

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO EM ÁGUA PARA TRANSPORTE DE ÓLEOS PESADOS UTILIZANDO TENSOATIVOS

AUTORES:

Antônia Beatriz Viana Oliveira¹, Paula Katherine Leonez da Silva Valença¹, Afonso Avelino Dantas Neto¹, Eduardo Lins de Barros Neto¹, Tereza Neuma de Castro Dantas²

INSTITUIÇÃO:

¹ UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal - RN - Brasil

² UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal - RN - Brasil

biaviana_7@hotmail.com

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÓLEO EM ÁGUA PARA TRANSPORTE DE ÓLEOS PESADOS UTILIZANDO TENSOATIVOS

Abstract

The oil that has high viscosity and low level API feature called heavy oil. This oil has a high proportion of long chain hydrocarbons and its viscosity varies from 100 to 10,000 cP, causing problems in the transport of cargo due to frictional losses in flow through the storage tanks. This problem is exacerbated by the temperature gradient of sea (offshore fields) to the surface. Considering this, it is necessary to develop new technologies and methods that allow the transport and consequently the production of these oils. Generally, as there is water in the well, the contact of oil with it promotes the formation of emulsions, which have lower viscosity of the oil, which is a great asset for the transport, but these emulsions are not stable enough for separation occurs of stages during transport, thus promoting the appearance of deposits in pipelines, impeding the flow. Since then, there is the possibility of the application of surfactants to stabilize the emulsion formed during transport, without hindering the separation when the arrival of emulsified oil in the tanks. The surfactant molecules that are from a certain concentration reduce the interfacial tension to levels near zero, as for the stabilization of the emulsion is a very important parameter. This work aims to study the effect of various concentrations of surfactants in order to optimize the concentration necessary to stabilize the emulsion during transport, without affecting the separation of phases in the tank or storage tank for the separation of phases. In the initial phase of the study is using a paraffinic mineral oil of viscosity equal to 70 cp and density of 0.88 g/cm³, this order to master the art, and then improve it with a heavy oil of the city of Alto do Rodrigues / RN. The non-ionic surfactants were used and ethoxylates. Oil emulsions were prepared in water, the concentration of oil of 20%. The solutions of surfactants have a concentration of 1%. The oil and water / surfactant solution were placed in a test tube, which led then to a shaker tube, forming the emulsions. Collected was 0.4 mL of emulsion and led for the dispersion analyzer of Lumisizer of LUMGmbH to 4000 rpm for 24 hours, to measure when the oil and water emulsion is broken. It was noticed that in both cases the oil in water emulsions are very unstable, rapidly creating an interface between it and water in oil emulsion formed in the oil. Is oil in water emulsion is produced in smaller quantities and is more stable for the surfactants with ethoxylates intermediary. For use in the transport of heavy oils is interesting that this emulsion is more stable so that there is no separation of phases during the same, only the storage tank.

transport of heavy oils, emulsion stability, surfactant

Introdução

O petróleo que possui baixo grau API e viscosidade elevada caracteriza os chamados óleos pesados. Este óleo possui uma alta proporção de hidrocarbonetos de cadeia longa e sua viscosidade varia de 100 a 10000 cP, causando problemas no transporte devido às perdas de carga por atrito no escoamento até os tanques de armazenamento (Silva, 2003).

Este problema é agravado pelo gradiente de temperatura do fundo do mar (campos offshore) até a superfície. Diante disto, se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos que viabilizem o transporte e conseqüentemente a produção destes óleos.

Geralmente, como há água no poço, o contato do petróleo com a mesma promove a formação de emulsões, que apresentam viscosidades inferiores à do petróleo, o que é um grande trunfo para o transporte, mas como estas emulsões não são suficientemente estáveis ocorre a separação de fases durante o transporte, promovendo assim, o aparecimento de depósitos nos dutos, dificultando o escoamento.

A partir de então, surge a possibilidade da aplicação de tensoativos para estabilizar as emulsões formadas durante o transporte, sem dificultar a separação quando da chegada do petróleo emulsionado nos tanques.

Emulsões são misturas termodinamicamente instáveis de dois líquidos, total ou parcialmente imiscíveis, estando um líquido disperso no outro na forma de gotas (Melo, 2007). Elas são classificadas, de acordo com as fases dispersas e contínuas, em emulsões em água em óleo (A/O), sendo a água a fase dispersa e a fase contínua é o óleo, e óleo em água (O/A), onde a água é a fase contínua e o óleo a fase dispersa. Outra possibilidade é a formação de emulsões múltiplas que se classificam em A/O/A, neste caso uma gotícula de óleo contém uma ou mais gotículas de água suspensas numa fase aquosa e O/A/O, onde uma gotícula de água contém uma ou mais gotículas de óleo suspensas numa fase óleo.

