

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SISTEMA PARA MONITORAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

AUTORES:

Simonise Figueiredo Amarante Cunha^{1,*}, Ayslan Santos Pereira da Costa², Claudio Dariva², Gustavo Rodrigues Borges²

INSTITUIÇÃO:

¹ Coordenação do Curso Superior Bacharelado em Química Industrial, Instituto Federal de Alagoas (IFAL), ² Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC), Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP)

SISTEMA PARA MONITORAMENTO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTA E TEOR DE ÁGUA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO EMPREGANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Resumo

A descoberta de reservas de petróleo na região do pré-sal eleva a produção nacional requerendo profundo conhecimento das características físico-químicas dos fluidos produzidos e dos mecanismos que regem a estabilidade destes sistemas. A geração de emulsões, durante as etapas de produção, é uma problemática na indústria do petróleo. Diante do cenário de sistemas pressurizados, o uso de técnicas que permitam o monitoramento *inline* e *online* das propriedades de emulsões surge como um grande auxílio para os desafios tecnológicos gerados. A espectroscopia NIR é uma alternativa promissora para tal, devido à sua reprodutibilidade e sensibilidade. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um aparato experimental para realizar monitoramento online da distribuição de tamanho de gotas (DTG) e teor de água (TA) de emulsões oleosas em sistemas pressurizados (20 bar) e em altas temperaturas (até 120 °C), utilizando espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR). Um óleo do pré-sal foi selecionado e caracterizado, as emulsões foram sintetizadas com diferentes teores de água e determinou-se a DTG destas por microscopia ótica. Foram realizados testes de monitoramento utilizando a espectroscopia NIR e a unidade experimental. Nos testes de monitoramento de TA via espectrofotometria NIR verificou-se que o caminho ótico de 1mm e emulsões com teores de água abaixo de 5% resultam em espectros com bandas bem definidas e poucos ruídos, que acompanham as variações de temperatura. Nos testes utilizando a unidade experimental foi possível coletar espectros NIR, capturar micrografias para obtenção do DTG e determinar o teor de água das emulsões, simultaneamente, em diferentes posições da célula de alta pressão ao longo do tempo. Os ensaios utilizando a unidade experimental se mostraram promissores, mostrando a capacidade do sistema em monitorar o TA e a DTG.

Palavras-chave: emulsões, monitoramento, NIR, sistema pressurizado, alta temperatura.

Abstract

The discovery of oil reserves in the pre-salt region increases national production, requiring in-depth knowledge of the physical-chemical characteristics of the fluids produced and the mechanisms that govern the stability of these systems. The generation of emulsions during the production stages is a problem in the petroleum industry. Given the scenario of pressurized systems, the use of techniques that allow inline and online monitoring of emulsion properties appears as a great help to the technological challenges generated. NIR spectroscopy is a promising alternative for this, due to its reproducibility and sensitivity. The objective of this work was the development of an experimental apparatus to carry out online monitoring of the droplet size distribution (DTG) and water content (TA) of oily emulsions in pressurized systems (20 bar) and at high temperatures (up to 120 °C), using spectroscopy in the near infrared (NIR) region. A pre-salt oil was selected and characterized, emulsions were synthesized with different water contents and their DTG was determined by optical microscopy. Monitoring tests were carried out using NIR spectroscopy and the experimental unit. In TA monitoring tests via NIR spectrophotometry, it was found that the 1mm optical path and emulsions with water content below 5% result in spectra with well-defined bands and little noise, which follows temperature variations. In tests using the experimental unit, it was possible to collect NIR spectra, capture micrographs to obtain DTG

and determine the water content of the emulsions, simultaneously, in different positions of the high pressure cell over time. Tests using the experimental unit were promising, showing the system's ability to monitor TA and DTG.

Keywords: emulsions, monitoring, NIR, pressurized system, high temperature.

