

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da influência de diferentes meios de carregamentos do polidimetilsiloxano para interface óleo/ar na ação como antiespumante de petróleo

AUTORES:

Izabel Cristina Vitorio Martins dos Santos¹, Rafael Farias Perez¹, Claudia Regina Elias Mansur^{1,2}, Osvaldo Karnitz Junior³

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Macromoléculas e Coloides na Indústria de Petróleo (LMCP)/ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA)/ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ); ²Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE/UFRJ). ³Centro de pesquisa e desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), Petrobras S.A., Rio de Janeiro, RJ, Brazil

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE DIFERENTES MEIOS DE CARREAMENTOS DO POLIDIMETILSILOXANO PARA INTERFACE ÓLEO/AR NA AÇÃO COMO ANTIESPUMANTE DE PETRÓLEO

Resumo

Óleos de silicone (PDMS) são largamente utilizados na indústria petrolífera nos separadores gravitacionais como agentes antiespumantes. Apesar de muito eficientes, causam problemas no refino do petróleo durante a etapa de hidrotratamento. Assim, viu-se a necessidade de reduzir o teor de silício das formulações utilizadas em campo. Neste trabalho foram estudados dois meios de carregamento para esses PDMS, solvente orgânico e emulsão O/A, com o intuito de avaliar a influência do carreador na sua dispersão no petróleo, mantendo sua eficiência como agente antiespumante. Para isso, foram realizados ensaios de espumação em petróleo 20°API dosado com essas formulações, além da reologia oscilatória em tensiômetro de gota pendente, visando estudar sua influência na força do filme formado na interface óleo/ar. Para as emulsões também foram analisadas o tamanho de gotas e sua relação com o comportamento antiespumante. Os resultados indicaram que é possível obter aumento no efeito antiespumante para um mesmo teor de PDMS quando dosado em emulsão aquosa ao invés de solução orgânica. A concentração de aditivo emulsificante presente na formulação foi determinante para essa melhora na atividade, refletindo no tamanho de gota da emulsão, que mostrou perfil compatível com a redução na formação de espuma no petróleo.

Palavras-chave: emulsão, silicone, petróleo, antiespumante.

Abstract

Silicone oil (PDMS) is widely used in the oil industry as antifoaming agent in gravity separators. Despite being very efficient, it causes problems in oil refining during the hydrotreatment process. Thus, it is necessary to reduce the silicon content of the formulations applied in the field. In order to evaluate the influence of the carrier on PDMS dispersion in petroleum, two carriers were studied, organic solvent and O/W emulsion. To verify the efficiency as an antifoaming agent, foaming tests were carried out in 20°API oil dosed with these formulations. Oscillatory rheology in a drop tensiometer was performed to study the influence of the antifoam formulation on the strength of the film formed at the oil/air interface. For the emulsions, the droplet size and its relationship with the defoaming behavior were also analyzed. The results indicated that it is possible to obtain an improvement on the antifoaming effect for the same PDMS content when dosed in aqueous emulsion instead of organic solution. The concentration of emulsifying additive present in the formulation was decisive for this improvement in activity, reflecting on the droplet size of the emulsion, which showed a profile compatible with the reduction in foaming.

Keywords: emulsion, silicone, petroleum, defoamer.

Introdução

Óleos de silicone (polidimetilsiloxano, ou PDMS) são utilizados como tensoativos antiespumantes de petróleo, na separação das fases petróleo, gás e água produzida. Apesar de necessária, sua aplicação causa danos aos catalisadores usados no refino, sendo interessante obter formulações mais eficientes, para reduzir o teor de silício na composição da formulação antiespumante [1,2]. Estudo recente do grupo demonstrou maior atividade antiespumante para PDMS de massas molares entre 8 e 35 Kg/mol para petróleo de densidade 20°API [*in press*], possibilitando redução na quantidade dosada.

As formulações comerciais de PDMS utilizadas em campo tem sido substituídas por emulsões aquosas por conta da redução do volume de solvente orgânico utilizado, reduzindo o custo de produção e adequando-se à prática de química sustentável. Outrossim, o solvente carreador do silicone pode influenciar na velocidade de dispersão no petróleo. Estudos de Pape (1983) [3] e Clarson (2010) [4] indicaram que quando mais solúvel, o silicone pode se concentrar na interface ar/óleo para estabilizar as bolhas no óleo, enquanto o silicone menos solúvel, encontrado em gotas dispersas, acelera a coalescência das bolhas ao se espalhar pela interface gás-óleo, enfraquecendo o filme interfacial. Assim, é interessante que o PDMS seja menos solúvel no petróleo.

