

AVALIAÇÃO DA PRESSÃO NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES DE PETRÓLEO EM SISTEMA CONTINUO VIA MICRO-ONDAS

W. LINHARES¹, A. F. SANTOS², C. DARIVA³, M. C. LINHARES⁴, M. FORTUNY¹, L. CARDOZO FILHO⁶, J. B. G. SILVA⁵ e V. F. CABRAL⁶

¹ Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais-NUESC

² Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Tiradentes, Departamento de Engenharia de Processos

⁴ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química

⁵ Universidade Tiradentes, Departamento de Engenharia de Petróleo

⁶ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: wilson.linhares@hotmail.com

RESUMO – As operações de quebra ou desestabilização de emulsões de petróleo são de elevada importância tanto nas plantas de processamento primário quanto nas refinarias, envolvendo etapas de tratamento térmico, químico ou eletrostático, cuja eficácia é baixa para petróleos pesados, sendo necessários tempos de processamento muito elevados e/ou utilização de quantidades substanciais de produtos químicos. Uma alternativa reconhecida na literatura por sua eficácia e rapidez na separação de fases de emulsões estáveis se dá com a aplicação de ondas eletromagnéticas no espectro das micro-ondas. O objetivo do presente trabalho reside na investigação da influência da pressão na desestabilização de um petróleo nacional em sistema pressurizado empregando radiação micro-ondas em modo contínuo. Os resultados obtidos de processamento de emulsões do petróleo utilizando micro-ondas mostram que é possível obter altas eficiências de separação empregando pressões de 10-20 bar.

1. INTRODUÇÃO

A produção do petróleo geralmente é acompanhada pela produção de água, sendo escoados pela coluna de produção, seguindo para a superfície através de dutos, válvulas, conexões e acessórios de tubulações até chegar às plantas de processamento primário. Todo este percurso acidentado em condições severas de temperatura e pressão que os fluidos produzidos devem atravessar promove uma mistura intensa entre os componentes, principalmente da água com óleo e contaminantes, resultando no aparecimento das emulsões (Smith e Arnold, 1992).

Uma emulsão é formada quando um líquido se dispersa em outro em forma de gotículas, sendo eles imiscíveis entre si (Schramm, 1992). As emulsões podem ser classificadas em óleo em água

(O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua. O tipo mais comum de emulsão de petróleo é o de A/O, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo (Schramm, 2005).

A água presente no óleo pode estar sob a forma livre ou emulsionada com o óleo. A água emulsionada pode representar teores de até 60% da água total, devendo ser separada em separadores de produção e tratadores de óleo, de modo a atingir valores inferiores a 1%, porcentagem máxima aceita pelas refinarias. A estabilidade das emulsões de água em petróleo tem se configurado como um dos maiores problemas na separação primária do petróleo (Sjöblom *et al.*, 2003).

Uma alternativa reconhecida na literatura por sua eficácia e rapidez na separação de fases de emulsões estáveis se dá com a aplicação de micro-ondas (Fang *et al.*, 1988,1989; Xia *et al.*, 2004; Abdurahman e Rosli 2006; Fortuny *et al.*, 2007). As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que possuem uma frequência que varia na faixa de 300 a 300.000 MHz (UHF, SHF e EHF) e que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. A região de micro-ondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (FORTUNY, *et al.*, 2008a; ABDURAHMAN *et al.*, 2009; ANWAR *et al.*, 2011; SOUZA; MIRANDA, 2011). O objetivo do presente trabalho reside na investigação da desestabilização de emulsões de petróleo estáveis em sistema pressurizado empregando irradiação micro-ondas em sistema contínuo, em diferentes condições de temperatura e teor de água (T.A.).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Petróleo: As investigações foram realizadas com base em um petróleo (P1) provenientes do litoral brasileiro. A amostra de petróleo foi caracterizada no laboratório da PETROBRAS/CENPES, conforme Tabela 1. Os testes de estabilidade e a caracterização das propriedades das emulsões foram conduzidos no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC).

