

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESEMPENHO DE DESEMULSIFICANTE COMERCIAL NA QUEBRA DE EMULSÕES A/O PREPARADAS SOB CISALHAMENTO SEGUIDO DE PRESSÃO

AUTORES:

Gustavo de Gusmão Celestino^{1*}, Vinicius Carneiro Ferraz², Bernardo Caldas Lopes², Renato Gil Lopes Freitas², Marcela Rodrigues Ferreira² e Elizabete Fernandes Lucas^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/LADPOL

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas/LMCP

DESEMPENHO DE DESEMULSIFICANTE COMERCIAL NA QUEBRA DE EMULSÕES A/O PREPARADAS SOB CISALHAMENTO SEGUIDO DE PRESSÃO

Resumo

O processamento primário do petróleo envolve a separação de gás e remoção de água, sais e outras impurezas. O processo de separação água-óleo faz uso de tensoativos, denominados aditivos desemulsificantes. Para avaliação desses aditivos em laboratório, faz-se necessário o preparo de emulsões sintéticas em condições as mais semelhantes quanto possível àquelas de formação das emulsões durante a produção do petróleo. Entretanto, o procedimento convencional não inclui aplicação de pressão. Assim, neste trabalho, foi avaliada a influência da aplicação de pressão, durante o preparo da emulsão a/o contendo HPAM e desemulsificante, sobre sua estabilidade. Na ausência de HPAM, pode-se observar que o aumento da pressão até 500 psi causou aumento de estabilidade das emulsões, isto é, uma redução na eficiência do desemulsificante, e esse fenômeno pode ser justificado pela diminuição do tamanho das gotas após a aplicação da pressão. Na presença de HPAM, observou-se a presença de um ponto de máximo na estabilidade para as emulsões preparadas sob 260 psi.

Palavras-chave: emulsões, desemulsificação, pressão, garantia de escoamento.

Abstract

Primary petroleum processing involves gas separation and removal of water, salts, and other impurities. The water-oil separation process uses surfactants, called demulsifying additives. To evaluate these additives in the laboratory, it is necessary to prepare synthetic emulsions under conditions as similar as possible to those of emulsion formation during petroleum production. However, the conventional procedure does not include the application of pressure. Thus, in this study, the influence of the application of pressure during the preparation of the w/o emulsion containing HPAM and demulsifier on its stability was evaluated. In the absence of HPAM, it was observed that increasing the pressure to 500 psi caused an increase in the stability of the emulsions, i.e., a reduction in the efficiency of the demulsifier, and this phenomenon can be explained by the decrease in the size of the droplets after the application of pressure. In the presence of HPAM, the presence of a maximum point in stability was observed for the emulsions prepared under 260 psi.

Keywords: emulsion, demulsification, pressure, flow assurance.

Introdução

Na indústria do petróleo, um dos problemas de garantia de escoamento está associado à formação de emulsões de água em óleo (A/O). Essas emulsões são formadas a partir do contato da água produzida com o petróleo, por meio de cisalhamento, e estabilizadas pela presença de surfactantes naturais. A presença de água no óleo causa aumento de viscosidade e, conseqüentemente, aumenta os custos da produção, além de provocar corrosão dos sistemas de produção (Abdulredha et al., 2022; Zolfaghari et al., 2016). Dessa maneira, o processo de desemulsificação é necessário para a produção do óleo com ausência ou com um mínimo teor de água, e este pode ser conduzido por meio físico ou químico. Os

meios físicos são baseados em procedimentos que não envolvem injeção de químicos nas emulsões para a separação das fases. O processo de separação gravitacional, centrifugação e/ou tratamento térmico são exemplos de desemulsificação por técnicas físicas. No entanto, usualmente, essas técnicas são utilizadas em conjunto com a adição de produtos químicos, os desemulsificantes (Lu *et al.*, 2021; Zolfaghari *et al.*, 2016).

