

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES
PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO A VÁCUO

AUTORES:

Lais Caldas Bressam, Priscila Caroline de Souza Zorzenão, Agnes de Paula Scheer, Carlos Itsuo Yamamoto, Alexandre Ferreira Santos

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 a 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 8ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DA DESTILAÇÃO A VÁCUO

Abstract

The asphaltenes constitute a class of substances found in the composition of petroleum, characterized for being the compounds with the largest molar mass, density and polarity of the crude oil. The asphaltenes solubility is greater when one applies an aromatic solvent, like toluene, and decreases if one utilizes an aliphatic hydrocarbon such as n-pentane and n-heptane. In order to submit the crude oil to the refining process, which aims the obtainment of petroleum derivatives, it is necessary to minimize the quantity of water remaining from the extraction process. Due to their great polarity, the asphaltenes act as a surfactant in these oil-water mixtures, generating emulsions. The emulsions are defined as a type of metastable colloidal system, which means they need energy to be established and specific conditions to be maintained. In general, they are formed by two mixed immiscible liquids in the presence of a surfactant responsible for stabilizing the system. Therefore, the establishment of an crude oil emulsion makes more difficult to remove the water, which is an undesirable component for the subsequent operations. Thereby, the knowledge behind the behavior of the asphaltenes class as emulsifiers in the crude oil brings benefits the extraction and refining steps, and the importance of the present study in the technological and economic development of the petroleum industry is highlighted. The purpose of this research is to evaluate the influence of asphaltenes fractions in the stability of oil-water emulsions generated from petroleum vacuum distillation residues. With this aim, one vacuum distillation residue provided by REPAR was submitted to total and fractionated precipitations using n-heptane, from which were obtained the whole asphaltene and the “fraction 4”. Thereafter emulsions containing toluene/heptane as the oil phase and water were synthesized utilizing the whole and the fraction 4 precipitate, using previous heating at 60 °C. After agitating the system, the stability tests based on the “bottle test” were made to evaluate stability. The results show that rotation levels higher than 10000 rpm were apparently responsible for the emulsions inversion, while rotation levels below 4000 rpm were energetically insufficient to form emulsions. The heating effect during the “bottle test” appeared to collaborate with emulsion stability, probably due to the greater asphaltene solubilization. Without the posterior heating, the emulsions were observed to be unstable. These conclusions collaborate to the establishment of a simplified laboratorial method to estimate the stability of emulsions commonly found in the refineries.

Introdução

Os asfaltenos são uma classe de substâncias presentes no petróleo, caracterizados por serem os compostos de maior massa molar e densidade, além de os mais polares da composição do óleo cru. A solubilidade dos asfaltenos é maior quando se emprega um solvente aromático, tal como o tolueno, e decresce se é utilizado um hidrocarboneto alifático, tal como o n-pentano e o n-heptano [1,2].

Para o que óleo cru possa ser submetido ao processo de refino, que objetiva a obtenção dos produtos derivados do petróleo, é necessário minimizar a quantidade de água proveniente do processo de extração. Os asfaltenos, devido à sua característica de maior polaridade, atuam como surfactantes nessa mistura óleo-água, gerando uma emulsão [1,2].

As emulsões, por sua vez, são um tipo de sistema coloidal metaestável, isto é, que necessita de energia para se estabelecer e de condições específicas para ser mantido. Elas são geralmente formadas por dois líquidos imiscíveis misturados na presença de um agente tensoativo, responsável por

estabilizar o sistema [3], sendo uma fase contínua e outra dispersa na forma de gotículas de dimensão entre 10^{-9} e 10^{-6} m [4]. A formação de emulsão no óleo cru dificulta, portanto, a retirada da água.

Percebe-se, assim, significativa influência dos asfaltenos nas propriedades do petróleo, cujos derivados possuem grande valor comercial, além de serem participantes em áreas essenciais da sociedade, desde a alimentação até a geração de energia para processos e transporte. Como os asfaltenos afetam desde a extração até as etapas de refino, o conhecimento preciso do comportamento dessa classe de compostos como emulsificantes em meio ao óleo cru beneficia o processo como um todo. Portanto, o estudo em questão é de grande interesse para o desenvolvimento tecnológico e econômico da indústria petroleira.

Para conhecer a influência da fração de asfaltenos na estabilidade das emulsões de petróleo, objetiva-se submeter resíduos da destilação a vácuo ao processo de precipitação fracionada. A partir desse procedimento são obtidas as subfrações que compõe a classe dos asfaltenos, o que permite uma análise mais precisa do papel de cada fração na estabilização de emulsões óleo-água [2].

Metodologia

A primeira etapa dos experimentos consistiu na precipitação total e fracionada dos asfaltenos contidos em um resíduo de vácuo disponibilizado pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), localizada em Araucária, no Paraná. Tais etapas de precipitação foram conduzidas majoritariamente pela mestrandia que conduz a pesquisa. Esse procedimento e a posterior preparação das emulsões foram conduzidos tendo-se como base o artigo de YANG, HAMZA e CZARNECKI (2003).

A precipitação total foi feita adicionando-se heptano 99,0% (SYNTH, para análise) ao resíduo de vácuo a uma razão de 40, em massa para os asfaltenos e volume para o heptano. A mistura foi então agitada por 24 horas e submetida à filtração a vácuo. Os sólidos retidos foram lavados com heptano e deixados em um dessecador por 48 horas.