Tabela 1 – Característica do petróleo

Densidade (° API)	23,4
Viscosidade Cinemática a 20 °C (mm ² /s)	132,2
Enxofre (% m/m)	0,575
Número de acidez total (mg KOH/g)	0,82
Nitrogênio Total (%m/m)	0,430
Hidrocarbonetos - 1- Saturados (SARA)	45,3
Hidrocarbonetos - 2- Aromáticos (SARA)	26,8
Hidrocarbonetos - 3- Resinas (SARA)	24,83
Hidrocarbonetos - 4- Asfaltenos (SARA)	3,07
Metais - Níquel (mg/kg)	22
Metais - Vanádio (mg/kg)	23

Óleo Mineral: Como diluente foi utilizado o Óleo Mineral 70 NF BB-190 que é um óleo incolor, utilizado para diluição do petróleo para determinação do tamanho de gotas.

Reagentes: Para preparação de solução para análise do teor de água, foram utilizados reagentes de Karl Fischer (5,00 mgH₂O/mL), Álcool Metílico (99,8 % pureza) e Clorofórmio isento de piridina (99,8 % pureza) todos da marca VETEC.

2.2. Métodos

Síntese da emulsão: Para síntese das emulsões de petróleo (A/O), foi utilizado o homogeneizador da Polytron modelo PT 3100, com composição de 30, 40 e 50% de T.A. cisalhados a um rotação de 20 rpm, por 1,5 minutos a pressão ambiente.

Determinação da distribuição do tamanho de gotas (DTG): Na caracterização da DTG utilizou-se o analisador de tamanho de partícula da Malvern modelo Mastersizer 2000, para garantir DTG >12 µm da amostra da emulsão de trabalho e de acordo com os procedimentos de Fortuny *et al.* (2007). A faixa de leitura do equipamento é de 0,02 a 2000 µm dependendo do material utilizado.

Titulação por Karl Fischer: Para a determinação do teor de água inicial e final nas amostras utilizou-se o método de titulação com reagente de Karl Fischer baseado na norma ASTM D1744. Os ensaios foram realizados por titulador potenciométrico da Metrohm, modelo Titrino plus 870.

Desestabilização de emulsões: Foram realizados ensaios de quebra de emulsões conduzidos em reator micro-ondas Flow Synth da Milestone, conforme ilustra a Figura 1.

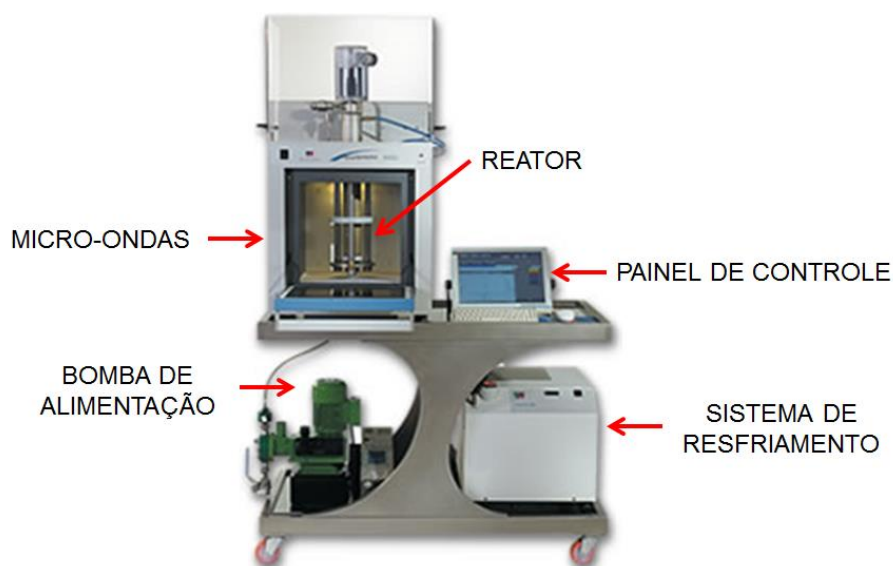


Figura 1 – Micro-ondas.