Introdução

Nas últimas décadas o amplo crescimento da produção de petróleo no Brasil se deve, principalmente, a descoberta de reservatórios localizados em campos submarinos em regiões de águas profundas e ultra profundas. Considerando a utilização da estratégia convencional de injeção de água como método de recuperação melhorada de petróleo nesses campos, bem como a presença de água de formação nos reservatórios, a formação de emulsões estáveis surge como problemática em relação a garantia de escoamento (Gómora-Figueroa *et al.*, 2019). A variação das propriedades dessas emulsões reduz a previsibilidade do comportamento destes sistemas, dificultando o dimensionamento de equipamentos e níveis de produção de petróleo, o que torna a exploração destes campos de elevados risco (Umar *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2020).

Para o monitoramento das propriedades das emulsões em campo torna-se necessário realizar amostragens em tubulações e tanques que normalmente estão pressurizados e com temperatura elevada. Este procedimento pode contribuir para alterações nas características das emulsões, principalmente, em relação à distribuição do tamanho de gotas (Borges *et al.*, 2015). Os cenários de amostragem/retiradas de alíquotas de emulsões desses sistemas trazem como resultados das análises parâmetros que não condizem com a realidade do sistema sob pressão e aquecimento. O monitoramento *online* e *inline* das propriedades de emulsões em correntes de tratamento primário do petróleo podem contornar os problemas de amostragem.

Nesse sentido, o uso da espectroscopia na região do infravermelho próximo apresenta-se como uma alternativa para sanar os problemas de amostragem da indústria do petróleo, sendo possível adquirir informações qualitativas e/ou quantitativas das interações das ondas eletromagnéticas com os constituintes de uma amostra (Beć; Grabska; Huck, 2020). A aplicabilidade do NIR é vasta e trata-se de um método analítico rápido, não destrutivo, não invasivo com alta profundidade de penetração e com rápida resposta nas condições de processo (Ma *et al.*, 2017; Pu *et al.*, 2020). Sondas NIR apresentam boa relação custo-benefício e podem ser facilmente instalados usando cabos de fibra óptica, o que torna seu uso adequado para condições severas de processo, pois estas sondas suportam altas pressões e altas temperaturas. Neste sentido, buscou-se desenvolver neste trabalho um aparato experimental para o monitoramento *online* da distribuição de tamanho de gotas (DTG) e teor de água (TA) de emulsões oleosas em sistemas pressurizados e em altas temperaturas, utilizando espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

Metodologia

Caracterização do Petróleo

O petróleo utilizado neste trabalho foi denominado como OPS e foi caracterizado seguindo as normas ASTM para densidade, água e sedimentos (BSW) e viscosidade.

Determinação da DTG através de microscopia ótica

As DTGs das emulsões foram determinadas utilizando a técnica de microscopia ótica utilizando um microscópio ótico invertido da Carl Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT.

Testes Utilizando a Espectroscopia NIR

Para captura dos espectros utilizou-se uma sonda de infravermelho próximo de transfectância e caminho ótico ajustável da Bruker, modelo Falcata. A sonda foi utilizada em um espectrofotômetro de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR), fabricado pela Bruker, modelo MPA. Os espectros foram coletados em toda região do comprimento de onda correspondente ao NIR (4000 a 12000 cm^{-1}) em um processo de 16 varreduras, sendo cada varredura, com resolução de 8 cm^{-1} . Para verificar a influência do teor de água sobre os espectros, emulsões com diferentes TA (2 e 5%) foram monitoradas, utilizando um caminho ótico de 1 mm. Para verificar a influência do caminho ótico na qualidade dos espectros obtidos, o teor de água da emulsão foi fixado em 2% e os testes foram realizados com os caminhos óticos de 1 e 2 mm.

Unidade Experimental Proposta para o Monitoramento da Estabilidade de Emulsões em Sistema Pressurizado a Alta Temperatura

A unidade experimental proposta (Figura 1) é composta por uma célula de emulsões, espectrofotômetro NIR acoplado a uma sonda de transfectância, uma câmara de fluxo para leitura da DTG e um microscópio ótico, recipiente de coleta de emulsões para determinação do TA através de titulador Karl Fischer.