Os tensoativos são moléculas que a partir de certa concentração reduzem a tensão interfacial, que para a estabilização da emulsão é um parâmetro bastante importante.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito de vários tensoativos na estabilização de emulsões óleo em água com o intuito de aplicar no seu transporte, sem prejudicar a separação de fases no tanque de armazenamento ou no tanque de separação de fases.

Metodologia

- Tensoativos

Tensoativos são moléculas que possuem afinidades distintas interligadas, ou seja, uma cabeça polar ligada a uma cauda apolar. Sua estrutura permite que em meios contendo água e óleo, eles permaneçam na interface, com a parte apolar voltada para o óleo e a parte polar direcionada para a água. Desta maneira, formam um filme molecular, reduzindo a tensão superficial à medida que há um incremento da sua concentração no meio.

Para realização deste estudo foram utilizados tensoativos não iônicos com anel aromático e de cadeia linear, ambos etoxilados. No primeiro caso, é resultado de uma reação de um álcool, de origem natural, com óxido de eteno. Eles estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Tensoativos de cadeia linear etoxilados.

Tensoativos	PM (g/mol)	BHL
T1	450	11,5
T2	494	12,1
T3	538	12,9
T4	582	13,4
T5	626	13,9
T6	1198	16,9

O segundo grupo de tensoativos utilizados é produto da reação de um fenol com óxido de eteno, eles estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Tensoativos com anel aromático etoxilados.

Tensoativos	PM (g/mol)	BHL
T7	767	14,1
T8	899	15,0
T9	1119	16,4
T10	1559	17,1
T11	1999	17,8
T12	4639	19,0

Com o aumento do grau de etoxilação do tensoativo, aumenta seu balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) também cresce. Isto se deve ao fato de que com o aumento do grupo polar, se torna maior a sua afinidade por água, significando aumento da solubilidade em água, molhabilidade, detergência e poder espumante.

Para realização dos testes foram utilizadas soluções de tensoativos com concentração de 1%.

- Óleo Mineral

Neste estudo preliminar, optou-se por substituir o petróleo pesado por um óleo mineral de base parafínica. Ele é proveniente do refino do petróleo cru com alto teor de parafinas, tendo como produto final ótimos óleos lubrificantes com alto índice de viscosidade. As suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3

Tabela 3. Propriedades do óleo mineral parafínico.

Cor ASTM máxima	Densidade relativa (20°C)	Ponto de fulgor mínimo (°C)	Umidade	Viscosidade a 25° C (cSt)
3,5	0,88	220	Isento	68

- Método de medida de estabilidade das emulsões

O equipamento utilizado para a análise da estabilidade das emulsões preparadas foi o analisador de dispersão Lumisizer da LUMGmbH. Trata-se de um sistema óptico que trabalha em conjunto com um transmissor e um receptor de infravermelho próximo (NIR) capaz de registrar espectros de transmissão de NIR ao longo de uma cubeta, em função do tempo. O sistema óptico está acoplado a uma centrífuga que possibilita o aumento da força gravitacional durante o registro de espectros de transmissão de NIR. Assim, pode-se observar uma eventual separação e sedimentação, em até aproximadamente 2300 vezes mais rápido do que nos testes convencionais (LUMGmbH, 2007). A Figura 1 mostra o princípio de funcionamento do equipamento.

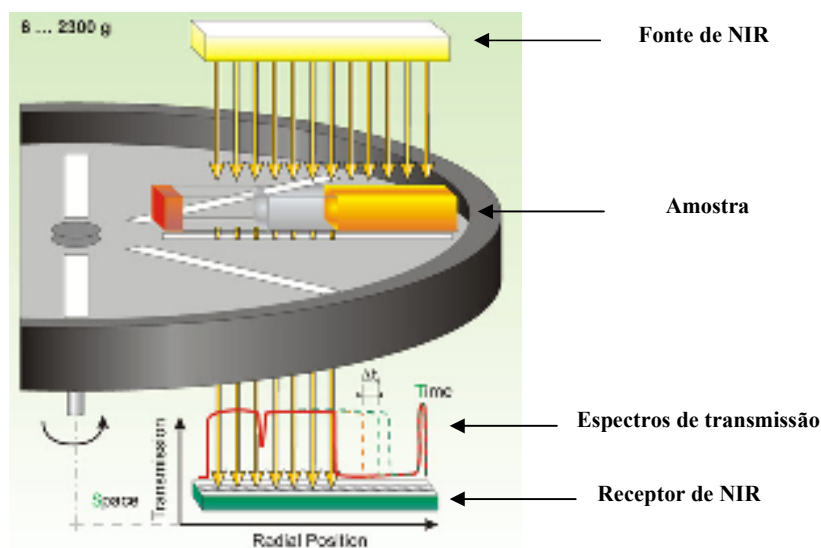


Figura 1. Esquema de funcionamento do Lumisizer (LUMGmbH, 2007).

