

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE DESEMULSIFICANTE NA QUEBRA DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO (A/O)

AUTORES:

Sandy Souza Santana¹, Danilo Silva Ferreira¹, George Simonelli¹, Luiz Carlos Lobato dos Santos¹, Kleberison Ricardo de Oliveira Pereira¹

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PGBio), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ), Universidade Federal da Bahia (UFBA)

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA CONCENTRAÇÃO DE DESEMULSIFICANTE NA QUEBRA DE EMULSÕES DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO (A/O)

Resumo

No processamento primário de petróleo, a desemulsificação química é um dos principais processos empregados para promover a desidratação do óleo produzido. No entanto, a busca por uma formulação específica pode ser dispendiosa e exigir tempos prolongados de investigação, em função das complexidades de petróleos de diferentes poços. Diante disso, o presente estudo se propôs a avaliar a eficiência de desemulsificação através do planejamento estatístico de experimentos, com interesse em aprimorar as etapas de triagem e seleção de aditivos promissores. O desemulsificante comercial utilizado consistiu em uma resina alcoxilada, cuja eficiência foi avaliada através do Teste da Garrafa, em uma amostra de petróleo procedente da Bacia do Recôncavo da Bahia. Os resultados indicaram que a concentração e a temperatura foram parâmetros significantes na quebra da emulsão A/O. A melhor condição operacional foi obtida na temperatura de 80 °C, com dosagem de 200 ppm de desemulsificante, onde obteve-se 100% de eficiência de desemulsificação.

Palavras-chave: desemulsificação, solvente, eficiência.

Abstract

In primary oil processing, chemical demulsification is one of the main processes used to promote the dehydration of the produced oil. However, the search for a specific formulation can be expensive and time-consuming, due to the complexities of oils from different wells. In view of this, the present study aimed to evaluate the demulsification efficiency through statistical experimental design, with an interest in improving the screening and selection steps of promising additives for demulsification activities. The commercial demulsifier used consisted of an alkoxyated resin, whose efficiency was evaluated using the Bottle Test, in a sample of oil from the Recôncavo Basin in Bahia. The results indicated that concentration and temperature were significant parameters in breaking the A/O emulsion. The best operating condition was obtained at a temperature of 80 °C, with a dosage of 200 ppm of demulsifier, where 100% demulsification efficiency was obtained.

Keywords: demulsification, additives, efficiency.

Introdução

Durante a extração do petróleo bruto, ocorrem quedas de pressões e tensões de cisalhamento que favorecem a difusão de gotículas de água na fase oleosa. Este processo produz diversos tipos de emulsões, e as emulsões de água em óleo (A/O) são o tipo mais comum. A estabilidade dessas emulsões depende do tamanho das partículas, da composição e das propriedades da água emulsionada, da densidade e da viscosidade do óleo, da presença de frações pesadas e dos vários estabilizadores de emulsão presentes no óleo cru (Wang *et al.*, 2022). Por razões operacionais e econômicas, na indústria

do petróleo, essas emulsões devem ser separadas nas fases de água em óleo (Wong *et al.*, 2018), pois, sua presença, causa uma série de problemas, como o envenenamento de catalisadores no processo de refino, danos por corrosão e incrustação nos dutos e equipamentos, além de aumentar os custos de transporte do petróleo. Assim, é necessário quebrar as emulsões A/O, separando a fase aquosa da oleosa (Roostaie *et al.*, 2017).

Existem diversos métodos para a separação das emulsões (A/O), como os métodos elétricos, químicos, térmicos e mecânicos (Adewunmi *et al.*, 2021). A desemulsificação química é o método mais conhecido e o principal mecanismo de ação do desemulsificante baseia-se no deslocamento dos emulsificantes naturais presentes na emulsão, como asfaltenos, ácidos naftênicos e sólidos finos, alterando a tensão superficial e, conseqüentemente, promovendo a quebra das emulsões (Agah *et al.*, 2022). Este método possui oportunidades de aprimoramento e otimização dos desemulsificantes comerciais disponíveis, como a combinação com solventes visando modificar a diferença de densidade entre as fases e facilitar a dispersão dos aditivos no petróleo (Acosta *et al.*, 2020). Além disso, para obter a eficiência de desemulsificação desejada, alguns fatores que afetam o processo de desemulsificação química, como concentração, temperatura, propriedades do óleo, tempo de residência, devem ser otimizados (Zaman *et al.*, 2019).

