



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Química
Trabalho de Diplomação em Engenharia Química



**Avaliação do desempenho de um novo produto químico no
processo de dessalgação do petróleo**

Cláudia Leites Luchese

Cartão: 00143507

Orientador: Professor Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, 29 de Novembro de 2010.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Reitor: Prof. Dr. Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Prof. Dr. Rui Vicente Oppermann

Pró-Reitora de Graduação: Prof^a Dr^a Valquiria Linck Bassani

Diretor da Escola de Engenharia: Prof^a Dr^a Denise Carpena Coitinho Dal Molin

Coordenador do Curso de Engenharia Química: Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Chefe do Departamento de Engenharia Química: Prof^a Dr^a Isabel Cristina Tessaro

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a toda Gerência de Otimização da Alberto Pasqualini REFAP S/A, em especial a Engenheira Química Ana Lúcia Wild, por todo o aprendizado, possibilitando e auxiliando na realização desse trabalho.

Agradeço também ao Professor Rafael de Pelegrini Soares pela orientação e auxílio na realização deste estudo. Aproveito a oportunidade para agradecer à Universidade Federal do Rio Grande Sul pelo ensino de qualidade e excelência.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. Composição química do petróleo	3
2.1. Hidrocarbonetos.....	3
2.2. Não-Hidrocarbonetos.....	3
2.2.1. Resinas.....	4
2.2.2. Asfaltenos	4
3. O sistema de dessalgação e os mecanismos envolvidos.....	5
3.1. Emulsões	6
3.1.1. Formação de Emulsões.....	6
3.1.2. Classificação das emulsões.....	6
3.1.3. Estabilidade de emulsões.....	7
3.2. Mecanismos de estabilização de emulsões.....	8
3.2.1. Efeito de Gibbs – Marangoni.....	8
3.2.2. Estabilização estérica	9
3.2.3. Estabilização por partículas	10
3.2.4. Estabilização por multicamadas.....	10
3.3. Parâmetros do processo de dessalgação do petróleo	11
3.3.1. Qualidade do cru	11
3.3.2. Injeção de água de diluição	11
3.3.3. Influência do pH da água.....	13
3.3.4. Tamanho das gotículas e quantidade de agente emulsionante.....	14
3.3.5. Temperatura.....	14
3.3.6. Idade da emulsão.....	15
3.3.7. Influência do ΔP da válvula misturadora	15
4. Tratamentos usados em refinarias para desestabilização e quebra de emulsões.....	15
4.1. Tratamento Eletrostático	16
4.2. Tratamento Químico usando Desemulsificante (tensoativo ou surfactante).....	16
4.2.1. Desemulsificante (surfactante)	18
4.2.2. Polieletrólito (polímero)	19

4.3. Ação conjunta do campo elétrico e do desemulsificante	19
5. Teste de desempenho de um novo produto químico	20
5.1. Eficiência de Dessalgação (% de extração de sal).....	21
5.2. Funcionamento do processo de dessalgação do petróleo na REFAP	21
5.3. Resultados e Discussão	23
6. Conclusões	28
Referências Bibliográficas.....	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do Efeito de Gibbs-Marangoni na gota de água (COUTINHO, 2005).	9
Figura 2: Repulsão Estérica (BRASIL, 2003).	9
Figura 3: Ocorrência de aterramento na dessalgadora.....	12
Figura 4: Esquema de dessalgação do petróleo na REFAP.....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados do teste de desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo testado em uma planta operacional da Alberto Pasqualini REFAP S/A.	25
---	----

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo dos fundamentos teóricos que fazem com que haja a formação de emulsões estáveis, representando perdas na eficiência do sistema dessalgador de petróleo em refinarias. É apresentada uma revisão bibliográfica em relação ao processo de dessalgação do petróleo, considerando sua composição química, além dos processos de estabilização e desestabilização de emulsões.

Além disso, foi avaliado o desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação de petróleo da Unidade de Destilação Atmosférica I da Alberto Pasqualini REFAP S/A. O uso desse novo produto, um polieletrólito, objetiva viabilizar o reprocessamento de tanques de petróleo contendo resíduos gerados inevitavelmente na indústria de refino.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da participação de petróleos nacionais no mercado da refinaria como carga das unidades de destilação gera diversos desafios. Estes petróleos são usualmente mais pesados, com teores de sal e sedimentos mais elevados, além de conter outros contaminantes (partículas sólidas como lodo, óxido de ferro, areia e sais cristalizados) em maiores quantidades. Isto impacta em diversos pontos do processamento e faz com que haja a necessidade de se estudar o processo de dessalgação, cuja finalidade é remover sais inorgânicos, água e sedimentos, além de outras impurezas do óleo cru.

O processo de dessalgação ocorre através da adição de água de lavagem ao petróleo, podendo haver a formação de emulsões estáveis. A estabilidade de emulsões água/óleo tem se configurado como um dos maiores problemas na indústria de refino do petróleo. Promovendo dificuldades operacionais e a redução da eficiência do conjunto dessalgador.

