

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESEMULSIFICANTES NA PRESENÇA DE QUÍMICOS DE PRODUÇÃO

AUTORES:

Marcela Rodrigues Ferreira, José Victor Lopes da Silva, Paulo Cristiano Silva da Rocha, Rita de Cassia Pessanha Nunes, Elizabete Fernandes Lucas

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA/LMCP, Rio de Janeiro, Brasil
Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PEMM/LADPOL, Rio de Janeiro, Brasil

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESEMULSIFICANTES NA PRESENÇA DE QUÍMICOS DE PRODUÇÃO

Resumo

Durante a produção de petróleo emulsões água em óleo (a/o) estáveis são formadas devido ao cisalhamento e a presença de tensoativos naturais do petróleo. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), utilizada na recuperação avançada de petróleo (EOR), pode também aumentar a estabilidade dessas emulsões. De modo a desestabilizar essas emulsões e obter um produto de melhor qualidade, desemulsificantes são utilizados, porém sua eficiência pode ser afetada na presença dos polímeros de EOR e de químicos de produção. Deste modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de três desemulsificantes (denominados A, B e C) na presença de HPAM, de poliacrilamida sulfonada (PAS), de um inibidor de corrosão (IC) e outro de incrustação (II). Para isso, foram preparadas emulsões a/o 50/50 utilizando um óleo asfáltico e uma salmoura sintética. As fases foram aquecidas separadamente em estufa por 30 min a 80 °C e depois misturadas com auxílio de bastão de vidro, seguido da agitação em Polytron a 15.000 rpm por 6 min, com aquecimento externo. Ao final, do preparo as amostras foram colocadas em tubos cônicos e levadas para um banho termostático onde permaneceram por 20 min até alcançar a temperatura do teste. O teste de estabilidade de emulsões foi realizado por *bottle test* com duração de 60 min. Os demulsificantes e os IC e II foram utilizados em alta e baixa concentração individualmente e em conjunto, na presença ou não de HPAM e de PAS. Quando os desemulsificantes foram avaliados individualmente observou-se um aumento de percentual de água separada com o aumento da concentração, sendo o desemulsificante B o que apresentou maior eficiência em alta ($78,0 \pm 2,0\%$) e baixa ($24,0 \pm 0,0\%$) concentrações, sem a presença de HPAM e de PAS. Essa eficiência foi reduzida para $72,0 \pm 2,0\%$ e $59,0 \pm 1,0\%$ na alta concentração do desemulsificante B na presença de PAS e HPAM, respectivamente. Quando os IC e II foram adicionados individualmente, não apresentaram separação de fases, porém quando todos os químicos foram adicionados em conjunto em baixa concentração a eficiência sem e com HPAM e PAS foi maior, mas em alta concentração não foi observado um efeito sinérgico, apresentando maior percentual de separação com $77,0 \pm 3,0\%$ sem HPAM e PAS, resultado bastante similar ao desemulsificante B individualmente. A presença de PAS e de HPAM, assim como para os químicos individualmente, reduziram a eficiência dos desemulsificantes apresentando valores de $68,0 \pm 2,0\%$ e $59,0 \pm 1,0\%$, respectivamente.

Palavras-chave: emulsões (a/o), desemulsificação, químicos de produção, petróleo pesado.

Abstract

During the production of petroleum, stable water-in-oil (w/o) emulsions form due to shear forces and the presence of natural petroleum surfactants. Partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), used in enhanced oil recovery (EOR), can enhance the stability of these emulsions. In order to destabilize these emulsions and achieve a higher quality product, demulsifiers are employed; however, their efficiency may be affected by the presence of EOR polymers and production chemicals. Therefore, the objective of this study was to evaluate the efficiency of three demulsifiers (referred to as A, B, and C) in the presence of HPAM, sulfonated polyacrylamide (PAS), a corrosion inhibitor (IC), and a scale inhibitor (II). To this end, w/o emulsions were prepared at a 50/50 ratio using asphaltic oil and synthetic brine.