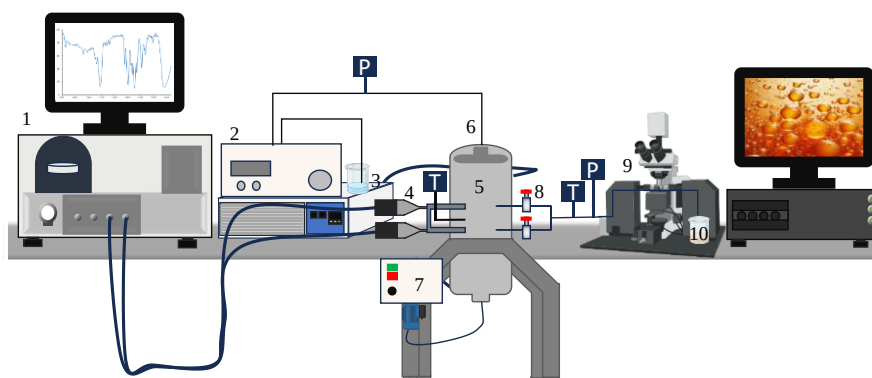


Figura 1: Esquema da unidade experimental empregada para o monitoramento da estabilidade de emulsões em sistema pressurizado a alta temperatura, etapa de aquecimento, pressurização e coleta de espectros (1 – espectrofotômetro NIR; 2 – bomba de deslocamento positivo; 3 – sistema de aquecimento; 4 – sondas NIR; 5 – célula de emulsão; 6 – pistão móvel para pressurização da célula de emulsão; 7 – sistema de agitação mecânica da célula de emulsão; 8 – pontos de coleta de emulsão).

Para os testes da unidade experimental, as emulsões foram preparadas e transferidas para a unidade, com agitação constante e sistema de aquecimento ligado. O sistema foi pressurizado, até a pressão de 20 bar, mantendo-se constante ao longo dos ensaios. Utilizou-se, na câmara de fluxo para determinação da DTG, um espaçador em alumínio com 0,0043 in de diâmetro. As coletas de espectros

(em triplicata) ocorreram com a temperatura e pressão constantes, simultaneamente à captura de imagens para determinação da DTG do sistema e à coleta de alíquotas de emulsão para análise do teor de água.

Resultados e Discussão

Caracterização do Petróleo

O óleo utilizado neste estudo foi denominado como OPS, e foi caracterizado com relação às principais propriedades físico-químicas. Os dados obtidos com as caracterizações foram °API de 25,62, densidade relativa de 0,8963 g.cm⁻³, viscosidade cinemática de 26,84 mm².s⁻¹ e BSW de 0,015 %. Sendo, dessa forma o petróleo OPS classificado como mediano, pois apresenta °API superior a 22 e inferior a 31.

Testes Utilizando a Espectroscopia NIR

Fixou-se o teor de água da emulsão em 2% e o teste foi realizado com o caminho ótico de 2 mm, acompanhando a evolução dos espectros com o aumento da temperatura, Figura 2.

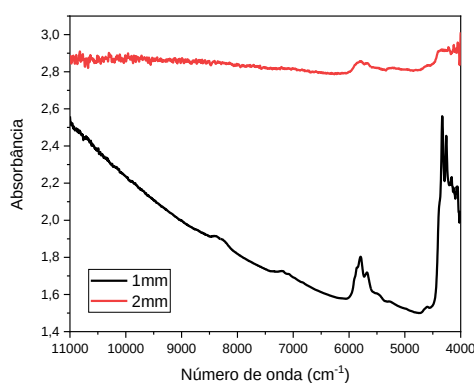


Figura 2: Comparativo entre os espectros obtidos com o caminho ótico de 1 mm (preto) e 2 mm (vermelho), pressão ambiente.

Observou-se que o menor caminho resulta em espectros com menos ruídos, os picos de absorção dos espectros se apresentam bem definidos e com informações úteis também mais evidentes. Deste modo, os testes na unidade experimental foram realizados com o caminho ótico de 1 mm.