Procedimento experimental: As emulsões preparadas neste trabalho foram sintetizadas utilizando o petróleo P1 e água destilada. Para cisalhamento da fase dispersa (água destilada) na fase contínua (petróleo) utilizou-se o homogenizador Polytron modelo PT 3100 da Kinematica. As emulsões sintéticas foram preparadas com teor de água (TA) de 30, 40 e 50% em base mássica. Utilizando um vaso plástico, pesava-se a massa de petróleo e em seguida adicionava-se a massa de água destilada. Através de agitação manual realizava-se a incorporação da água no petróleo por 10 min e em seguida o cisalhamento da emulsão em frasco de vidro (capacidade de 2,5 L) por 1,5 min. Após a síntese coletava-se uma alíquota da emulsão, para determinação DTG com diâmetro de gota médio menor que 12 μm . Estudou-se o processo contínuo na pressão de 10, 20 e 30 bar. As temperaturas analisadas foram 150 e 180 $^{\circ}\text{C}$, que estabelecidas no painel de programação eram controladas pelo próprio sistema de irradiação do equipamento que mantinha a temperatura de *set point*. Após a preparação da emulsão a mesma era acondicionada em um Becker de 2 L, que era conectado a uma mangueira que estava conectada a bomba de alimentação. Realizava-se a programação conforme planejamento experimental no painel de controle e ligava-se a bomba para alimentação da emulsão ao reator micro-ondas. Após todo preenchimento do sistema realizava-se a partida da irradiação de micro-ondas no painel central, aguardava-se a o sistema entrar em regime e iniciava-se a contagem do tempo de residência (25 min) para coleta da amostra em tubo de centrifuga de 100 mL. Após a coleta da amostra os tubos de centrifuga eram inseridos em sistema convencional (utilizando um banho maria) na temperatura de 60 $^{\circ}\text{C}$. A sedimentação da água era acompanhada ao longo do tempo, coletando-se uma alíquota do topo para análise de teor de água utilizando o titulador potenciométrico descrito anteriormente. Encerrava-se a avaliação da sedimentação quando o teor de água atingia valores entre 1 e 2%, percentual máximo referente a condição operacional para as refinarias. O fluxograma do processo é ilustrado conforme mostra Figura 2.