Com interesse em encontrar a melhor condição operacional, e investigar a influência das variáveis de processo na eficiência do desemulsificante, neste estudo os ensaios foram executados baseando-se no Planejamento Estatísticos de Experimentos (DOE). O emprego desta metodologia proporciona uma análise estatística dos resultados levando em consideração o papel de cada componente no processo, possibilitando a determinação das condições ideais e permitindo a análise da sensibilidade dessas condições às variações nas variáveis experimentais. Além disso, o projeto estatístico de experimentos proporciona redução de custos associados a métodos analíticos custosos, além da capacidade de realizar projeções, fornecendo representações gráficas que facilitam a interpretação visual das relações funcionais entre a resposta e as variáveis experimentais (Ahmad *et al.*, 2024).

Desta forma, este estudo teve como objetivo investigar a influência da temperatura e da concentração de desemulsificante na eficiência de separação água/óleo de uma amostra de petróleo, utilizando um desemulsificante comercial e a aplicação de um método estatístico para otimização de experimentos.

Metodologia

a) Síntese da Emulsão

Para avaliar eficiência do desemulsificante, uma emulsão sintética foi preparada com amostra de petróleo desidratado, proveniente da Bacia do Recôncavo da Bahia – Campo de Miranga. Inicialmente, preparou-se uma salmoura com 55000 ppm, constituída por NaCl:CaCl (10:1). Os sais foram misturados com água destilada e submetidos a agitação mecânica durante 5 min, a uma taxa de 500 rpm. Posteriormente, a salmoura foi adicionada lentamente ao petróleo pré-aquecido (80 °C) e homogeneizado a uma taxa de 2000 rpm, durante 3 horas.

b) Propriedades Físicas da Amostra de Petróleo

A amostra de petróleo utilizada foi caracterizada quanto a massa específica, grau API e teor de água e sedimentos (BSW). Para a análise da massa específica e grau API, utilizou-se um densímetro

digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500, seguindo a norma ASTM D-4052. A avaliação do BSW foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 14647.

c) Planejamento Estatístico de Experimentos

Foi realizado um Planejamento Fatorial Completo 2^k ($k = 2$), com duas repetições no ponto central, onde as variáveis independentes investigadas foram Concentração (x) e Temperatura (y), tendo seus impactos avaliados sobre a variável de resposta Eficiência de desemulsificação (Z). Na etapa seguinte, foi desenvolvido um modelo matemático para prever o desempenho de separação do desemulsificante, de acordo com a região experimental estudada.

d) Teste da Garrafa

A avaliação experimental da eficiência de desemulsificação foi realizada através do teste da garrafa, procedimento típico para investigar o desempenho de desemulsificantes e determinar a sua concentração ótima (Yuxuan *et al.*, 2022). Inicialmente, a emulsão sintética foi inserida em um tubo cônico graduado e submetida a banho ultratermostático até alcançar a temperatura de 80 °C. O desemulsificante comercial utilizado foi diluído a 40% (m/m) em xileno, com interesse em favorecer a difusão do aditivo no petróleo e adicionado ao tubo. O sistema foi fechado, agitado vigorosamente, e reinserido ao banho ultratermostático, onde permaneceu durante 60 minutos intermitentes, para medição do volume de água separada.

A eficiência de desemulsificação foi calculada através da Equação 1 (Panuganti *et al.*, 2021).

$$DE (\%) = \frac{V_{ws}}{V_{wt}} \times 100$$

Em que: DE (%) – eficiência de desemulsificação nos pontos experimentais; V_{ws} – volume de água separada (mL); V_{wt} – volume total de água contido na amostra (mL).

Resultados e Discussão

Os resultados da caracterização do petróleo estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização da Amostra de Petróleo.

Massa Específica 80 °C	Grau API	BSW
0,8338 g/cm ³	36,53	50%

De acordo com os dados da Tabela 1, observa-se que o petróleo utilizado consiste em um petróleo leve, com alto teor de água.

A matriz experimental dos ensaios executados, e os resultados obtidos experimentalmente para eficiência de desemulsificação estão apresentados na Tabela 2.