O monitoramento da emulsão sintetizada com teor de água de 5 % e um caminho ótico de 1 mm em diferentes temperaturas, resultou em alta absorção da luz incidida sobre a amostra, entretanto, com espectros que respondem às variações de temperatura, Figura 3a. Já a emulsão com teor de água de 2% apresentou uma menor absorção da luz e presença de menos ruídos, também com espectros com bandas bem definidas, resultantes do aumento de temperatura, Figura 3b. Vale ressaltar que quanto maior a temperatura, menor a viscosidade do óleo e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da linha de base do espectro.

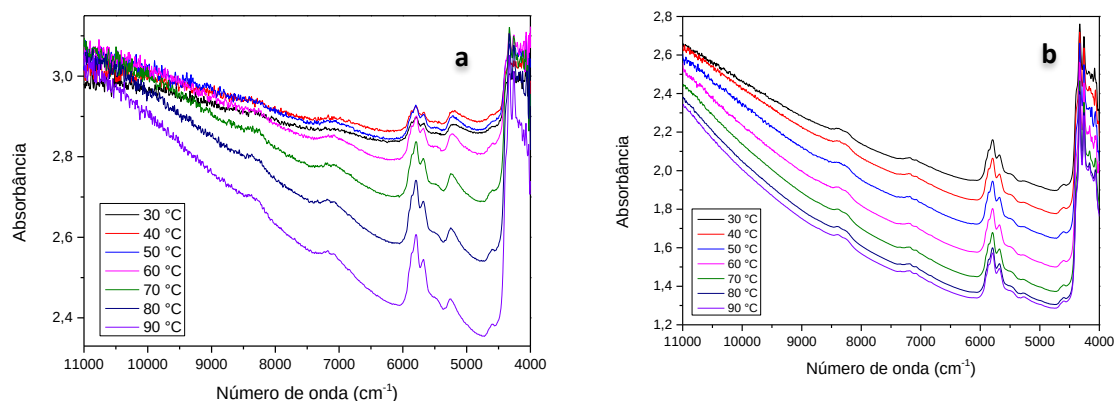


Figura 3: Espectros NIR para emulsão sintetizada com o óleo OPS (TA 5%) (a), espectros NIR para emulsão sintetizada com o óleo OPS (TA 2%) (b) (caminho ótico de 1,0 mm), pressão ambiente.

Monitoramento de Emulsões em Sistema Pressurizado a Alta Temperatura

Simultaneamente ocorreram os monitoramentos do TA, da DTG (Figura 4) e a captura de espectros.

O monitoramento do TA é observado na Figura 4a. Para o teor de água teórico do 2% ocorre uma rápida diminuição, logo após a pressurização e aquecimento do sistema, e, em seguida, os valores do TA permanecem praticamente constantes até o fim dos testes. Já para o teor de água teórico de 5% o decaimento do teor de água nos dois pontos de coleta foi mais gradual e é possível observar a cinética de movimentação da camada de água em direção ao fundo da célula.

Os resultados obtidos no monitoramento da DTG para o óleo OPS são expostos na Figura 4b. Para este monitoramento, com o passar do tempo de teste, as gotas sedimentaram ou coalesceram, a DTG nos tempos iniciais foi maior que nos tempos finais e, além disto, a DTG medida no topo da célula foi menor que a DTG do fundo, visto que, pela ação da gravidade, as gotas tendem a sedimentar.