A estabilidade de emulsões na presença de desemulsificantes usualmente é estudada preparando-se emulsões sintéticas com o petróleo e água salina na composição semelhante à do campo em estudo, usando-se diferentes proporções A/O e temperaturas (ALVES, 2013). No entanto, durante a produção, as emulsões são formadas em ambiente de alta pressão. Por exemplo, ISMAIL *et al.* observaram que emulsões tiveram alta estabilidade após a aplicação da pressão, justificado pela diminuição do tamanho de gota (Ismail *et al.*, 2020; Kazemzadeh *et al.*, 2019).

Assim, esse trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade de emulsões A/O na proporção 50/50 % v/v, preparadas sob cisalhamento seguido de pressão, com e sem desemulsificante comercial. Também foi estudada a influência da presença de poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) na fase aquosa sobre a estabilidade de emulsões preparadas sob cisalhamento seguido de pressão.

Metodologia

O óleo foi caracterizado no que tange ao teor de água e à densidade (°API). O teor de água foi determinado pela titulação com reagente de Karl-Fischer, utilizando um titulador fabricado pela Metrohm modelo 870 KF Titrino Plus, e a densidade foi aferida por um densímetro fabricado pela Anton Paar modelo DMA 4500.

Para o preparo das emulsões, a fase aquosa consistiu em uma salmoura sintética com concentração de 90.000 ppm de mistura de sais. Para as análises na presença de HPAM, 300 ppm do polímero foram solubilizados na salmoura por 1,5 h a 80 °C.

As emulsões foram preparadas utilizando os seguintes passos:

1. O óleo e a água foram previamente aquecidos a 80 °C
2. As fases foram misturadas e, com o auxílio de um bastão de vidro, foram agitadas vigorosamente por 8 min
3. A emulsão foi agitada a 15.000 rpm por 6 min, utilizando um agitador Polytron fabricado pela Kinematica modelo PT-DA20/2R utilizando a haste EC-F193.

As emulsões preparadas sob pressão atmosférica foram vertidas para tubos cônicos e foram colocadas em repouso em um banho termostático a 100 °C por 50 min. Após isso, o desemulsificante foi adicionado (0, 350 ou 650 ppm) e o tubo foi agitado por 1 min. Ao fim, a análise de desemulsificação foi conduzida por 60 min, com aferição de volume de água separada de 5 em 5 min nos primeiros 30 min e de 10 em 10 min nos 30 min finais de análise.

Para as emulsões preparadas sob pressão, após a agitação no Polytron, as emulsões foram vertidas em células de pressão, que foram levadas para uma unidade de alta pressão e alta temperatura (*High Pressure High Temperature* – HPHT) fabricada pela OFITE, onde a temperatura foi estabilizada por 20 min e, em seguida, foram pressurizadas por 30 min, utilizando gás nitrogênio em duas pressões diferentes (260 ou 500 psi). Após isso, as emulsões foram vertidas para os tubos cônicos,

desemulsificante foi adicionado (0, 350 e 650 ppm) e o tubo foi agitado manualmente por 1 min. Ao fim, a análise de desemulsificação foi conduzida por 60 min, com aferição de volume de água.

Os tamanhos de gota de água nas emulsões foram acompanhados usando um medidor de tamanho de partículas fabricado pela Malven modelo Mastersizer 3000. As aferições foram realizadas em três momentos: durante o preparo das emulsões, após o repouso ou após a pressurização e após as análises. Para isso, uma alíquota de cada etapa foi dispersa em óleo mineral e, em seguida, a dispersão foi injetada no equipamento. Os resultados são expressos em valores de D10, D50 e D90, que significam os valores em percentual de tamanho de gota; por exemplo, D10 será o valor de tamanho de gota que corresponde que 10% das gotas dispersas estão abaixo do valor indicado.

Resultados e Discussão

O petróleo utilizado apresentou 1% de teor de água em sua composição. A quantidade de água presente no óleo é importante para que a quantidade de salmoura colocada para o preparo da emulsão seja ajustada de acordo com o percentual de água já presente no óleo. O grau API do óleo, a 15 °C, foi 13,25, indicando que o óleo utilizado é classificado como óleo asfáltico.