The phases were heated separately in an oven at 80°C for 30 minutes, then mixed using a glass rod, followed by agitation at 15,000 rpm for 6 minutes using a Polytron homogenizer with external heating. Subsequently, the samples were transferred to conical tubes and placed in a thermostatic bath for 20 minutes to reach the test temperature. The emulsion stability test was conducted using a 60-min bottle test. Demulsifiers, IC, and II were tested individually and in combination at high and low concentrations, in the presence or absence of HPAM and PAS. When demulsifiers were evaluated individually, an increase in water separation percentage was observed with increasing concentration, with demulsifier B exhibiting the highest efficiency at high ($78.0 \pm 2.0\%$) and low ($24.0 \pm 0.0\%$) concentrations, without HPAM and PAS present. However, this efficiency decreased to $72.0 \pm 2.0\%$ and $59.0 \pm 1.0\%$ at high concentration of demulsifier B in the presence of PAS and HPAM, respectively. When IC and II were added individually, no phase separation was observed; however, when all chemicals were added together at low concentration, the efficiency without and with HPAM and PAS was higher. Conversely, at high concentration, no synergistic effect was observed, resulting in higher separation percentage ($77.0 \pm 3.0\%$) without HPAM and PAS, a result similar to demulsifier B used individually. The presence of PAS and HPAM, as well as individual chemicals, reduced the efficiency of demulsifiers, resulting in values of $68.0 \pm 2.0\%$ and $59.0 \pm 1.0\%$, respectively.

Keywords: (w/o) emulsions, bottle test, production chemicals, heavy oil.

Introdução

O petróleo é formado pela decomposição da matéria orgânica ao longo de milhares de anos. Apresenta-se como uma mistura complexa constituída majoritariamente de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, além de pequenas quantidades de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e outros elementos metálicos. Óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características distintas, porém produzem análises elementares semelhantes com aproximadamente 14% de parafinas normais, 16% de parafinas ramificadas, 30% de parafinas cíclicas, 30% de hidrocarbonetos aromáticos e 10% de resinas e asfaltenos, sendo essas últimas surfactantes naturais do petróleo (THOMAS et al., 2001). A presença dos surfactantes naturais do petróleo aliado à turbulência e cisalhamento que ocorre durante o processo de produção pode formar emulsões estáveis, sendo estas indesejáveis devido aos problemas operacionais e financeiros que acarretam (UMAR et al., 2018) (FERRAZ et al., 2022). Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis que tendem a se separar ao longo do tempo visando minimizar a área interfacial entre a fase oleosa e aquosa (REIS et al., 2022) (SJOBLÖM, 2003) (KAMKAR et al., 2020). De um modo geral, a emulsão é uma dispersão de um líquido em outro, onde estes líquidos possuem um certo grau de imiscibilidade entre si. Dependendo das propriedades da fase contínua, as emulsões podem ser classificadas como emulsões água em óleo (a/o) ou óleo em água (o/a). As emulsões a/o são caracterizadas pela presença de água dispersa na fase contínua de óleo, mantendo-se estáveis devido a presença de surfactantes ou emulsificantes. Esses agentes reduzem a tensão interfacial entre as fases, prevenindo a coalescência das gotículas de água (FERREIRA et al., 2024). Além dos componentes naturais do petróleo, estudos indicam que aditivos utilizados na indústria petrolífera, como os polímeros para recuperação avançada (EOR), podem ter um impacto significativo nas emulsões formadas durante o processo de exploração (SHEN, 2003). Conforme observado por Lin e colaboradores (2008) e Deng e colaboradores (2002), durante a injeção de polímeros, como a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM), alguns problemas podem surgir, como a dificuldade na separação da água do óleo bruto, devido ao fato de que o polímero utilizado na injeção pode aumentar a estabilidade das emulsões. Por outro lado, a desestabilização dessas emulsões é desejada em certos

