

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito das frações de asfaltenos na estabilização de emulsões de petróleo.

AUTORES:

Priscila Caroline de Souza Zorzenão, Carlos Itsuo Yamamoto, Agnes de Paula Scheer.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

EFEITO DAS FRAÇÕES DE ASFALTENOS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

Abstract

The ability to stabilize water-in-oil emulsion for two different asphaltene fractions were studied. A precipitation procedure of Repar bitumen was established where asphaltenes were precipitated by addition of different proportion of heptane. The first fraction was obtained by mixing 4:1 (v/v) of heptane / bitumen followed by filtration. The second fraction was obtained by addition of more quantity of heptane, the new proportion of heptane / bitumen was 40:1(v/v). These two fractions were tested for their effectiveness as asphaltene stabilizer crude oil emulsions. The investigation was made in models emulsions. Toluene / heptane mixtures 50/50 (v/v) contained 1 wt % of asphaltene fraction were used as model oil. All water-in-asphaltene model oil emulsions were prepared at a water-in-oil (W/O) ratio 3:7. The aqueous phase pH was kept at 8. The homogenization was performed at 3000, 5000, 10000 and 24000 rpm in different type of agitation. The results show that the agitation above 5000 rpm but below 10,000 rpm is necessary for stable emulsion. The presence of solids in unstable emulsions, suggested that the emulsion stability is closely related with asphaltene solubility condition.

Keywords: Asphaltenes, precipitation, subfractions, emulsions.

Introdução

Uma emulsão é um sistema que contém duas fases líquidas imiscíveis, uma das quais dispersa na outra, e cuja estrutura é estabilizada por um agente surfatante chamado tensoativo ou emulsificante. (SALAGER, 1999).

As emulsões simples são classificadas em dois tipos: Óleo-em-água (O/W), Água-em-óleo (W/A). No entanto, emulsões mais complexas do tipo água-óleo-água (W/O/W), ou óleo-água-óleo (O/W/O) podem existir. Estas são conhecidas como emulsões múltiplas.

Para que haja a formação de uma emulsão três requisitos são fundamentais: contato entre dois líquidos imiscíveis, agitação de magnitude suficiente para a mistura das fases e presença de um tensoativo que tenha solubilidade parcial em cada uma das fases presentes (BECKER, 1997).

Na indústria petrolífera as emulsões estáveis do tipo AIO podem ser formadas, como consequência da queda de pressão, turbilhonamento e agitação nos equipamentos de superfície. Estas emulsões incorporam água salina ao óleo que é transportada para os equipamentos de refino, podendo causar inúmeros prejuízos (RAMOS, 2011). Além disso, a água produzida com o petróleo apresenta sais em sua composição, como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio, cálcio, bário e magnésio, dentre outras espécies químicas, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino. Em função de todos estes problemas, há a necessidade de operações que visem a separação de água e materiais sólidos incorporados ao óleo, o que acarreta aumento de custos na produção.

A estabilidade das emulsões varia em função da origem e composição do petróleo, sendo várias as frações presentes no óleo cru com capacidade de estabilização. Porém, numerosos estudos apontam ser a fração de asfaltenos o maior contribuinte.

Os asfaltenos constituem uma classe ampla e pouco caracterizada de hidrocarbonetos. É certo que, dentro desta faixa, compostos com características físicas e químicas bem diversas estão presentes (COUTINHO, 2005). São portanto, a classe mais enigmática do petróleo.

Devido à sua complexidade, a comunidade científica aceita a definição de asfaltenos com base na sua solubilidade em diferentes solventes. Asfaltenos são tipicamente definidos como a fração do petróleo insolúvel em n-alkanos (como pentano, hexano e heptano) mas solúveis em tolueno. (SJÖBLOM *et al.*, 2003), (SPEIGHT, 2007).

Quanto à composição, análises elementares mostram que os asfaltenos são misturas complexas de moléculas compostas de anéis aromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis naftênicos, e que contém heteroátomos, como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais como ferro e vanádio. (DUDASÓVA *at. el.*, 2008).

Embora esse conjunto de unidades químicas individuais que constituem os asfaltenos, tais como o número de anéis aromáticos fundidos, o comprimento das cadeias alifáticas e grupos funcionais seja consenso na literatura, a determinação da massa molar e a estrutura dos asfaltenos tem sido objeto de uma grande e longa controvérsia. (MULLINS, 2007).

Além da formação de emulsões, os asfaltenos são responsáveis por outros diferentes problemas na indústria petrolífera, tais como precipitação e deposição durante a produção, processamento e transporte do petróleo. (SJÖBLOM *et al.* 2015).

Com a continuidade da elevada demanda por petróleo e seus derivados, e a crescente descoberta de óleos pesados, ou seja, óleos com alta concentração de asfaltenos, em todo o mundo; o entendimento detalhado dos mecanismos de estabilização de emulsões com asfaltenos continuará a ser de grande interesse para a comunidade científica e de engenharia, pois está diretamente ligado ao sucesso econômico e técnico do processo industrial em consideração.