A partir dos dados experimentais obtidos na Tabela 2, foi desenvolvido um modelo de interação de primeira ordem, capaz de prever as melhores condições operacionais na região experimental investigada. O modelo estatístico desenvolvido pode ser observado na Equação 2.

$$Z = -98,6000 + 0,1610x + 2,5200y + 0,0022xy \quad (2)$$

Em que: Z = Eficiência de desemulsificação; x = Concentração; y = Temperatura.

Tabela 2: Arranjo experimental e resultados de eficiência de desemulsificação.

Corrida	Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Eficiência (%)
1	200	55,0	48,0
2	1000	55,0	80,0
3	200	80,0	100,0
4	1000	80,0	88,0
5	600	67,5	88,0
6	600	67,5	96,0

Na Tabela 3 apresenta-se a análise de variância (ANOVA) para o modelo de primeira ordem desenvolvido.

Tabela 3: ANOVA do modelo matemático obtido.

Fator	SS	df	MS	F	P	R-sqr	Adj
(1) Concentração	100,000	1	100,000	3,125	0,328	0,982	0,908
(2) Temperatura	900,000	1	900,000	28,125	0,119		
1 by 2	484,000	1	484,000	15,125	0,160		
Pure Error	32,000	1	32,000				
Total SS	1516,000	4					

F calculado = 30,917; F tabelado = 19,164; P valor = 0,032

A ANOVA foi utilizada para avaliar a relevância de cada variável de entrada e suas interações, e para testar a validade do modelo matemático obtido. Para determinar a significância do modelo, o valor F calculado e o valor F tabelado são dois termos indispensáveis, cuja comparação reflete no valor P global da regressão (Rodrigues e Lemma, 2014). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, o modelo é estatisticamente significativo, pois o valor F calculado (30,917) é superior ao valor F tabelado (19,164), resultando em um P valor (0,032) inferior ao nível de significância estabelecido (0,05).

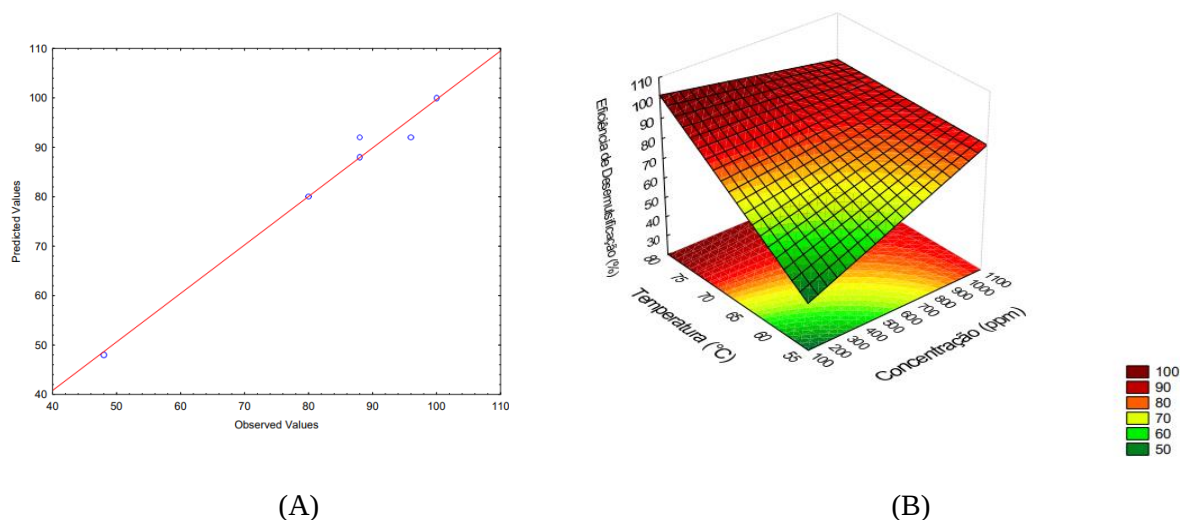
A Figura 1 apresenta o gráfico de valores previstos versus observados e a superfície de resposta.

Observa-se na Figura 1A, que os pontos experimentais estão situados próximos à linha de tendência, indicando que as previsões realizadas pelo modelo, para a variável de resposta, se aproximam dos valores obtidos experimentalmente. Isto significa que o modelo matemático desenvolvido é capaz de realizar previsões da variável de resposta com confiabilidade estatística, através de manipulações das variáveis independentes na região experimental estudada.