contextos industriais. Assim, apesar da separação das fases ocorrer naturalmente devido às diferentes características termodinâmicas de cada fase, é crucial o uso de agentes desemulsificantes para garantir uma separação rápida e eficiente, visando obter um produto de maior qualidade. Mediante a isso, existem métodos variados de quebra das emulsões, com ênfase para as metodologias químicas, nas quais são adicionados desemulsificantes que atuam na interface água/óleo dessas emulsões (ZOLFAGHARI et al., 2016) (NUNES et al., 2022) (NUNES et al., 2023). Além disso, problemas durante a produção de petróleo e gás, como a corrosão e a formação de incrustações nas linhas de fluxo, também são frequentes (KELLAND et al., 2014). Para enfrentar esses problemas são utilizados químicos de produção, como os inibidores de incrustação e de corrosão, com o objetivo de melhorar a eficiência das operações de exploração e produção de petróleo. No entanto, cada um desses desafios requer uma abordagem química específica, e o desempenho de cada produto químico pode ser afetado pela interação com outros químicos utilizados (KELLAND et al., 2021).

Nesse contexto, de modo a desestabilizar as emulsões a/o e obter um produto de melhor qualidade, desemulsificantes são utilizados, porém sua eficiência pode ser afetada na presença dos polímeros de EOR e de químicos de produção. Deste modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de três desemulsificantes comerciais (denominados A, B e C) na presença de HPAM, de poliacrilamida sulfonada (PAS) e de dois inibidores comerciais, sendo um de corrosão e outro de incrustação.

Metodologia

Preparo da salmoura

Em uma placa de agitação a temperatura ambiente, foram solubilizados os sais em água deionizada, utilizando as seguintes concentrações: 80,8 g/L de cloreto de sódio, 8,73 g/L de cloreto de cálcio dihidratado, 4,34 g/L de cloreto de magnésio hexahidratado, 0,81 g/L de cloreto de potássio, 0,72 g/L de cloreto de estrôncio hexahidratado, 0,20 g/L de bicarbonato de sódio, 0,035 g/L de cloreto de bário dihidratado e 0,025 g/L de dióxido de silício. Após a dissolução completa destes sais, foram adicionados 290 µL/L de ácido acético. Por fim, o pH da solução salina foi neutralizada com auxílio de soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico até o pH 7, utilizando um pHmetro.

Solubilização da HPAM e PAS

Para as análises envolvendo poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) e poliacrilamida sulfonada (PAS), os polímeros foram previamente solubilizados na salmoura sintética na concentração de 300 ppm, utilizando agitação magnética a 80°C por 90 min.

Preparo de emulsão

Nos ensaios preliminares, para determinar a melhor proporção a/o para estudo da eficiência dos químicos individualmente e em conjunto, foram testadas três proporções água em óleo (a/o): 40/60, 50/50 e 60/40 (v/v). Para o preparo de emulsão, foi utilizado um petróleo pesado com °API 13,25 e salmoura sintética, com e sem adição de HPAM ou PAS. A fase oleosa (petróleo bruto) e a fase aquosa (salmoura sintética) foram medidas e colocadas separadamente em uma estufa a 80 °C por 30 min. Após esse tempo, a água salina foi vertida vagarosamente no óleo, com agitação manual com auxílio de um bastão de vidro, por 8 min. Em seguida, a amostra foi agitada no Polytron por 6 min, a 15.000 rpm e aquecimento externo de 60 °C.

Avaliação de estabilidade de emulsões (*Bottle Test*)