Inicialmente, as emulsões foram preparadas sob cisalhamento seguido de pressão a 14,7 (pressão atmosférica), 260 e 500 psi, na ausência de HPAM. A Figura 1 apresenta os resultados da estabilidade dessas emulsões, em percentual de água separada.

Na pressão atmosférica, não foi observada separação de água durante o processo de desemulsificação sem adição de produto químico, mas 48 e 62 % de água separada foram observados na presença de 350 e 650 ppm de desemulsificante, respectivamente. Nas análises preparadas sob pressão, pode-se observar que a estabilidade das emulsões aumenta com aumento da pressão de preparo. As análises de desemulsificação, para emulsões preparadas sob 260 psi, apresentaram valores percentuais de água separada de 0, 4,3 e 50 % para 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante. Para as emulsões preparadas a 500 psi, as análises de desemulsificação demonstraram que as emulsões ficaram ainda mais estáveis com percentuais de água separada de 0, 2,3 e 32%. Para avaliar as razões pelas quais as emulsões ficaram mais estáveis, foi necessário realizar um acompanhamento utilizando um analisador de tamanho de partículas. Foram realizadas análises em três etapas: (i) após preparo das emulsões, (ii) após os 50 min de repouso ou após a pressurização (para emulsões preparadas sob pressão) e (iii) após as análises de desemulsificação. As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam os dados de tamanho de partículas para as análises de estabilidade das emulsões preparadas sob 14,7, 260 e 500 psi, respectivamente.

Como esperado, nas emulsões preparadas sob as 3 pressões utilizadas, o tamanho de gota aumentou com o aumento da concentração do desemulsificante. Por exemplo, para as emulsões preparadas sob cisalhamento e que permaneceu em repouso sob pressão atmosférica (Tabela 1), os tamanhos de gota (D90) após os testes de desemulsificação aumentaram com o aumento da concentração de desemulsificante, sendo 204 µm na ausência de desemulsificante para 831 e 1240 µm para análises na presença de 350 e 650 ppm, respectivamente. Esse fenômeno também foi observado para as emulsões preparadas sob pressão. Para as emulsões preparadas sob cisalhamento seguido de 260 psi (Tabela 2), pode-se observar que o tamanho de gota foi 167,50 µm, na ausência de desemulsificante, e 276,50 e 1220 µm na presença de 350 e 650 ppm, respectivamente. A mesma tendência foi observada para as emulsões preparadas a 500 psi (Tabela 3), em que foram observados D90 de 142, 304,5 e 831 µm para 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante, respectivamente. Todos esses resultados corroboraram com os

valores de percentual de água separada discutidas anteriormente. O aumento da estabilidade dessas emulsões com o aumento da pressão pode ser justificado pelo efeito da diminuição do tamanho de gota gerado após a aplicação da pressão, observado nas análises após a pressurização, de 204,5 μm (pressão atmosférica após 50 min) para 115,5 μm (após a pressurização a 260 psi).

Figura 1. Percentual de água separada das emulsões A/O 50/50 preparadas sob pressão atmosférica, 260 e 500 psi, na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e sem HPAM.

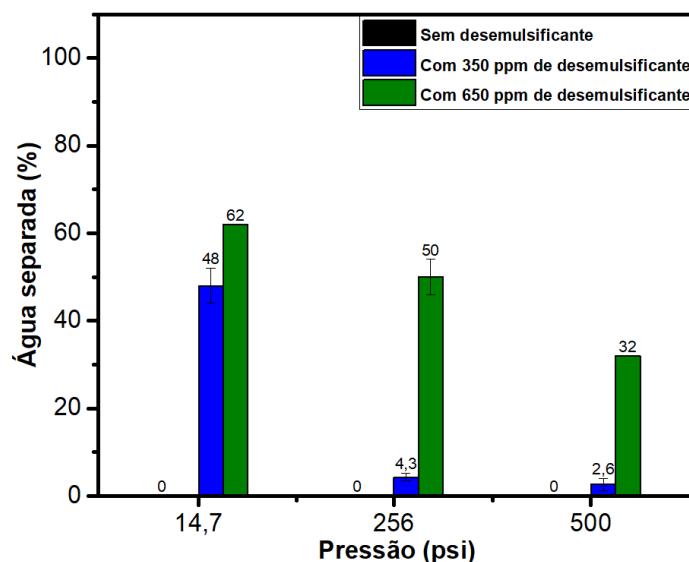


Tabela 1. Valores do tamanho de gota das emulsões A/O 50/50 preparadas sob pressão atmosférica na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e sem HPAM.