A equação do modelo de regressão tornou possível plotar um gráfico de superfície de resposta (Figura 1B) viabilizando uma análise visual do comportamento do modelo, além da identificação do caminho que leva às melhores condições operacionais. Com isto, o aumento simultâneo entre temperatura e concentração maximizaram a eficiência de desidratação na região experimental investigada.

O emprego de xileno como solvente do desemulsificante comercial cumpre um papel fundamental em atividades de desemulsificação, tanto pelo aumento da eficiência de separação quanto em questões custo-performance, tendo em vista que o emprego de materiais concentrados tornaria o processo mais oneroso comparado a produtos diluídos.

Figura 1: (A) Gráfico de valores previstos vs observados para eficiência de desemulsificação e (B) superfície de resposta para Concentração e Temperatura.



De acordo com Vincent *et al.* (2021) quando nenhum solvente é adicionado, a taxa de dispersão do desemulsificante na fase oleosa é estritamente dependente do grau da mistura da emulsão, o que motiva o emprego de solventes visando um incremento na dispersão dos aditivos no petróleo. Desta forma, a combinação de desemulsificantes com solventes específicos traz benefícios, como aumento na eficiência da desidratação do óleo e redução dos custos operacionais.

A taxa de separação de emulsões é altamente influenciada pela quantidade de produtos químicos utilizados, pelo grau de estabilidade das emulsões e pelo tipo de emulsão. Normalmente, na operação prática, os desemulsificantes são aplicados por tentativa e erro; o operador injeta uma determinada quantidade de produto químico, observa o efeito na eficiência e ajusta a quantidade injetada de acordo com a eficiência obtida (Al-Otaibi *et al.*, 2003). Entretanto, emulsões com altos teores de emulsificantes necessitam de uma alta concentração de desemulsificante para separação.

De acordo com Zhang *et al.* (2023), a eficiência de desemulsificação é altamente dependente da concentração de desemulsificante. Em seu estudo, quando a concentração de TJU-3 (desemulsificante) nas emulsões foi de 100 ppm, as emulsões com viscosidade de 50 mPa·s (sistema tolueno e n-heptano) foram completamente quebradas em 1 h. Aumentando a concentração de TJU-3 para 400 ppm, a taxa de desidratação de emulsões atingiu 90% em 15 min. Além disso, a taxa de desidratação alcançou 97% em 15 min quando o solvente utilizado foi n-heptano. Foi observado que as taxas de desidratação das emulsões diluídas com n-heptano foram ligeiramente superiores às das emulsões diluídas com tolueno.

Em relação ao efeito da temperatura, o aumento da eficiência de desemulsificação foi observado por Ye *et al.* (2021), que avaliaram a influência da temperatura na desemulsificação de uma emulsão de água em óleo estabilizada por asfaltenos. Os ensaios foram realizados a 50 °C e 70 °C e os autores verificaram que a eficiência da desemulsificação aumentou de 36,21 % para 88,17 % à medida que a temperatura aumentou de 50 °C para 70 °C, respectivamente. Os pesquisadores justificaram esses resultados com a ação do calor na alteração da viscosidade do meio, que aumenta a difusão do desemulsificante até a interface água-óleo e enfraquece a resistência do filme interfacial da emulsão, constituído principalmente por asfaltenos. Além disso, de acordo com os autores, o calor fortalece o movimento browniano dentro das emulsões, levando a um rápido movimento de moléculas desemulsificantes na interface, colaborando para o processo de desemulsificação.

Conclusões

Neste estudo, a variação controlada de temperatura e concentração de um desemulsificante comercial diluído mostrou ser uma abordagem satisfatória para otimizar o processo de desemulsificação. Os experimentos revelaram que a variação na dosagem e temperatura foram eficazes na quebra de emulsões A/O, na temperatura de 80 °C, em uma dosagem de 200 ppm, onde foi possível promover 100% de eficiência de separação. Além disso, o modelo matemático desenvolvido tornou possível a realização de predições com confiabilidade estatística para a variável de resposta, sendo possível obtê-las por meio de dados computacionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH/ANP – PRH36/UFBA), suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 50/2015 e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq.