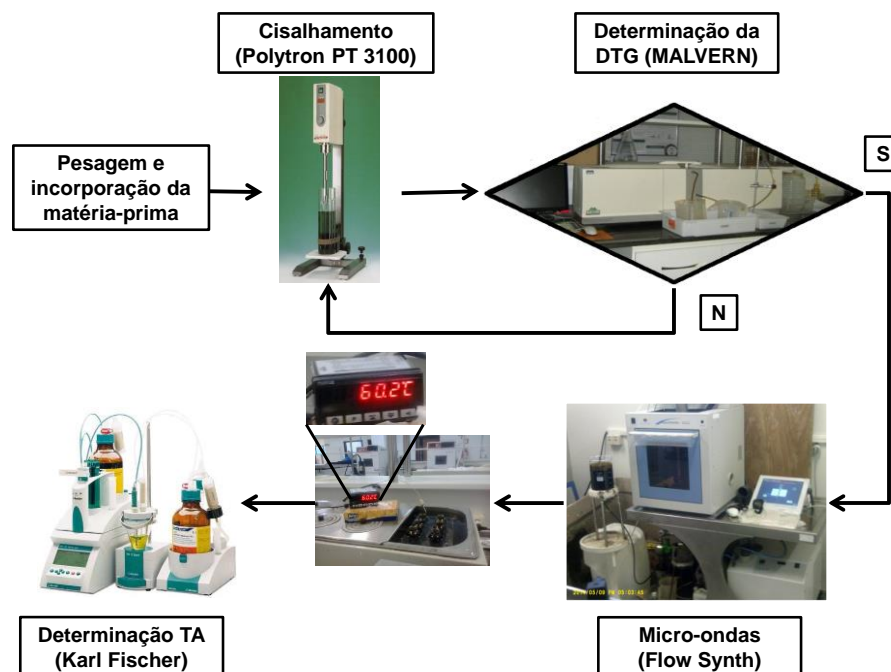


Figura 2 – Fluxograma do processo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para análise estatística dos dados obtidos do planejamento experimental utilizou-se um modelo empírico, conforme ilustra a Equação 1, utilizando-se o programa STATISTICA.

$$y = a0 + a1.x1 + a2.x2 + a3.x3 + a12.x1.x2 + a13.x1.x3 + a23.x2.x3 \quad (1)$$

Onde, y é o teor de água final no tempo de zero e 180 min (tempo 0 após a saída do reator e 180 min tempo de sedimentação que verificou-se separação de fases), x1 representa a variável normalizada relativa à temperatura (°C), x2 representa a variável normalizada relativa ao teor de água inicial (%) e x3 representa a variável normalizada relativa pressão (bar). Os coeficientes ai são proporcionais ao efeito de cada variável (metade do efeito) e os coeficientes aij representam os efeitos de interação entre o par de variáveis i e j. O parâmetro a0 representa o valor da variável dependente (teor de água) quando todas as demais variáveis estão no seu valor médio.

Os coeficientes de regressão estimados são apresentados nas Equações 2 e 3, nas quais as variáveis e interações no modelo apresentaram erro padrão de 0,55 para a variável resposta T.A.f(t=0) e 0,28 para a variável resposta T.A.f(t=180 min).

$$T.A.f(t=0) = 6,07 - 0,02T + 1,46T.A.i + 2,39P - 0,41T*T.A.i + 0,41T*P + 1,14T.A.i*P \quad (2)$$

$$T.A.f(t=180) = 2,91 - 0,04T + 0,75T.A.i + 1,41P - 0,11T*T.A.i + 0,35T*P + 0,61T.A.i*P \quad (3)$$

Utilizam-se as Equações 2 e 3 com valores codificados para as variáveis independentes ou interações entre variáveis, enquanto que as variáveis respostas T.A.f (tempo zero e 180 min) são dadas em porcentagem (%).

O diagrama de Pareto ilustrado nas Figuras 3 e 4 mostram uma análise dos efeitos avaliados e suas interações sobre o teor de água final do sistema emulsionado.

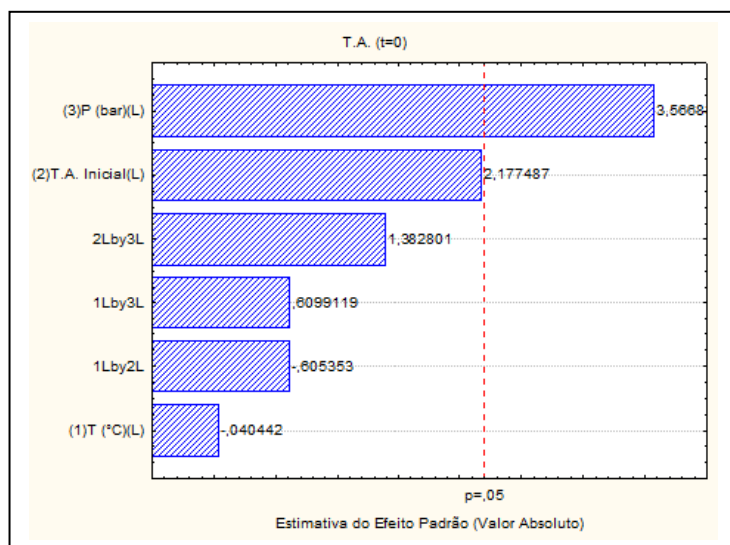


Figura 3 – Diagrama de Pareto para os resultados obtidos T.A.f (t=0)