Medidas	D10	D50	D90	%AS
Após o preparo	18,55 $\pm$ 0,85	63,40 $\pm$ 1,70	195,50 $\pm$ 2,50	-
Após o repouso (50 min)	15,60 $\pm$ 0,10	59,45 $\pm$ 0,35	204,50 $\pm$ 3,50	0
Após a análise (60 min)				
Sem desemulsificante	13,25 $\pm$ 0,35	52,35 $\pm$ 0,45	184,00 $\pm$ 7,00	0
350 ppm de desemulsificante	20,63 $\pm$ 11,78	145,00 $\pm$ 2,00	990,50 $\pm$ 99,50	48,0 $\pm$ 4,0
650 ppm de desemulsificante	71,80 $\pm$ 4,30	779,50 $\pm$ 0,50	1240,00 $\pm$ 0,00	62,0 $\pm$ 0,0

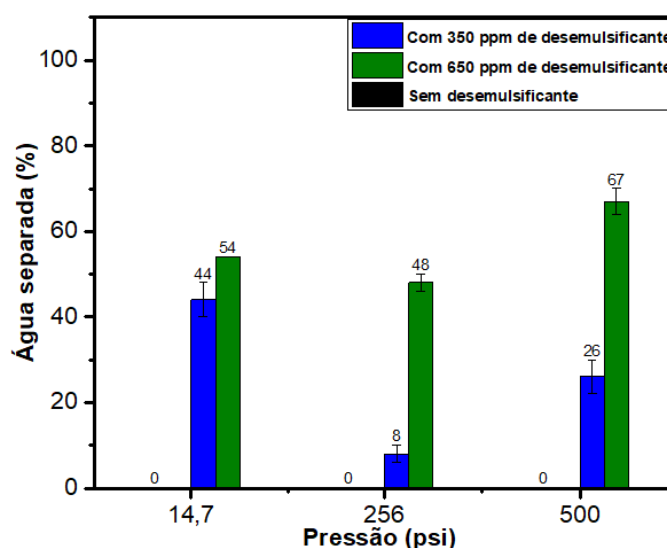
Tabela 2. Valores do tamanho de gota das emulsões A/O 50/50 preparadas sob 260 psi na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e sem HPAM.

Medidas	D10	D50	D90	%AS
Após o preparo	18,55 $\pm$ 0,85	63,40 $\pm$ 1,70	195,50 $\pm$ 2,50	-
Após a pressurização (50 min)	10,20 $\pm$ 0,00	34,50 $\pm$ 0,30	115,50 $\pm$ 3,50	0
Após a análise (60 min)				
Sem desemulsificante	15,55 $\pm$ 5,35	55,25 $\pm$ 17,65	167,50 $\pm$ 42,50	0
350 ppm de desemulsificante	24,40 $\pm$ 1,20	95,35 $\pm$ 15,65	276,50 $\pm$ 66,50	4,3 $\pm$ 0,9
650 ppm de desemulsificante	20,40 $\pm$ 6,00	166,00 $\pm$ 54,00	1220,00 $\pm$ 0,00	50,0 $\pm$ 4,0

Tabela 3. Valores do tamanho de gota das emulsões A/O 50/50 preparadas sob 500 psi na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e sem HPAM.