Diante deste contexto, este trabalho visou estudar a influência do carreador de PDMS, constituído por solvente orgânico ou na forma de emulsões, na capacidade antiespumante das formulações a partir dos testes de espumação do petróleo, comparando sua atuação com resultados obtidos por meio de ensaios reológicos e determinação do tamanho de gotas das emulsões desenvolvidas.

Metodologia

O PDMS comercial, proveniente da Sigma-Aldrich, com massa molar de 8,7 Kg/mol, foi usado para produzir emulsões óleo em água (O/A) e solução em querosene. Os tensoativos comerciais utilizados para a produção destas emulsões foram: Tween 80 (HLB = 4,3) e Span 80 (HLB = 15), ambos provenientes da Sigma-Aldrich. O petróleo cru, doado pelo Centro de Pesquisa da Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil, foi caracterizado quando a sua densidade API como 20°API e teor de água < 0,1%.

- Preparação das formulações de PDMS

As emulsões O/A foram produzidas a partir da mistura dos componentes óleo (PDMS) / água / tensoativo visando avaliar a possibilidade de um meio carreador para o PDMS mais eficiente, barato e menos agressivo ao meio ambiente. Para esse estudo, foram produzidas emulsões com 15% m/m de PDMS empregando-se misturas dos tensoativos Tween 80 e Span 80, com valores de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) de 5, 7 e 12, a partir do ajuste da proporção destes materiais. As concentrações totais de tensoativos para cada HLB avaliado foi: 10% m/m (HLB 5) e 5%, 8% e 10% m/m (HLBs 7 e 12). As amostras foram nomeadas segundo a composição percentual de silicone (Si), Tween (T) e Span (S), com a água representada pelo valor necessário para completar 100% (SiXTYSZ).

Para o preparo das emulsões, primeiro a fase oleosa foi adicionada ao tensoativo e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 15 min. A seguir, a água foi adicionada e a mistura ficou em agitação por 24 h. Após esse tempo, a dispersão foi levada para o ultrassom de ponteira em uma

amplitude 30% por 10 min. Para o preparo da solução em solvente orgânico (querosene), utilizou-se 15% m/m de PDMS, com agitação magnética por 15 min.

- Caracterização das emulsões

As emulsões O/A foram caracterizadas quanto ao tamanho de gotículas dispersas após 24 h de sua preparação (T1), no equipamento Zetasizer Nano ZS, Malvern. As análises foram realizadas em triplicata.

- Teste de espumação do petróleo

Os ensaios de desempenho das formulações antiespumantes foram realizados segundo metodologia já desenvolvida pelo grupo de pesquisas [5], como descrito a seguir: 150mL de petróleo foram transferidos para uma célula de compressão juntamente com 20 ppm do aditivo testado. O sistema foi vedado e levado para a estufa de rolamento por 120 min a 45°C. Após esse tempo, a célula foi pressurizada com ar comprimido a 200 psi por 3 minutos e retornou à estufa por mais 60 min. Ao final, uma tubulação em espiral foi engatada na saída da válvula, que foi posicionada sobre uma proveta de 100mL e permitiu-se a descompressão, coletando o petróleo até que o volume de 80mL (V_i) fosse atingido. A quebra da espuma formada na proveta foi medida a cada 15 segundos até um volume constante ter sido obtido (V_f). O petróleo sem adição de aditivo também foi analisado. O percentual de espuma formada foi calculado segundo a equação:

$$\%_{\text{espuma}} = (V_i - V_f) / V_f \times 100.$$

Para avaliar a eficiência em função do percentual de espuma formada no petróleo puro, foi feito o cálculo do índice de combate à espuma (ICE), como descrito na equação abaixo.

$$ICE = (\Sigma \%_{\text{espuma}} A - \Sigma \%_{\text{espuma}} B) / \Sigma \%_{\text{espuma}} A$$

Onde “% espuma A” é a espuma produzida no petróleo puro e “% espuma B” é a espuma produzida pelo petróleo contendo o antiespumante a ser avaliado.