Ao final do preparo as amostras foram colocadas em tubos cônicos e levadas para um banho termostático onde permaneceram por 20 min até alcançar 00 °C. Para as amostras aditivadas, ao final dos 20 min, o químico foi adicionado com auxílio de uma micropipeta e agitado manualmente por 1 min, e retornaram para o banho para iniciar o teste de estabilidade. O *bottle test* tem duração de 60 min onde leituras de separação de água são feitas em intervalos de 5 min até os primeiros 30 min e depois nos intervalos de 10 min nos 30 min restantes. Para os testes de desemulsificação foram utilizados 3 desemulsificantes comerciais, denominados A, B e C, e 2 químicos de produção, sendo 1 inibidor de corrosão (IC) e 1 inibidor de incrustação (II). Os testes foram conduzidos em baixas e altas concentrações. Para baixa concentrações dos químicos foram utilizados 50 ppm, 50 ppm e 65 ppm para os demulsificantes A, B e C, respectivamente. IC e II foram utilizados nas concentrações de 80 e 40 ppm, respectivamente. Para as altas concentrações dos químicos foram utilizados 650 ppm, 650 ppm e 845 ppm para os demulsificantes A, B e C, respectivamente. IC e II foram utilizados nas concentrações de 1040 e 520 ppm, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em duplicatas.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foram testadas emulsões nas proporções água/óleo (a/o) de 40/60, 50/50 e 60/40 (v/v) sem adição de desemulsificantes. Os testes demonstraram alta estabilidade, uma vez que não foi observada separação de fases em nenhuma das três proporções mencionadas. Em seguida, o ensaio de estabilidade foi realizado com a adição do desemulsificante A a 350 ppm. A emulsão 40/60 demonstrou alta estabilidade exibindo apenas $7,5 \pm 0,0\%$ de separação de água. Por outro lado, a emulsão 60/40 apresentou alta instabilidade, com $70,0 \pm 2,0\%$ de separação de água, devido ao maior teor de água nessa composição. A proporção intermediária, 50/50, apresentou um percentual de água separada de $45,0 \pm 3,0\%$, sendo, portanto, a proporção escolhida para avaliar a influência dos químicos de produção, da HPAM e da PAS na eficiência dos desemulsificantes.

Primeiramente as análises foram realizadas para os desemulsificantes, o IC e o II individualmente em baixa concentração, na ausência e na presença de HPAM e PAS (Gráfico 1). Os desemulsificantes A, B e C apresentaram percentuais de água separada de $8,5 \pm 0,5\%$, $24,0 \pm 0,0\%$ e $7,5 \pm 2,0\%$, respectivamente, na ausência de PAS e HPAM. Quando testados com polímero, uma redução significativa na eficiência do desemulsificante foi observada na presença de HPAM, apresentando percentual de água separada de $3,0 \pm 1,0\%$, $14,0 \pm 2,0\%$ e $4,5 \pm 1,5\%$, para os desemulsificantes A, B e C, respectivamente. Os testes realizados para os IC e II revelaram, como esperado, que não houve separação de fases, tanto na ausência quanto na presença de HPAM e PAS.

Posteriormente, os testes foram realizados para os desemulsificantes individualmente em altas concentrações, na ausência e presença de PAS e HPAM (Gráfico 2). Quando comparados os Gráficos 1 e 2, os resultados mostram, como esperado, um aumento do percentual de água separada com o aumento da concentração dos desemulsificantes. Sendo o desemulsificante B o que apresentou maior eficiência em alta e baixa concentração, sem e com a presença de HPAM e PAS. O percentual de água separada foi de $55,0 \pm 3,0\%$, $78,0 \pm 2,0\%$ e $58,0 \pm 2,0\%$ para os desemulsificantes A, B e C, respectivamente sem PAS e HPAM. Quando testados na presença de PAS os desemulsificantes A, B e C mostraram uma ligeira redução no percentual de água separada com valores de $47,0 \pm 3,0\%$, $72,0 \pm 2,0\%$ e $52,0 \pm 1,0\%$,

respectivamente. Na presença de HPAM, assim como para a baixa concentração, os desemulsificantes tiveram sua eficiência significativamente reduzida com percentuais de água separada de $39,0 \pm 3,0\%$, $59,0 \pm 1,0\%$ e $45 \pm 1,0\%$, para os desemulsificantes A, B e C, respectivamente. Confirmando a maior influência da HPAM sobre a eficiência dos desemulsificantes, quando comparada a PAS.