Medidas	D10	D50	D90	%AS
Após o preparo	18,55 ± 0,85	63,40 ± 1,70	195,50 ± 2,50	-
Após a pressurização (50 min)	9,87 ± 0,05	48,15 ± 3,15	136,50 ± 1,50	0
Após a análise (60 min)				
Sem desemulsificante	8,01 ± 1,90	45,15 ± 6,15	142,00 ± 4,00	0
350 ppm de desemulsificante	23,00 ± 8,50	117,00 ± 14,00	304,50 ± 20,50	2,6 ± 1,4
650 ppm de desemulsificante	16,95 ± 2,65	145,50 ± 1,50	831,00 ± 77,00	32,0 ± 0,0

Após as análises da estabilidade das emulsões preparadas sob pressão na ausência HPAM, novas emulsões foram preparadas para que fosse possível avaliar a influência deste polímero na estabilidade das emulsões. A Figura 2 apresenta os resultados dos percentuais de água separada com 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante, na presença de 300 ppm de HPAM, para emulsões preparadas sob cisalhamento seguido de aplicação de pressão: 14,7 (pressão atmosférica), 260 e 500 psi.

Figura 2. Percentual de água separada das emulsões A/O 50/50 preparadas sob pressão atmosférica, 260 e 500 psi, na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e na presença de 300 ppm de HPAM.

Após as análises de estabilidade de emulsão, não foram observadas separações de água nas análises preparadas na ausência de desemulsificante. Além disso, para emulsões preparadas na pressão atmosférica e sob 260 psi, os valores dos percentuais de água separada não foram diferentes em relação aos resultados obtidos na ausência de HPAM, com exceção para o percentual de água separada na emulsão preparada à pressão atmosférica com 650 ppm de desemulsificante, em que, na presença de HPAM, a emulsão foi mais estável em relação à análise na ausência de HPAM, sendo observado 54% e 62% de separação de água, respectivamente. Para este caso, possivelmente, a HPAM pode estar agindo na interface impedindo o processo de coalescência. Em contrapartida, as emulsões que foram preparadas a 500 psi apresentaram os percentuais de água separada de 0, 26 e 67% para 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante, respectivamente. Portanto, uma inversão de tendência foi observada pois, na ausência

de HPAM, as emulsões foram mais estáveis à medida que a pressão de preparo aumentava, porém, na presença de HPAM, a estabilidade aumentou quando a pressão de preparo foi de 260 psi e diminuiu quando as emulsões foram preparadas a 500 psi. As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os dados de tamanho de gota das emulsões preparadas na presença de HPAM.

Como esperado, os tamanhos de gota das emulsões preparadas com 300 ppm de HPAM foram estatisticamente iguais aos observados nas análises preparadas na ausência de HPAM, para pressões de preparo de 14,7 e 260 psi. Para as emulsões preparadas a 500 psi, os tamanhos de gota foram 250, 968 e 1430 μm , respectivamente, corroborando com os percentuais de água separada. Em relação as medidas na presença de HPAM e preparada a pressão atmosférica, o valor de D50 para emulsões preparada a 500 psi foi maior, justificando a menor estabilidade.

Tabela 4. Valores do tamanho de gota das emulsões 50/50 A/O preparadas sob pressão atmosférica na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e com 300 ppm de HPAM.

Medidas	D10	D50	D90	%AS
Após o preparo	18,37 $\pm$ 9,23	61,95 $\pm$ 1,70	184,00 $\pm$ 15,00	-
Após o repouso (50 min)	13,65 $\pm$ 1,45	62,25 $\pm$ 7,05	153,00 $\pm$ 13,00	0
Após a análise (60 min)				
Sem desemulsificante	14,15 $\pm$ 4,85	57,35 $\pm$ 2,15	156,50 $\pm$ 16,50	0
350 ppm de desemulsificante	9,67 $\pm$ 2,54	132,40 $\pm$ 57,60	1125,00 $\pm$ 55,00	44,0 $\pm$ 4,0
650 ppm de desemulsificante	7,44 $\pm$ 3,26	79,09 $\pm$ 37,91	1445,00 $\pm$ 205,00	54,0 $\pm$ 0,0

Tabela 5. Valores do tamanho de gota das emulsões 50/50 A/O preparadas sob 260 psi na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e com 300 ppm de HPAM.