Referências Bibliográficas

- Acosta, M.; Reyes, L. H.; Cruz, J. C.; Pradilla, D. Demulsification of colombian heavy crude oil (W/O) emulsions: insights into the instability mechanisms, chemical structure, and performance of different commercial demulsifiers. **Energy Fuels**, v.34, cap. 5, p. 5665–5678, 2020.
- Adewunmi, A. A.; Kamal, M. S.; Amao, A. O.; Solling, T. I. Extracted quartz as efficient natural demulsifier for crude oil-water emulsions: Effect of monovalent/divalent salts, pH and modeling study. **J Petrol Sci Eng**, 206:109069, 2021.
- Agah, M.; Binazadeh, M.; Baghulifard, N.; Sarani, M. Demulsification of saline-in-crude oil via biocompatible cellulose derivative polymers. **Fuel**, 311:122533, 2022.
- Ahmad, A.; Yadav, A. K.; Singh, A.; Singh, D. K. A comprehensive machine learning-coupled response surface methodology approach for predictive modeling and optimization of biogas potential in anaerobic Co-digestion of organic waste. **Biomass and Bioenergy**, Volume 180, 106995, 2024.
- Al-Otaibi, M.; Elkamel, A.; Al-Sahhaf, T.; Ahmed, A. S. Experimental investigation of crude oil desalting and dehydration. **Chemical Engineering Communications**, v. 190(1), p. 65–82, 2003.
- Panuganti, S.R.; Halim, N.H.; Wei, T.N.; Saphanuchart, W.; Elsebakhi, E. Harness AI and machine learning in de-emulsifier chemical selection. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 30, n. 4, p. 1-7, 2021.
- Rodrigues, M. I.; Lemma, A. F. **Planejamento de experimentos e Otimização de processos** – 3ª Ed. Campinas, SP: Cárita Editora, 2014.
- Roostaie, T.; Farsi, M.; Rahimpour, M. R.; Biniiaz, P. Performance of biodegradable cellulose based agents for demulsification of crude oil: dehydration capacity and rate. **Separ. Purif. Technol.**, v. 179, p. 291–296, 2017.

Vincent, E.; Chukwuebuka, C.; Rasheed, B.; Olubunmi, G.; Temitayo, E. Demulsification of a Nigerian crude emulsion using ethoxylated-resoles and their xylene modified blends. **J. Physics**, v. 1734, p. 1-15, 2021.

Wang, J.; Yang, D.; Feng, B.; Xiao, M.; Gai, H.; Huang, T.; Zhou, Y.; Song, H. Design of adjustable hypercrosslinked poly(ionic liquid)s for highly efficient oil-water separation. **Sep Purif Technol**, 285:120407, 2022.

Wong, S. F.; Dol, S. S.; Wee, S. K.; Chua, H. B. Miri light crude water-in-oil emulsions characterization–Rheological behaviour, stability and amount of emulsions formed. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 165, p. 58–66, 2018.

Ye, F.; Mi, Y.; Liu, H.; Zeng, G.; Shen, L.; Feng, X.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Yuan, H.; Yan, X. Demulsification of water-in-crude oil emulsion using natural lotus leaf treated via a simple hydrothermal process. **Fuel**, Volume 295, 120596, 2021.

Yuxuan, T.; Qi, Y.; Han, H.; Luo, X.; Guan, J.; Chen, S.; Wang, H.; Chen, Y.; Gong, X. Resin transfer in oil-water interface intensified by H₂O₂ and demulsifier for efficient water separation in tight oil. **Separation and Purification Technology**, v. 301, p. 121994, 2022.

Zaman, H.; Ali, N.; Shah, A. ul H.A.; Gao, X.; Zhang, S.; Hong, K.; Bilal, M.; Effect of pH and salinity on stability and dynamic properties of magnetic composite amphiphilic demulsifier molecules at the oil-water interface. **J. Mol. Liq.** 290, 111186, 2019.

Zhang, X.; He, C.; Zhou, J.; Tian, Y.; He, L.; Sui, H.; Li, X. Demulsification of water-in-heavy oil emulsions by oxygen-enriched non-ionic demulsifier: Synthesis, characterization and mechanisms. **Fuel**, v. 338, 127274, 2023.