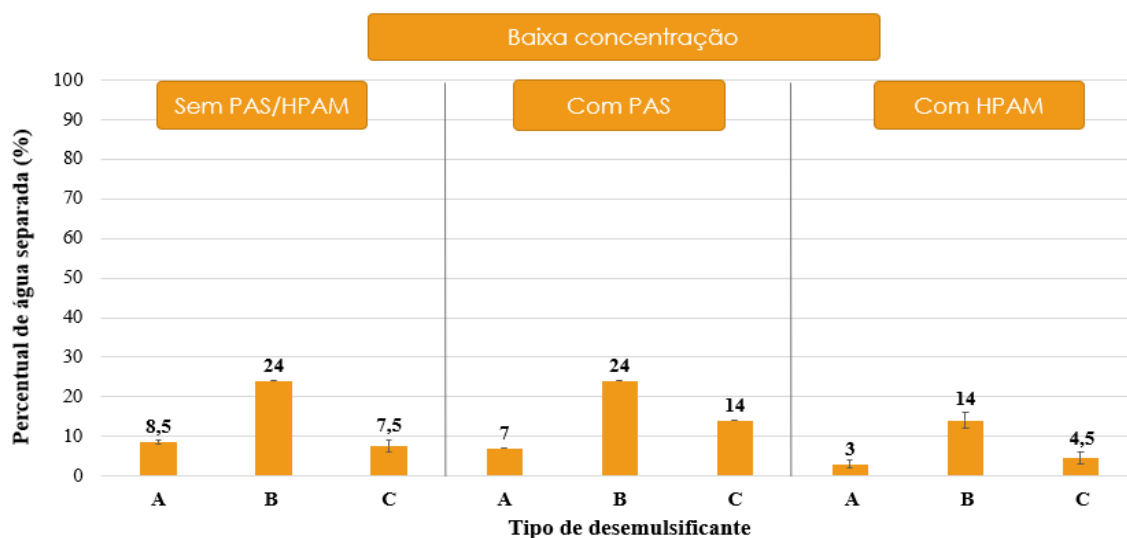


Gráfico 1. Percentual de água separada em baixa concentração dos desemulsificantes

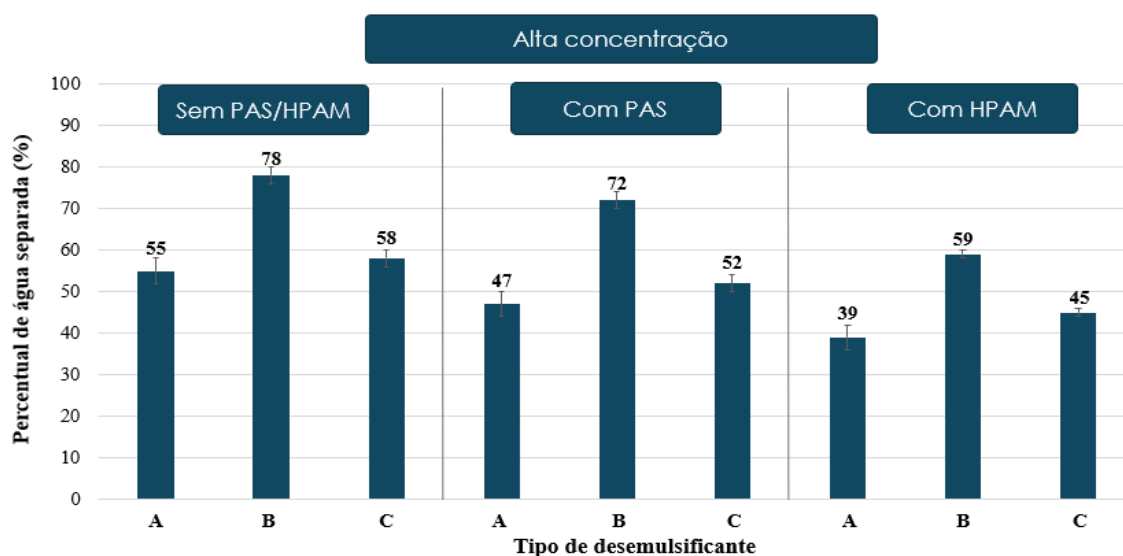


Gráfico 2. Percentual de água separada em alta concentração dos desemulsificantes