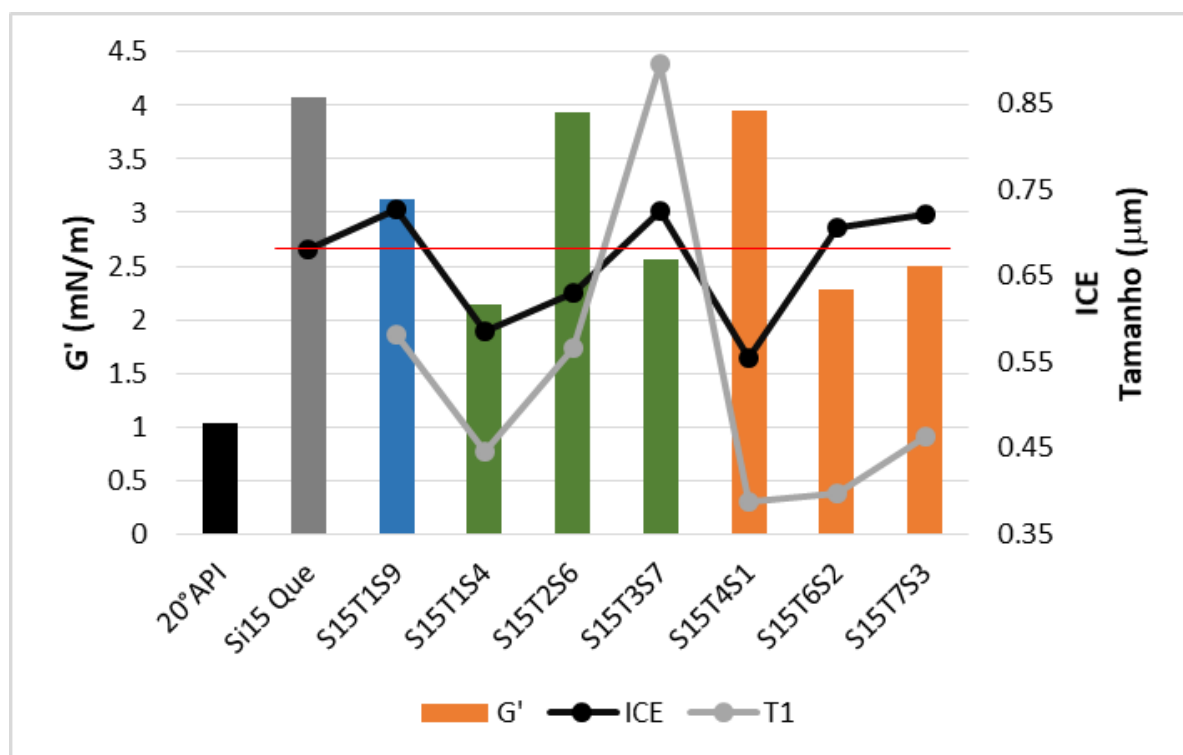
- Análise reológica oscilatória

As análises reológicas oscilatórias foram realizadas no tensiômetro de gota pendente, modelo PAT1M da Sinterface. As amostras foram previamente preparadas a partir da adição de 20ppm de aditivo no petróleo, agitadas por 1 h à temperatura ambiente e depois por 20 min a 45°C. Em seguida, elas foram levadas ao tensiômetro, também a 45°C, onde foi gerada uma gota de 14 μL em agulha capilar de 3 mm. A gota foi mantida em repouso por 2 h antes do início da análise. Os parâmetros de análise usados foram: 7% de deformação da gota com a variação de frequência de 0,03 a 0,2 Hz.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para a determinação do tamanho de gotas, índice de combate à espuma e módulo elástico, obtido por reologia oscilatória, estão apresentados na Figura 1.

Figura 1. Análises de módulo elástico (G'), índice de combate à espuma (ICE) e tamanho de gotas (T1). Petróleo 20°API sem e com aditivos: solução de PDMS em querosene e emulsões aquosas de PDMS.



*As legendas das formulações representam: **20°API**: amostra de petróleo sem formulação antiespumante; **Si15**: petróleo com 20 ppm de solução de PDMS (15%) em querosene; **SiXTYSZ**: petróleo com 20 ppm de emulsão aquosa de PDMS, descrita a composição percentual de silicone (Si), Tween 80 (T) e Span 80 (S).

Com a análise de tamanho de gotas das emulsões O/A (gráfico de linha cinza) observa-se que, para os diferentes HLBs testados da mistura de tensoativos, há um aumento de acordo com o aumento da concentração de tensoativos Tween (T) e Span (S). Para o HLB 12 (cor laranja), onde proporção de Tween 80 é maior, acredita-se que a micela formada em volta das gotas de PDMS tenha mais interação com a água, resultando na formação de gotas menores. Para o HLB 7 (cor verde), onde a proporção de Span 80 é maior, observa-se o aumento significativo do tamanho de gota em função da concentração de tensoativos.