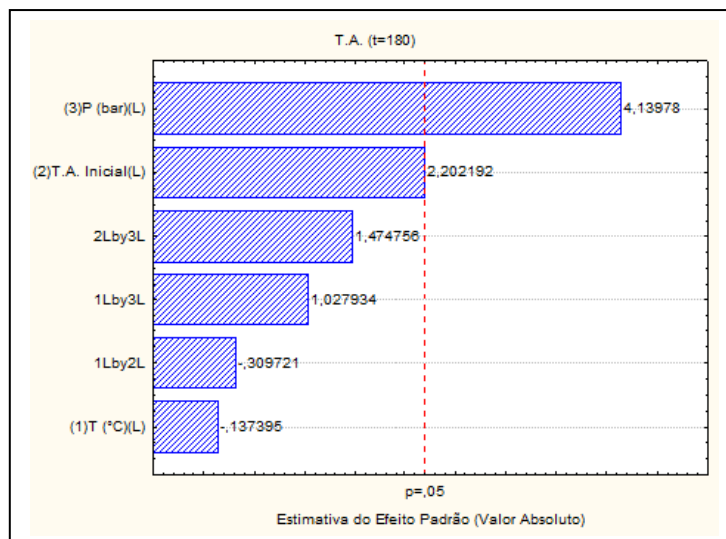


Figura 4 – Diagrama de Pareto para os resultados obtidos T.A._f (T=180 min)

A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas representa a magnitude dos efeitos com significado estatístico para $p=0,05$, valores a direita da linha são de elevada significância estatística. Com nível de confiança de 95%, pode-se constatar que a alteração de pressão foi o parâmetro que mais influenciou no processamento via micro-ondas em sistema contínuo tanto no T.A._f ($t=0$ e $t=180$ min). Observam-se que as temperaturas e o T.A. estudados e suas interações não são estatisticamente significativas, ao ponto de provocarem alteração no T.A._f, mesmo nos maiores níveis de temperatura (180 °C) e teor de água (50%). Mesmo para o T.A._f ($t=180$ min) a pressão influenciou nos resultados, ressaltando que nesta etapa as amostras já não sofrem influência das variáveis de processo, mas dependem do seu histórico de processamento na etapa anterior.

A Figura 5 ilustra a influência da pressão no comportamento do teor de água final nas temperaturas de 150 e 180 °C, com teor de água inicial de 40%.

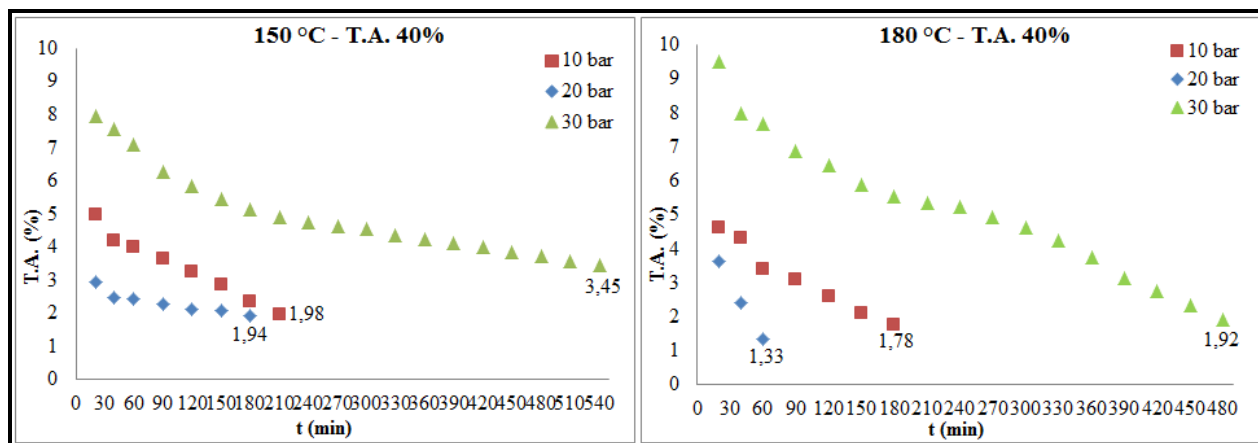


Figura 5 – Influência da pressão (10, 20 e 30 bar) nas temperaturas de 150 e 180 °C, T.A. 40%.