Por último, os testes foram realizados para os químicos em conjunto utilizando baixa e alta concentração. Quando os IC e II foram adicionados individualmente, não apresentaram separação de fases, porém quando todos os químicos foram adicionados em conjunto em baixa concentração, um efeito sinérgico foi observado e a eficiência sem e com PAS e HPAM foi maior, apresentando valores de $49,0 \pm 3,0\%$, $55,0 \pm 1,0\%$ e $32,0 \pm 2,0\%$, respectivamente, em comparação aos desemulsificantes adicionados individualmente em baixa concentração (Gráfico 1).

Já em alta concentração não foi observado um efeito sinérgico, apresentando maior percentual de separação com $77,0 \pm 3,0\%$ sem HPAM e PAS (Gráfico 3), resultado bastante similar ao desemulsificante B individualmente em alta concentração $78,0 \pm 2,0\%$ (Gráfico 2). A presença de PAS e de HPAM, assim como para os químicos individualmente, reduziram a eficiência dos desemulsificantes apresentando valores de $68,0 \pm 2,0\%$ e $59,0 \pm 1,0\%$, respectivamente.

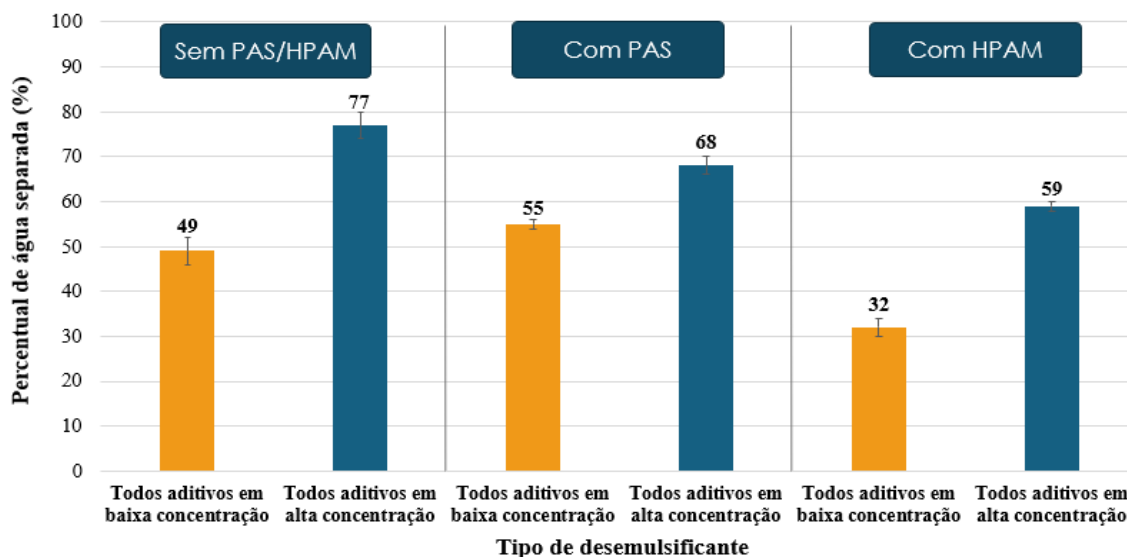


Gráfico 3. Percentual de separação de água em baixa e alta concentração dos desemulsificantes em conjunto.