Prepararam-se emulsões óleo em água, com concentração de 20% de óleo e 1% de tensoativo, para cada tensoativo. Colocou-se o óleo e a solução de tensoativos em um tubo de ensaio, levando-os, em seguida, para um agitador de tubos, formando-se as emulsões. Em seguida, coletou-se 0,4 mL desta emulsão, levou-se para o Lumisizer a uma rotação de 4000 rpm, durante 24 horas, a fim de observar o perfil da separação de fases.

- Diâmetro médio das gotas

O diâmetro médio das gotas foi feito no Lumisizer da LUMGmbH. À medida que ocorre a separação de fases da emulsão, o equipamento calcula este parâmetro.

O diâmetro das gotas são calculados a partir da lei de Stokes, conforme Equação (1):

$$v_{st} = (\Delta\rho \cdot d^2 \cdot g) / 18\eta \quad (1)$$

onde v_{st} é a velocidade de sedimentação; $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a fase contínua e dispersa; g é a aceleração gravitacional e η é a viscosidade da fase contínua.

Resultados e Discussão

- Perfil da separação de fases do analisador de dispersão

Os perfis obtidos no analisador de dispersão da Lumisizer mostram como se dá a separação de fases das emulsões estudadas. Como todas tiveram comportamentos bastante parecidos, apresenta-se na Figura 2, um exemplo de perfil capturado, correspondente ao tensoativo T3.

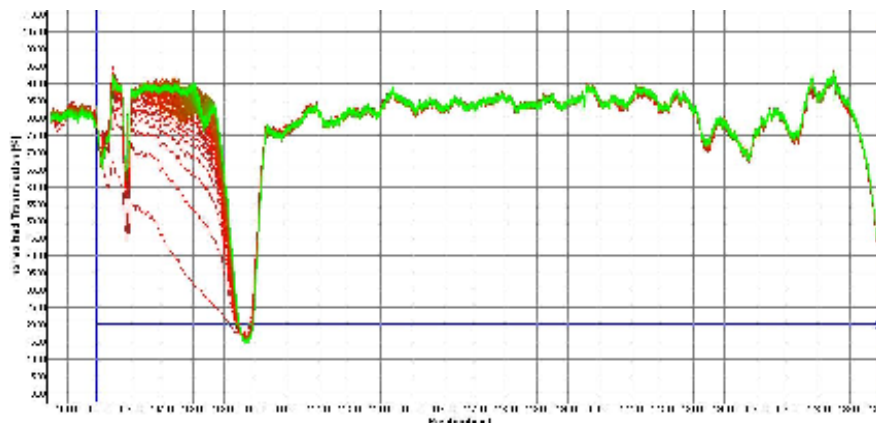


Figura 2. Perfil da separação de fases do tensoativo T3.

Analisando a Figura 2 percebe-se uma curva vermelha, ela corresponde aos pontos iniciais, a medida que o experimento está próximo do fim, forma-se curvas de coloração verde. Nota-se que a emulsão óleo em água é de separação rápida, pois a sua transmitância é alta desde o início do experimento. Entretanto, a emulsão água em óleo que é formada na parte superior da cubeta, separa-se mais lentamente, começa com uma transmitância baixa até o momento em que ocorre separação das fases e este parâmetro é aumentado.

- Estabilidade das emulsões

Na Figura 3 está representado o gráfico de estabilidade das emulsões preparadas com os tensoativos de cadeia linear e etoxilados.

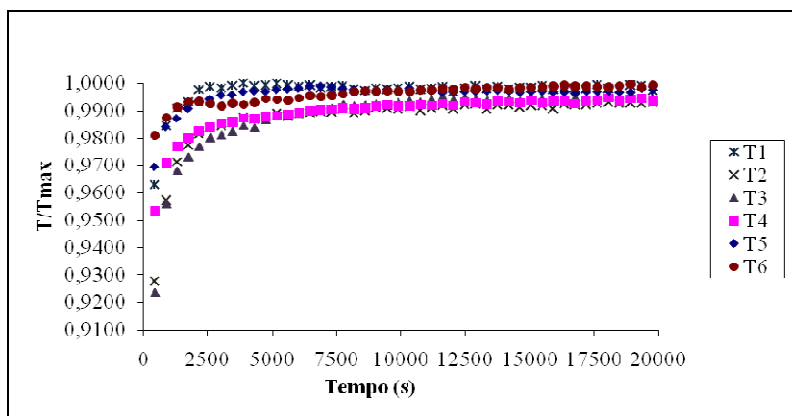


Figura 3. Estabilidade das emulsões água em óleo com 20 % de óleo e 1 % de tensoativos de cadeia linear e etoxilados.