Assim sendo, o objetivo principal deste trabalho é a identificação do impacto de diferentes frações de asfaltenos na estabilização de emulsões de petróleo. Para conhecer tal influência, amostras de resíduos da destilação a vácuo foram submetidos ao processo de precipitação e fracionamento por diferença de solubilidade, utilizando heptano como solvente. A partir destas frações, emulsões modelo utilizando misturas Hexano/Tolueno foram sintetizadas e submetidas a dois teste de estabilidade: percentagem de água separada e visualização da distribuição do tamanho de gotas em microscópio

Metodologia

Resíduo de vácuo disponibilizado pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), localizada em Araucária, no Paraná foi utilizado para a realização dos experimentos. Basicamente a parte experimental deste trabalho foi dividida em duas partes:

- Extração dos asfaltenos;
- Preparo de Emulsões modelo e análise da estabilidade.

Na primeira etapa, duas diferentes frações de asfaltenos A-4 e A-40, foram obtidas por diferença de solubilidade. A metodologia empregada foi baseada no trabalho de (YANG *et al.*, 2004).

Uma primeira fração de asfaltenos, designada A-40, foi precipitada do Resíduo de Vácuo através da adição de heptano (Vetec > 90%) na proporção de 40:1 (volume). Essa solução foi deixada em agitação por 24 horas e o precipitado foi recuperado através da filtração a vácuo com filtro de 0.45

μm . Esse precipitado foi lavado com excesso de heptano (quente) para remoção de outros componentes que pudessem ter ficado retidos e então estocado em um dessecador por pelo menos 48 horas para secagem.

A segunda fração foi obtida utilizando a relação heptano-resíduo de vácuo de 4:1 (massa) e seguindo o mesmo procedimento anterior, agitação por 24 horas seguido de filtração a vácuo com filtro de 0.45 μm . O produto desta segunda precipitação, designado A-4, foi estocado em um dessecador por pelo menos 48 horas.

Na segunda etapa, emulsões modelo de água e óleo foram sintetizadas para que se pudesse analisar a influência destas frações na estabilidade das emulsões. Foram preparados 10 mL de emulsão em tubos de centrífuga com 0,1 mL de graduação, utilizando a relação volumétrica 3:7 entre a fase aquosa e a fase oleosa

A fase oleosa foi preparada com 1% (massa) de asfaltenos e mistura de Tolueno/Heptano na razões 50/50 (v/v). A água utilizada como fase aquosa foi previamente preparada com água destilada e adição de 0,025 M de Borax com 0,1 M HCl, de modo a manter o pH em 8.

Para o preparo das emulsões, inicialmente a fase óleo foi mantida em banho-maria a 60 °C por 1 hora. Água então foi adicionada, e a solução foi agitada por 2min utilizando agitador Vórtex (modelo EEQ9033, EDUTEC), na máxima rotação, aproximadamente 3800 rpm.

Um segundo procedimento foi adotado, apenas modificando a forma de cisalhamento. Para isso foi utilizado o agitador Polytron System PT 3100, nas rotações 5000 rpm, 10.000rpm e 24000 rpm.

A estabilidade das emulsões foi avaliada em termos da percentagem de água separada e visualização da distribuição do tamanho de gotas em microscópio Zeiss com aumento de 630 e 1000X.

Resultados e Discussão

A primeira tarefa desta pesquisa foi a extração dos asfaltenos da amostra de resíduo de vácuo. Utilizando diferentes proporções de heptano, foi possível precipitar quantidades diferentes desta fração, como mostra a tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem de Asfaltenos precipitados

Frações	Relação H/RV	% massa
A-4	4:1	7
A-40	40:1	12,5

Como era de se esperar, o aumento na proporção do solvente alifático precipitou uma maior quantidade de asfaleno.

Na primeira etapa de emulsificação, as frações A-4 e A-40, foram misturadas a fase óleo na proporção 50/50 e o cisalhamento foi realizado com o Vórtex. A análise de estabilidade foi feita a temperatura ambiente. Através de análise de distribuição de tamanho de gotas no microscópio ótico, observou-se a formação de uma quantidade moderada de gotas, as quais de movimentavam e diminuíram em número em questão de minutos. Este comportamento indicativo de emulsão instável,

também pode ser observado a olho nu através da separação da água pelo teste de garrafa, onde a quantidade de água separada foi de 67% nos primeiros 30 min de observação.

Com os resultados da primeira etapa, decidiu-se modificar a forma de cisalhamento e aumentar a agitação para 24000rpm, baseada no trabalho de NENNINGSLAND, *et al.* (2011). Nessa condição, observou-se a formação de gotas muito pequenas e instáveis, e regiões com ausência de gotas. Também ocorreu a formação de uma borra e a separação da fase óleo em menos de 30min de análise. A agitação foi reduzida para 10.000rpm e os mesmos resultados foram obtidos.

A última rotação a ser avaliada foi de 5000 rpm. Nestas condições a emulsão apresentou uma melhor distribuição no tamanho de gotas e a emulsão se manteve estável por mais de duas horas de análise. Ao submeter a emulsão formada nas mesmas condições ao aquecimento em banho maria a 60 °C logo após a emulsificação, notou-se uma melhora na estabilização da emulsão, em um período de 3 horas uma porcentagem de água separada de 80% foi atingida.

