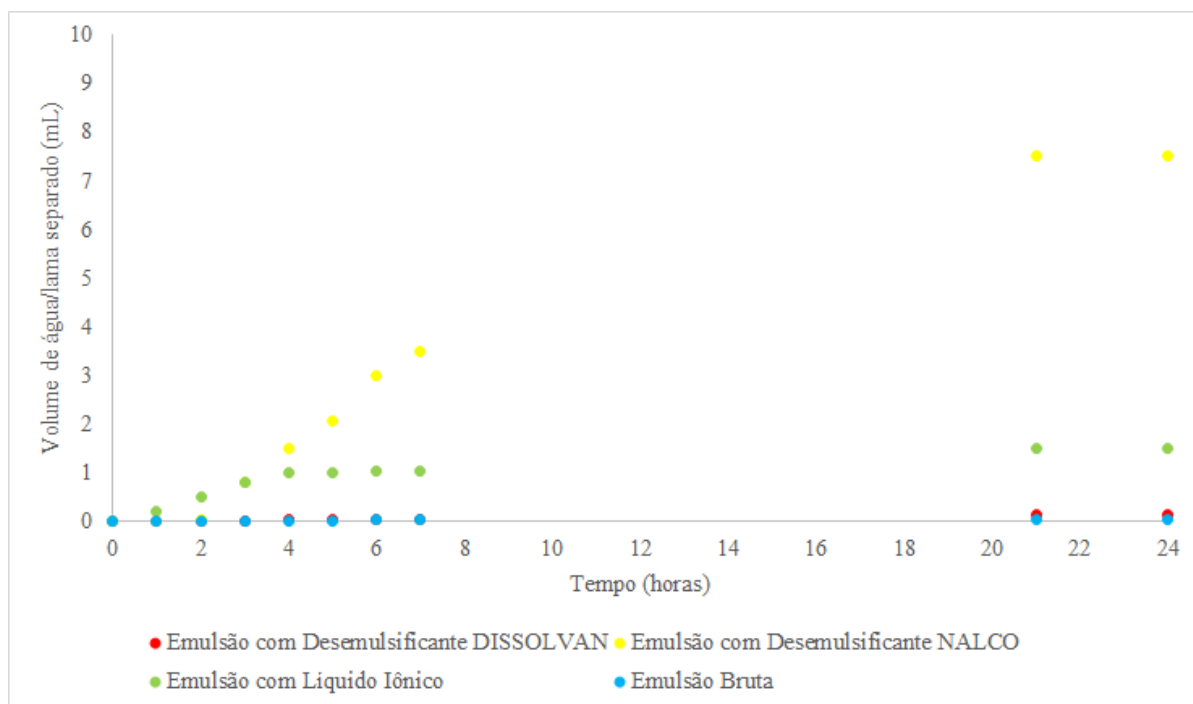


Figura 5: Teste de estabilidade utilizando desemulsificantes e líquidos iônicos.

Os resultados apresentados pelas figuras 2, 3 e 4 mostraram que com a adição dos desemulsificantes e do líquido iônico houve a formação de água livre para todas as emulsões preparadas. Uma vez que o objetivo da adição desses produtos na emulsão é de enfraquecer a película interfacial que reveste as gotas, facilitando-lhes, assim, a coalescência. E com a aplicação da centrifugação, foi possível observar o aumento da formação da água livre, uma vez que, a centrifugação serviu de força para auxiliar o processo de separação.

Na Figura 4, foi possível observar a eficiência dos desemulsificantes e do líquido iônico. A emulsão com o desemulsificante NALCO apresentou eficiência de separação de 66,7%. Em todas as demais emulsões foi observado uma separação menos eficiente: 3,33% para o DISSOLVAN e 26,67% para o C12MIM-NTF2. Portanto, a adição de desemulsificante comercial (NALCO) mostrou-se mais eficiente na quebra das emulsões estudadas que o proposto líquido iônico.

Conclusões

Neste trabalho, foi investigada a desestabilização de emulsões água-óleo utilizando um desemulsificante comercial e um líquido iônico através de dois métodos de separação (gravitacional e a centrífuga). Foi observado que o uso dos desemulsificantes comerciais e do líquido iônico facilitou a separação da emulsão água-óleo. O uso do desemulsificante comercial apresentou o melhor desempenho na desestabilização das emulsões, obtendo uma separação de quase 66,7% de eficiência. Apesar das vantagens dos líquidos iônicos, ele não apresentou uma eficiência tão boa. Por fim, conclui-se que a adição dos desemulsificantes e dos líquidos iônicos e o uso da centrífuga possibilitou a desestabilização das emulsões água-óleo, sendo o desemulsificante NALCO o mais eficiente para o processo analisado.

Agradecimentos

ITP, NUESC e PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

ANDERSON J.L. AND D.W. ARMSTRONG, “High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography” , Anal. Chem, v.75, p. 4851, 2003.

ARAÚJO, M. M. S. Estudo de Quebra de Emulsões de Petróleo Utilizando Microemulsões e Célula de Desidratação Eletrostática. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/ UFRN, Natal/RN, Brasil, 2004.

BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, O.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ration on Demulsifier Action. Energy & Fuels, 23, p. 1568-1574, 2009.

FERREIRA, B. M. S., RAMALHO, J. B. V. S., and LUCAS, E. F. Demulsification of Waterin-Crude Oil Emulsions by Microwave Radiation: Effect of Aging, Demulsifier Addition, and Selective Heating. Energy Fuels, 27 (2), p. 615–621, 2013.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das operações unitárias. Editora Guanabara Dois S.A., 2ª Edição, 1982.

GUZMÁN-LUCERO, PATRICIA FLORES, TANIA ROJO AND RAFAEL MARTÍNEZ-PALOU, Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect Energy Fuels, v. 24, p. 3610–3615, 2010.

JOSHUA E. F. WEAVER, DANIEL BREADNER, FANGUO DENG, BALA RAMJEE, PAUL J. RAGOGNA, AND ROYCE W. MURRAY. J. Electrochemistry of FerroceneFunctionalized Phosphonium Ionic Liquids. Phys. Chem. C,115, p. 19379–19385, 2011.

LEMOES, R. B. E. B. DA SILVA, A. SANTOS, R. C. L. GUIMARAES, B. S. FERREIRA, R.A.GUARNIERI, C.DARIVA, E.FRANCESCHI, A. F. SANTOS, M. FORTUNY. 64 Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. Energy & Fuels, 24, p. 4439–4444, 2010.

MADURO, RAQUEL M.; AZNAR, MARTÍN. Liquid-liquid equilibrium of ternary systems 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + aromatic + aliphatic hydrocarbons. Fluid Phase Equilibria, 296, p. 88-94, 2010.

NEDDEN, A.G. P. Z. Análise do processo de quebra de gotas de uma emulsão óleo-água no escoamento entre discos paralelos. Dissertação de Mestrado. PUC-RJ, Rio de Janeiro, RJ. 2010.

NEIVA, V.; SARLES, G. DE; DOLINSKY, B. Avaliação da eficiência da separação da água do óleo com produtos químicos de base polimérica. v. 8, n. Figura 1, p. 55–67, 2011.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

RAMALHO, J. B. V. S. Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação. 2009. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, E. B. Desemulsificação de Emulsões de Petróleo Pesado Utilizando Líquido Iônico e Irradiação Micro-Ondas. Tese de Doutorado, PEP/UNIT, Aracaju-SE, Brasil, 2014.