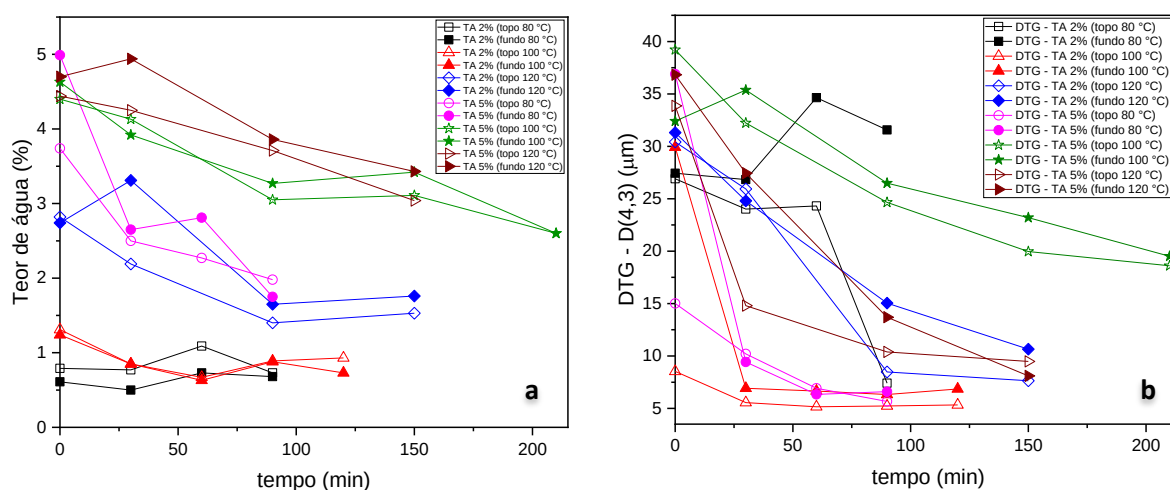


Figura 4: Monitoramento do TA ao longo do comprimento da célula de emulsões, pressão de 20 bar (a). Monitoramento da DTG ao longo do comprimento da célula de emulsões (b).

Segundo Lake (2006) e Goodarzi e Zendehboudi (2019), o aumento da temperatura leva a redução da viscosidade do óleo, que favorece a colisão das gotas emulsionadas e promove o aumento da frequência de colisão e coalescência, levando a separação mais intensa entre as fases. Desta forma, os resultados obtidos durante os testes, tendo em vista o comportamento da DTG, ao longo do corpo da célula de emulsões, evidenciam a capacidade da unidade experimental proposta em monitorar tal propriedade, sem afetar o sistema de pressurização e aquecimento.

O monitoramento da emulsão, utilizando os espectros NIR, com mesmo teor de água em diferentes temperaturas (Figura 6a) e o monitoramento de emulsões com teores de água diferentes e mesma temperatura (Figura 6b), mostraram-se condizentes com a literatura acerca do tema. De tal modo que, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade do óleo o que acarreta uma diminuição da linha de base do espectro. Já para o teor de água, verifica-se que teores de água menores resultam em espectros com menos ruídos, trazendo uma maior qualidade e, conseqüentemente, com uma maior resolução das bandas. O aumento no teor de água gera um aumento do número de gotas presentes no meio e estas podem interferir na passagem da luz aumentando a presença de ruídos e a absorção da luz (Bohren; Huffman, 2008; Oliveira Honse, *et al.*, 2018).

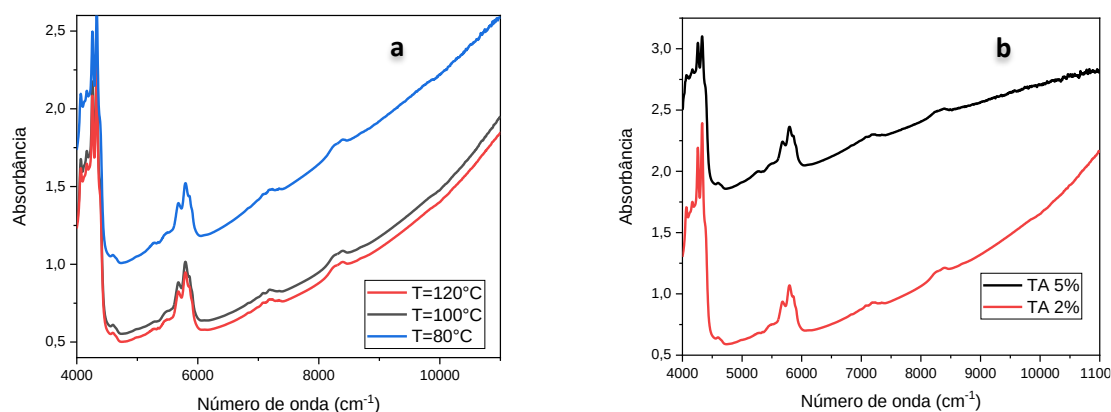


Figura 61: Monitoramento de emulsão com teor de água de 2% em diferentes temperaturas: 80 °C (azul), 100 °C (cinza) e 120 °C (vermelho) (a); Monitoramento de emulsão na temperatura de 80 °C e diferentes teores de água: 2 % (vermelho) e 5% (preto) (b).