Dois outros fenômenos foram observados: nas emulsões instáveis, observou-se pelo microscópio regiões com agregados sólidos; e nas emulsões onde o teste de garrafa foi realizado a temperatura ambiente, após algum período de análise observou-se a formação de sólidos ao redor dos tubos, acredita-se que muito provavelmente estes sólidos são asfaltenos não solubilizados.

Conclusões

Asfaltenos foram separados de amostras de resíduo de vácuo (RV) fornecidos pela Refinaria Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), localizada em Araucária, no Paraná através de diferença de solubilidade em A-4 (proporção heptano/RV 4:1) e A-40 (proporção heptano/RV 40:1), e representaram 7,0 e 12,5 % em massa, respectivamente. Uma futura caracterização química dos asfaltenos é de grande importância, para auxiliar na melhor compreensão da composição destas frações e assim correlacionar o comportamento destas com a formação das emulsões.

Para o preparo de emulsões estáveis, conclui-se que uma rotação maior do que 4000 rpm seja necessária, no entanto inferior a 10000 rpm, pois acima desse valor, observou-se a formação de uma borra e a separação da fase óleo.

Outro fator que está intimamente ligado a estabilidade das emulsões é a solubilização dos asfaltenos na fase óleo. Devido a visualização através do microscópio de agregados sólidos nas emulsões sintetizadas, há a necessidade de se descobrir qual o onset de precipitação dos asfaltenos na proporção da fase óleo utilizada, ou a temperatura do banho maria em que a fase óleo é submetida deve ser ajustada. A manutenção do aquecimento durante o “teste de garrafa”, que gerou maior estabilização, provavelmente está ligada a uma maior solubilização dos asfaltenos.

Agradecimentos

Agradecimento à Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Química.

Agradecimento aos laboratórios LCAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos e EMULTEC – Laboratório de Emulsões.

Agradecimento ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI.

Referências Bibliográficas

- [1] ADAMS, J.J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review, *Energy Fuels*, 28, p. 2831–2856, 2014.
- [2] BECKER, J. R. *Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes*. PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.
- [3] CUNHA, R. E. P. Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes (SE), 2007.
- [4] DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, p. 785-791, 2005.
- [5] DUDÁSOVA, D.; SIMON, S.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays Part 1. Experimental adsorption with UV depletion detection. *Colloids and Surfaces*, 317, p. 1-9, 2008.
- [6] FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces*, 366, p. 120-128, 2010.
- [7] KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. New York, Marcel Dekker, 736 f. p. 701-707. 2001.
- [8] KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy Crude Oils / Particle Stabilized Emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 169, p. 106-127, 2011.
- [9] MCLEAN, J. D. and KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, p. 242-253, 1997.
- [10] MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-oil Emulsions. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 196, n. 1, p. 23-34, 1997.
- [11] MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A.G. *Asphaltenes, Heavy Oil and Petroleomics*, Springer Science, New York, 2007.
- [12] MULLINS, O. C.; The Asphaltenes, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, p. 393-418, 2011.
- [13] NENNINGSLAND, A. L.; GAO, B.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Comparative Study of Stabilizing Agents for Water-in-Oil Emulsions. *Energy and Fuels*, 25, p. 5746-5754, 2011.
- [14] NENNINGSLAND, A. L.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Influence of Interfacial Rheological Properties on Stability of Asphaltene-Stabilized Emulsions. *Journal of Dispersion Science and*

Technology, 35, p. 231-243, 2014.

[15] ORTIZ, D.P.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, p. 542-555, 2010.

[16] PESARINI, P. F. Fotoquímica de Asfaleno. Tese (Doutorado em Química orgânica) - Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

[17] RAMOS, A. C. Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em solvents aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilidade de emulsões. Tese de Doutorado, Campinas, 2001.

[18] SALAGER, J. L. Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.

[19] SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsion: basic principles. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry. Washington: American Chemical Society, 428, p. 1-49. 1992.

[20] SIMON, S.; JESTIN, J.; PALERMO, T.; BARRÉ, L. Relation between Solution and Interfacial Properties of Asphaltene Aggregates. *Energy and Fuels*, 23, 306-313, 2009.

[21] SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLÉN, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in- Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.

[22] SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, H.; KALLEVIK, H. The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions, in Mullins, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G.; Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics. Springer Publications, p. 549, New York, 2007.

[23] SJÖBLOM, J., SIMON, S.; XU, Z. Model molecules mimicking asphaltenes, *Advances in Colloid and Interface Science*, 218, p. 1-16, 2015.

[24] SPEIGHT, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, 4ed., New York, 2007.

[25] SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation. *Petroleum Science and Technology* , p. 461-489, 2003.

[26] SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-oil Emulsion Formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220, p. 9-27, 2003.

[27] YANG, X.; HAMZA, H.; CZARNECKI, J. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. *Energy and Fuels*, 18, p. 770-777. 2004