Medidas	D10	D50	D90	%AS
Após o preparo	18,55 $\pm$ 0,85	63,40 $\pm$ 1,70	195,50 $\pm$ 2,50	-
Após a pressurização (50 min)	10,90 $\pm$ 0,55	52,60 $\pm$ 0,10	141,00 $\pm$ 30,00	0
Após a análise (60 min)				
Sem desemulsificante	15,57 $\pm$ 6,03	61,25 $\pm$ 8,75	196,50 $\pm$ 0,50	0
350 ppm de desemulsificante	5,20 $\pm$ 1,24	68,20 $\pm$ 19,50	423,00 $\pm$ 31,00	8,0 $\pm$ 2,0
650 ppm de desemulsificante	4,22 $\pm$ 0,65	98,35 $\pm$ 20,65	1130,00 $\pm$ 90,00	48,0 $\pm$ 2,0

Tabela 6. Valores do tamanho de gota das emulsões 50/50 A/O preparadas sob 500 psi na presença de 0, 350 e 650 ppm de desemulsificante e com 300 ppm de HPAM.

Medidas	D10	D50	D90	%AS
Após o preparo	18,55 $\pm$ 0,85	63,40 $\pm$ 1,70	195,50 $\pm$ 2,50	-
Após a pressurização (50 min)	20,40 $\pm$ 3,80	89,90 $\pm$ 8,20	222,50 $\pm$ 2,50	0
Após a análise (60 min)				
Sem desemulsificante	12,40 $\pm$ 5,47	83,00 $\pm$ 12,00	250,00 $\pm$ 23,00	0
350 ppm de desemulsificante	15,90 $\pm$ 6,38	107,50 $\pm$ 6,50	968,50 $\pm$ 51,50	26,0 $\pm$ 4,0
650 ppm de desemulsificante	11,20 $\pm$ 4,01	915,00 $\pm$ 41,00	1430,00 $\pm$ 80,00	67,0 $\pm$ 3,0

Possivelmente, a presença de HPAM pode ter reduzido a interação do surfactante natural com a fase aquosa. No entanto, essa inversão de tendência não pode ser justificada apenas pelo tamanho de gota.

Medidas de tensão interfacial serão realizadas sob pressão e, possivelmente, darão parâmetros necessários para justificar esse fenômeno.

Conclusões

As emulsões A/O são um grande problema de garantia de escoamento na indústria do petróleo. Usualmente, as influências de algumas variáveis como temperatura, pH, composição da salmoura e proporção A/O, são avaliadas no processo de desemulsificação. Um dos parâmetros que não costuma ser analisado é a influência da pressão na estabilidade das emulsões. Neste trabalho, pode-se observar que a estabilidade das emulsões aumentou com o aumento da pressão de preparo até 500 psi. Esse aumento na estabilidade pode ser justificado pela diminuição do tamanho de gota após a pressurização. Na presença de HPAM, observou-se que a tendência de aumento da estabilidade das emulsões com o aumento da pressão de preparo foi mantida para a pressão atmosférica de 260 psi. No entanto, observou-se uma inversão de tendência para emulsões preparadas em pressões acima de 260 psi, sugerindo que o polímero pode ter interações interfaciais que diminuem a estabilidade das emulsões.

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

ABDULREDHA, Murtada Mohammed *et al.* **Water-in-oil emulsion stability and demulsification via surface-active compounds: A review.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2022.

ALVES, VERÔNICA BOMFIM DE SOUZA. **DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÕES ÓLEO/ÁGUA À BASE DE TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS POLIMÉRICOS PARA APLICAÇÃO NO.** 2013. - Instituto de Macromoléculas professora Eloisa Mano - IMA, Rio de Janeiro, 2013.

ISMAIL, Ismail *et al.* Formation and stability of W/O emulsions in presence of asphaltene at reservoir thermodynamic conditions. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 299, 2020.

KAZEMZADEH, Yousef *et al.* Experimental investigation of stability of water in oil emulsions at reservoir conditions: Effect of ion type, ion concentration, and system pressure. **Fuel**, [s. l.], v. 243, p. 15–27, 2019.

LU, Hao *et al.* Combination of electric field and medium coalescence for enhanced demulsification of water-in-oil emulsion. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 241, 2021.

ZOLFAGHARI, Reza *et al.* **Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry.** [S. l.]: Elsevier B.V., 2016.