Analisando a Figura 3, percebe-se que há uma relação com a etoxilação do tensoativo. Tensoativos com etoxilação menores como T1 e aqueles com etoxilação maiores, T5 e T6, geram emulsões menos estáveis, ou seja, de separação rápida, pois sua transmitância é mais alta. Enquanto que os intermediários, como T2, T3 e T4, formam emulsões mais estáveis, obtendo-se transmitâncias mais baixas.

A Figura 4 refere-se ao gráfico da estabilidade das emulsões utilizando os tensoativos com anel aromático e etoxilados.

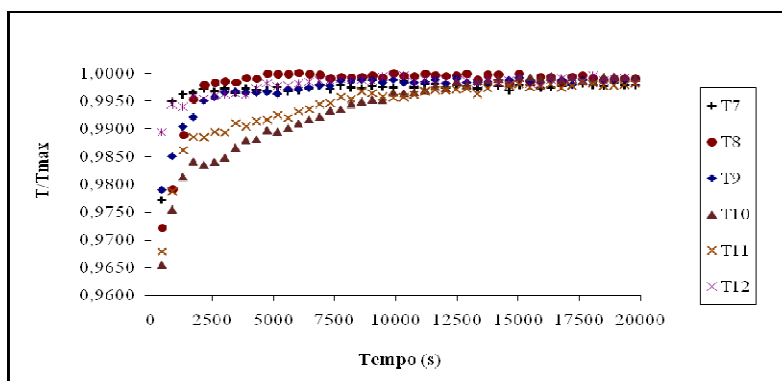


Figura 4. Estabilidade das emulsões água em óleo com 20 % de óleo e 1 % de tensoativos com anel aromático e etoxilados.

Nota-se, de acordo com a Figura 4, que os tensoativos com anel aromáticos tem um comportamento similar aos de cadeia linear e etoxilados. Tensoativos com etoxilação menor, como T7, T8 e T9, geram emulsões mais instáveis, bem como aqueles com maior etoxilação, T12. Mas aqueles com valores intermediários, formam emulsões mais estáveis, com menores valores de transmitância.

Percebe-se, então, que para se obter emulsões mais estáveis, nas condições estudadas, deve-se utilizar tensoativos com etoxilação intermediária, tanto para os de cadeia linear, como para aqueles com anel aromático. Isto é bastante importante, para que se conheça o tensoativo ideal para formar emulsões que possam ser utilizadas no transporte de óleos pesados, não havendo separação de fases durante o mesmo, somente no tanque de armazenamento.

- Diâmetro médio das gotas da emulsão

A Tabelas 4 e 5 mostram o diâmetro médio das gotas de água da emulsão água em óleo formada na fase superior, já que a emulsão óleo em água separa rapidamente.

Tabela 4. Diâmetro médio das gotas das emulsões dos tensoativos de cadeia linear etoxilados.

Tensoativo	Diâmetro médio das gotas (nm)	Desvio (nm)
T1	144	31
T2	137	37
T3	138	42
T4	128	43
T5	140	38
T6	144	32

Tabela 5. Diâmetro médio das gotas das emulsões com tensoativos com anel aromático etoxilados.

Tensoativo	Diâmetro médio das gotas (nm)	Desvio (nm)
T7	149	51
T8	122	31
T9	97	28
T10	82	42
T11	110	28
T12	148	25

Analisando os dados apresentados nas Tabelas 4 e 5, percebe-se que em ambos os casos, o diâmetro médio das gotas para os tensoativos de menor e maior etoxilação são maiores que àqueles com valores intermediários de etoxilação. Por exemplo, os tensoativos T1, T6, T7 e T12, possuem diâmetros de gotas maiores, formando, por isso, emulsões mais instáveis. Entretanto os tensoativos T4, T5, T9 e T10 geram emulsões mais estáveis, pois seus diâmetros são menores.

Conclusões

Após a realização deste trabalho, pode-se concluir que para utilização dos tensoativos no transporte dos óleos pesados, nas proporções e condições estudadas, devem-se escolher àqueles com

grau de etoxilação intermediária, tanto para os de cadeia linear como para os com anel aromático, pois possuem uma maior estabilidade, e os riscos de separação de fases durante o processo são diminuídos.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis – convênio ANP-PRH14, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

LUMGMBH. *Manufacture's Dispersion analyzer Lumisizer and Stability analyzer Lumifuge*. Germany, 2007.

MELO, E. M. *Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados*. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Núcleo de desenvolvimento Tecnológico Regional, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade de Tiradentes, Aracaju.

SILVA, R. C. R. *Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via core-flow*. 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.