Em relação à precipitação fracionada, a princípio foi recolhida a fração denominada “fração 4”. Para a realização desse procedimento foram adicionadas 4 vezes o peso de resíduo de vácuo presente em peso de heptano 99,0% (SYNTH, para análise). Essa mistura foi agitada por 24 horas. O precipitado, denominado P-4, foi recolhido por meio do processo de filtração a vácuo, sendo em seguida lavado com heptano. Então, após secagem em dessecador por 48 horas, obteve-se a primeira fração de asfaltenos, A-4.

Para os testes de estabilidade de emulsões foram sintetizadas soluções de razões volumétricas tolueno (VETEC, 98,0%, para análise)/heptano (T/H) de 70/30, 50/50 e 30/70. A essas soluções foram adicionados os asfaltenos para gerar uma concentração de 1% (em massa), sendo este procedimento realizado para o precipitado total de asfaltenos (asfaleno total) e para a fração A-4. Tais misturas e a água foram aquecidas a 60 °C em tubos de vidro a banho-maria (QUIMIS) por 1 hora, e então misturou-se a fase óleo com a fase água. Após essa etapa, em um primeiro momento, o sistema foi agitado por 2 minutos em um agitador Vórtex (modelo EEQ9033, EDUTEC), na máxima rotação, de 3800 rpm. Em um segundo conjunto de experimentos foi empregado o agitador Polytron PT 3100 D nas rotações de 5000, 10000 e 24000 rpm, também por 2 minutos, sendo a última rotação empregada por NENNINGSLAND, *et al.* (2011). Além disso, ainda foi empregado um terceiro método, no qual as emulsões foram devolvidas ao banho maria a 60 °C após a agitação para a análise da estabilidade. A análise de estabilidade, por sua vez, foi feita dispondo as misturas, após a agitação, em lâminas de vidro para a visualização das gotas em um microscópio ótico (ZEISS), nos aumentos de 630 e 1000X.

Além disso, também foi observada a quantidade de água separada na mistura ao longo do tempo, isto é, foi realizado o “teste de garrafa”.

Resultados e Discussão

As primeiras emulsões analisadas foram aquelas preparadas com o asfalto total e com a fração A-4, com a fase óleo 50/50, sendo a agitação feita no Vórtex, sem aquecimento posterior. Nessa situação, analisando-se as misturas agitadas no microscópio ótico, observou-se a formação de uma quantidade moderada de gotas, as quais se movimentavam e diminuíram em número em questão de minutos. Tal comportamento indicou que a emulsão formada era altamente instável, não sendo possível prosseguir com o teste de estabilização correspondente à observação da quantidade de água separada.

A partir disso, decidiu-se aumentar a quantidade de energia fornecida ao sistema em busca da formação de uma emulsão estável, passível de ser analisada. Isso foi feito empregando-se o agitador Polytron com rotações maiores do que 3800 rpm, considerada insuficiente. Primeiramente foi testada a rotação de 24000 rpm, uma vez que foi a rotação utilizada por NENNINGSLAND, *et al.* (2011) para a formação de uma emulsão água em óleo com asfaltenos com xileno na fase óleo ao invés de heptano. Em seguida, também foram testadas as rotações de 10000 e 6000 rpm. Nessas situações observou-se que as emulsões formadas também se desestabilizaram já nos primeiros momentos após a agitação e foram invertidas, isto é, o óleo foi separado do restante ao invés da água.

Então, foi testada uma rotação mais branda, de 5000 rpm. Quanto à estabilidade logo após a emulsificação, foi obtido o mesmo resultado das rotações maiores, além da separação da fase óleo. No entanto, ao submeter a emulsão formada ao aquecimento em banho maria a 60 °C durante o “teste de garrafa”, notou-se a separação de água e uma estabilização de aproximadamente 3 horas.

Em todos os testes nos quais as emulsões não foram estabilizadas observou-se que sólidos pretos, muito provavelmente os asfaltenos não solubilizados, encontraram-se grudados no fundo dos tubos contendo a fase óleo e água. Tendo em vista avaliar a quantidade de asfaltenos empregada na emulsificação, o valor da concentração mássica de asfaltenos foi comparada com os valores expostos por NENNINGSLAND, *et al.* (2011). A partir de 3 g/L observa-se emulsões plenamente estabilizadas [5]. Como a concentração utilizada ultrapassa esse valor, é improvável a hipótese de estar-se utilizando pouco material emulsificante no experimento proposto.

Conclusões

Diante desses testes prévios, acredita-se que uma rotação maior do que 4000 rpm seja necessária para a emulsificação, no entanto inferior a 10000 rpm para evitar-se a coalescência e a inversão das emulsões. Como a estabilidade das emulsões está intimamente ligada à solubilização dos asfaltenos na fase óleo, a temperatura do banho maria é um fator a ser estudado, uma vez que um aumento nesse valor pode gerar maior solubilização e efeito dos asfaltenos como emulsificantes. A manutenção do aquecimento durante o “teste de garrafa”, que gerou maior estabilização, provavelmente está ligada a essa fator.

Agradecimentos

Agradecimento à Universidade Federal do Paraná e ao PRH24 - Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural da UFPR.

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 de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI

Referências Bibliográficas

[1] SPEIGHT, J. D. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4. ed. New York: CRC Press, 2006.

[2] YANG, X.; HAMZA, H.; CZARNECKI, J. Investigation of Subfractions of Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. Energy and Fuels, v. 18, n. 3, pg. 770-777. 2004.

[3] LEAL-CALDERON, F.; SCHMITT, V.; BIBETTE, J. Emulsion Science: Basic Principles. 2. ed. New York: Springer, 2007.

[4] HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997.

[5] NENNINGSLAND, A. L. *et al.* Comparative Study of Stabilizing Agents for Water-in-Oil Emulsions. Energy and Fuels, v. 25, pg. 5746-5754. 2011.