A formação de água livre no processo de quebra via micro-ondas foi observada sem adição de agentes desemulsificantes. Os demais resultados obtiveram os mesmos comportamentos, com indicação da melhor pressão de trabalho em torno de 20 bar, obtendo T.A.f (t=180 min) inferiores a 2%. Nos testes a temperatura controlada, os experimentos conduzidos a 180 °C obtiveram melhores resultados de T.A. final, atingindo níveis abaixo de 1%, obtendo eficiência de separação acima de 95%, o que para os processos de refinaria é o ideal. Estes resultados corroborando com os dados estatísticos do diagrama de Pareto, que ficou evidenciado que a pressão exerce um efeito significativo sobre a desestabilização de emulsões de petróleo em sistema contínuo.

4. CONCLUSÕES

Com base nos testes de desestabilização de emulsões via micro-ondas, é possível estabelecer algumas conclusões. Temperatura de processamento via micro-ondas entre 150-180°C com pressões de 20 bar são suficientes para obtenção de eficiências de separação elevadas para emulsões do petróleo estudado contendo 30, 40 e 50% de água e diâmetros médio de gota entre 8-12µm. Por fim, os baixos valores de teor de água final obtidos ratificam que a desestabilização de emulsões A/O via micro-ondas é uma tecnologia promissora para a indústria petrolífera. Torna-se importante aperfeiçoar esta técnica e os equipamentos para condução do processo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, da Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE) e da Petrobras. Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa- ITP (NUESC) pela estrutura para o desenvolvimento da pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- ABDURAHMAN, H. N.; ROSLI, M. Y. A continuous microwave heating of water-in-oil emulsions: An experimental study. *J. of Applied Sci.*, v. 6, p. 1868-1872, 2006.
- ABDURAHMAN, H. N.; SOTHILAKSHMI, R.; AZHARY, H. N. Microwave heating and separation of water-in-oil emulsions: An experimental study. *Int. J. of Chem. Tech.*, 2009.
- ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAM, W.; REFMAN, R.; SALMAN, M.; DARr, A.; ANZANO, J. M.; ASHRAF, R.; ASHRAF, S. Microwave chemistry: Effect of íons on dielectric heatinh in microwave ovens. *Arabian J. of Chemistry*, 2011.
- FANG, C. S.; CHANG, B. K. L.; LAI, P. M. C.; KLAILA, W. J. Microwave demulsification. *Chem. Eng. Communications*, v. 73, p. 227-239;1988.

- FANG, C. S.; LAI, P. M. C.; CHANG, B. K. L.; KLAILA, W. J. Oil recovery and waste reduction by microwave radiation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 8, p. 235-238, 1989.
- FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C.C.; SANTOS, A. F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1358-1364, 2007.
- FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, D.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1553-1561, 2008.
- SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry, *Advanced Chemistry Series* 231. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- SCHRAMM, L. L. Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley VCH, 2005.
- SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T.E., SAETHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E.E., KALLEVIK, H., Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, v.100-102, 399-473, 2003.
- SMITH, H.V., ARNOLD, K.E., Crude Oil Emulsions. In: Petroleum Engineering Handbook, Ed. H.B. Bradley, 3rd Ed., Society of Petroleum Engineers: Richardson, Cap. 19, 1992.
- SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. M. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: Uma história de sucesso no Brasil. *Química Nova*, p. 1-10, 2011.
- XIA, L.; LU, S.; CAO, G. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 271, p. 504-506, 2004.