A amostra de HLB 5 (cor azul, S15T1S9) apresenta tamanho de gotas equivalente ao da amostra de HLB 7 (S15T2S6), mostrando quantidades similares do tensoativo Tween 80. Assim, fica evidente a dependência da composição do tensoativo no tamanho de gota das formulações, principalmente do tensoativo Tween 80. A amostra Si15, correspondente à solução 15% PDMS em querosene, não possui formação de gotas.

Os valores de ICE (gráfico de linha preto) demonstraram a redução da formação de espuma comparada à amostra de petróleo sem formulação antiespumante (20°API). Quanto mais próximo a 1, melhor o desempenho da amostra. Observa-se que a solução de PDMS em querosene apresenta ICE =

0,68, e a linha vermelha traçada no gráfico da Figura 1 auxilia na comparação da eficiência das emulsões O/A com essa solução.

Ressalta-se que as emulsões são preparadas com a mesma amostra de PDMS, também na concentração de 15%. A partir disso, constatou-se que as emulsões S15T1S9 (HLB 5), S15T3S7 (HLB 7), S15T6S2 (HLB12) e S15T7S3 (HLB 12) obtiveram valores de ICE maiores, respectivamente de 0,73, 0,72, 0,71 e 0,72. Demonstra-se, portanto, que as amostras com 10% m/m da mistura de tensoativos na composição das formulações apresentaram melhor atividade antiespumante, independentemente do HLB. Entre amostras de mesmo HLB, observa-se uma relação direta entre o tamanho de gotas e o ICE.

Os valores de módulo elástico (G') obtidos para o petróleo com aditivo são maiores do que aqueles obtidos para a amostra sem aditivos (20°API), indicando enrijecimento do filme interfacial do petróleo, possivelmente pela migração do PDMS à superfície. O comportamento observado para a amostra Si15 Que, que apresenta maior valor de G' , pode ser interpretado pela maior migração do PDMS à interface. Contudo, não foi encontrada uma relação direta entre os valores de G' e a composição das emulsões.

Quando em contato com o petróleo, as gotas dispersas de PDMS nas emulsões O/A podem sofrer interferência pela insolubilidade no meio. Dependendo da concentração de tensoativos presente e de sua proporção, a solubilidade ou difusão no meio oleoso pode variar, levando a resultados de módulo elástico com efeitos diferentes. Novos estudos com a variação na concentração de PDMS em mesma concentração de tensoativos serão realizados, visando explicar este comportamento.

Conclusões

A utilização de emulsões aquosas de silicone como antiespumantes de petróleo demonstrou resultados mais eficientes do que aqueles obtidos com o mesmo PDMS disperso em solvente orgânico. Com isso, o teor de silício encontrado no petróleo extraído poderia ser menor, beneficiando os processos posteriores de processamento do petróleo.

A eficiência das emulsões, definida pelo Índice de Combate à Espuma (ICE), é proporcional ao aumento do tamanho de gotas dispersas de PDMS nas emulsões, dentro de um mesmo valor de HLB, ou na mesma proporção de tensoativos Tween/Span. Os valores de módulo elástico não apresentaram relação direta com os resultados de ICE ou tamanho de gotas. Acredita-se que a solubilidade das micelas diferentes em cada emulsão interfira na migração do PDMS à interface, dependendo da sua composição.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENPES / PETROBRAS e à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo suporte financeiro e doação do petróleo. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de

Nível Superior (CAPES) e Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

Referências Bibliográficas

- [1] Shaban, H. I. A study of foaming and carry-over problems in oil and gas separators. *Gas Sep. Purif.* 1995, 9, 81-86.
- [2] Blázquez, C.; Emond, E.; Schneider, S.; Dalmazzone, C.; Bergeron, V. Non-Aqueous and crude oil foams. *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles.* 2014, 69, 467-479.
- [3] Pape P. G. Silicones: Unique Chemicals for Petroleum Processing. *J. of Petr. Technol.* 1983, 1197-1204.
- [4] Clarson S. J. Advances in Silicones and Silicone-Modified Materials. ACS Symposium Series; American Chemical Society 2010;1:3-10.
- [5] Fraga, A. K.; Rezende, D. A.; Santos, R. F.; Mansur, C. R. E. Method to evaluate foaming in petroleum. *Braz. J. of Petr. Gas.* 2011, 5, 25-33.