Conclusões

Quando os desemulsificantes foram avaliados individualmente, observou-se um aumento no percentual de água separada com o aumento da concentração. O desemulsificante B destacou-se como o mais eficaz, alcançando $78,0 \pm 2,0\%$ em alta concentração e $24,0 \pm 0,0\%$ em baixa concentração, na ausência de HPAM e PAS. Esta eficiência foi reduzida para $72,0 \pm 2,0\%$ e $59,0 \pm 1,0\%$ em alta concentração do desemulsificante B na presença de PAS e HPAM, respectivamente, mostrando a maior influência da HPAM quando comparada ao PAS na eficiência dos desemulsificantes. Quando inibidor de corrosão e inibidor de incrustação foram adicionados individualmente, não houve separação de fases. No entanto, quando todos os químicos foram combinados em baixa concentração, a eficiência aumentou, sem e com HPAM e PAS, mostrando um efeito sinérgico. Em alta concentração, não foi observado um efeito sinérgico, e o maior percentual de separação de fases foi semelhante ao do desemulsificante B testado individualmente. A presença de PAS e HPAM, assim como para os químicos usados individualmente, reduziu a eficiência dos desemulsificantes, resultando em valores de $68,0 \pm 2,0\%$ e $59,0 \pm 1,0\%$, respectivamente. Isso confirmou a maior influência da HPAM na eficiência dos desemulsificantes, assim como observado para os químicos em baixa e alta concentração usados individualmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Equinor, ANP, FAPERJ (E-26/200.974/2021), CNPq (305.565/2022-2) e CAPES.

Referências Bibliográficas

Deng S. B.; Bai R. B.; Chen J. P., et al. Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water from ASP flooding. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211(2-3), p. 275-284, 2002.

Ferraz, V. C.; Rocha P. C. S.; Silva, E. D.; Nunes, R. C. P.; Silva, C. M. F.; Lucas E. F. Influence of salt and acrylamide copolymer on the stability and TOG of brine/crude oil emulsions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Published online, 2023.

Ferreira, M. R.; Reis, G. S. M.; Nunes, R. C. P.; Lucas, E. F. Synthetic water-in-oil emulsions: effect of oil composition on their stability and demulsifier performance. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 18(2), p. xxx, 2024.

Kamkar, M.; Bazazi, P.; Kannan, A.; Suja, V.C.; Hejazi, S.H.; Fuller, G.G.; Sundararaj, U. Polymeric-nanofluids stabilized emulsions: Interfacial versus Bulk rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 576, p. 252-263, 2020.

Kelland, M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, 2nd ed.; **CRC press**, 2014.

Kelland, M. A., Pomicpic J., Ghosh R., Undheim C., Hemmingsen T. H., Zhang Q. et al. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, v. 1201 p. 12081, 2001.

Lin, M.; Zhang, C.; Zong, H.; Li, M.; Fang, H.; Guo, J. Influence of polymers on the stability of Gudao crude oil emulsions. **Petroleum Science**, v. 5 (2), p. 159-162, 2008.

Nunes, R. C. P.; Rocha P. C. S.; Reis, G. S. M.; Ferreira, M. R.; Lucas, E. F. Stability of water-in-heavy oil emulsions in function of demulsification conditions. **Proceedings of the Rio Oil & Gas Expo and Conference**, nº 144, Rio de Janeiro, Brazil, 2022.

Nunes, R. C. P.; Silva, C. M. F.; Rocha P. C. S.; Lucas E. F. Influence of Demulsifier Aging on Its Performance in Heavy Oil Synthetic Emulsions. **Petroleum Chemistry**, v. 63, p. 925-930, 2023.

Reis, G.; Ferreira, M. R; Silva, J. L.; Nunes, R. C. P.; Lucas, E. F. Evaluation of w/o emulsion stability in function of oil polarity: a study using asphaltenes C3I in querosene. **SPE Brazil Flow Assurance Technology Congress**, Rio de Janeiro, Brazil, 2022.

Shen P. P., New achievements in fundamental research of enhanced oil recovery greatly. **China Basic Science**, v.2, p. 9-14, 2003.

Sjoblom J. Encyclopedic handbook of emulsion technology, **CRC Press**, 2001.

Thomas J. E., Triggia, A. A., Correia, C. A., et al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2ª ed., **Interciência**, 2001.

Umar, A.A.; Saaid, I.B.M.; Sulaimon, A.A.; Pilus, R.B.M. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.165, p. 673-690, 2018.

Zolfaghari, R.; Fakhru'l-Razi, A.; Abdullah, L. C.; Elnashaie, S. S. E. H.; Pendashteh, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170 (4), p. 377-407, 2016.