Por fim, em soma com os resultados obtidos no monitoramento do teor de água e da DTG, fica novamente evidente, que a unidade experimental proposta exhibe resultados que atestam o cumprimento da finalidade para que esta foi desenvolvida, o monitoramento das propriedades de emulsões de petróleo, com diferentes teores de água, em sistemas pressurizados e a altas temperaturas.

Conclusões

O petróleo utilizado na preparação das emulsões foi classificado, de acordo com o grau API como um óleo mediano. O monitoramento das emulsões, sintetizadas com o óleo OPS, com um caminho ótico de 1 mm, e com baixos teores de água, resultou em um espectro com menos ruído com bandas bem definidas, acompanhando o aumento da temperatura. A unidade experimental proposta apresentou capacidade de monitoramento do teor de água, DTG e coleta de espectros, para todas as condições testadas, apresentando resultados de acordo com a literatura. Deste modo, é conclusivo que todos os resultados apresentados no presente estudo atendem os objetivos propostos. A unidade experimental apresentada sintetiza um sistema de monitoramento adequada para monitoramento de emulsões em

sistemas pressurizados e a alta temperatura, capaz de simular condições encontradas no tratamento primário do petróleo. O sistema pode ser utilizado de forma amostral, com auxílio da microscopia ótica e análises de TA com o titulador Karl Fisher, como também de maneira *on-line* e *in-situ* através da espectroscopia NIR, sonda de imersão e modelos quimiométricos.

Agradecimentos

Petrobras SA, Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP).

Referências Bibliográficas

BEĆ, K. B.; GRABSKA, J.; HUCK, C. W. Near-infrared spectroscopy in bio applications. Review **Molecules**, v. 25(12):2948, jun. 2020.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.

BORGES, G. R.; FARIAS, G. B.; BRAZ, T. M.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M. J.; FORTUNY, M.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline. **Fuel**, v. 147, p. 43–52, may. 2015.

GÓMORA-FIGUEROA, A. P.; CAMACHO-VELÁZQUEZ, R. G.; GUADARRAMA-CETINA, J.; GUERRERO-SARABIA, T. I. Oil emulsions in naturally fractured Porous Media. **Petroleum**, v. 5(3), sep. 2019.

GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 1, p. 281–309, jan. 2019.

LAKE, L. W. **Petroleum engineering handbook**. [s.l.] Society of Petroleum Engineers, 2006.

MA, H. LIANG; WANG, J. WEN; CHEN, Y. JUN; CHENG, J. LE; LAI, Z. TIAN. Rapid authentication of starch adulterations in ultrafine granular powder of Shanyao by near-infrared spectroscopy coupled with chemometric methods. **Food Chemistry**, v. 215, p. 108–115, jan. 2017.

OLIVEIRA HONSE, S. DE; KASHEFI, K.; CHARIN, R. M.; TAVARES, F. W.; PINTO, J. C.; NELE, M. Emulsion phase inversion of model and crude oil systems detected by near-infrared spectroscopy and principal component analysis. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 538, p. 565–573, 5 fev. 2018.

PU, Y. Y.; O'DONNELL, C.; TOBIN, J. T.; O'SHEA, N. Review of near-infrared spectroscopy as a process analytical technology for real-time product monitoring in dairy processing. **International Dairy Journal**, v. 103, 104623, apr. 2020.

UMAR, A. A.; SAAID, I. B. M.; SULAIMON, A. A.; PILUS, R. B. M. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.165, p. 673-690, jun. 2018.

WANG, S.; LIU, S.; YUAN, Y.; ZHANG, J.; WANG, J.; KONG, D. Simultaneous detection of different properties of diesel fuel by near infrared spectroscopy and chemometrics. **Infrared Physics and Technology**, v. 104, 1 jan. 2020.