Os sais inorgânicos e sólidos finamente subdivididos, quando não removidos pelo processo de dessalgação do petróleo podem causar corrosão nos sistemas de topo das torres, na unidade de fracionamento atmosférica e demais sistemas subseqüentes (BRASIL, 2003). A acentuada corrosividade no topo das torres faz com que seja necessário o aumento do consumo de neutralizantes de pH (por exemplo, solução de aminas) e do inibidor de corrosão, além de dificultar o controle da adição destes produtos químicos devido à instabilidade do teor de cloretos, gerando adições ora excessivas ora insuficientes.

Quando o sistema de dessalgação apresenta baixa eficiência poderá haver sérios danos às unidades de processo, limitando o tempo de campanha e onerando o custo de processamento. Além disso, pode provocar dificuldades no escoamento devido à deposição de sais e sólidos no interior dos equipamentos, tanto nas unidades atmosféricas como nos equipamentos dos processos adjacentes do refino de petróleo, diminuindo a capacidade de troca térmica em permutadores de calor (COUTINHO, 2005).

Em trocadores de calor, a redução da eficiência de troca térmica ocorre devido à redução do coeficiente global de transferência de calor, o que provocará um aumento do consumo de combustível nos fornos de aquecimento e vaporização do petróleo, ou até mesmo levar a uma redução da carga da Unidade de Destilação, quando o forno se torna limitante.

Os contaminantes não removidos no processo de dessalgação irão se acumular nos produtos da destilação do petróleo, principalmente nas frações mais pesadas, como gasóleos e resíduo de vácuo. No óleo combustível aumentam o teor de cinzas e de sedimentos, que

podem provocar problemas nos queimadores, nos tijolos refratários e na superfície externa dos tubos. No asfalto, podem prejudicar sua ductibilidade. Podem ocasionar também o envenenamento dos catalisadores utilizados nas Unidades de Craqueamento Catalítico devido à baixa eficiência na remoção de metais, requerendo maior taxa de reposição. Nas correntes leves destinadas ao Hidrotratamento do Diesel, a elevada quantidade de cloretos pode gerar NH_4Cl , sal cloreto de amônio, que precipita em baixas temperaturas. Desta forma, aumenta a espessura da incrustação nos equipamentos, encurtando o tempo de campanha.

O objetivo do trabalho é investigar os mecanismos envolvidos nos processos de emulsificação e desemulsificação de soluções (água/óleo), que são ponto chave no processo de dessalgação do petróleo. Além disso, avaliar o desempenho de um novo produto químico desemulsificante, testado em planta para melhorar as condições operacionais do sistema de dessalgação da Alberto Pasqualini REFAP S/A, viabilizando o reprocessamento de resíduos em unidades de destilação.

2. Composição química do petróleo

A composição química do petróleo é muito complexa, no entanto, basicamente é constituído por cadeias de moléculas compostas por carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio, e compostos metálicos de vanádio, níquel, ferro, cálcio e magnésio. A composição específica de um petróleo dependerá principalmente da sua procedência.

Segundo Farah (2000), a composição do petróleo pode ser dividida, a fim de melhor explicar suas características, entre Hidrocarbonetos (moléculas contendo apenas carbono e hidrogênio) e Não-Hidrocarbonetos (espécies contendo carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais, entre outros).

2.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo pertencem a três classes diferentes: parafínicos, naftênicos e aromáticos, além de traços de olefinas.

Os parafínicos (alcanos normais e ramificados) e os naftênicos (cicloalcanos com possíveis ramificações) são compostos saturados e apolares. Os aromáticos basicamente são compostos por cadeias apolares onde predominam anéis insaturados, que são polares.

Aromáticos apresentam anel benzênico em sua estrutura, podendo ser mono ou poliaromáticos (isolados ou condensados) e podem possuir ramificações parafínicas e naftênicas. Enquanto que olefina é um hidrocarboneto alifático, ou seja, de cadeia aberta, apresentando pelo menos uma ligação dupla entre os carbonos.

Estudos efetuados por Iida et al. (2007) mostram que as parafinas são alcanos de alto peso molecular, e por isso, elas não conseguem estabilizar emulsões sozinhas. Pelo fato de serem apolares, ou seja, altamente hidrofóbicas, acabam não atuando na interface água-óleo.

2.2. Não-Hidrocarbonetos

Inseridos no grupo dos Não-Hidrocarbonetos temos as resinas, os asfaltenos e outros contaminantes orgânicos, além de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, entre outros. É possível que o petróleo contenha também compostos metálicos.

Os compostos de enxofre são os que aparecem em maior quantidade entre os compostos heteroatômicos presentes no petróleo. E assim como os compostos nitrogenados e metálicos, os compostos sulfurados podem formar gomas, dificultando o processo de refino (SPEIGHT, 2001). Em geral a concentração de compostos de nitrogênio no cru é baixa, mesmo assim, este composto é responsável pelo envenenamento dos catalisadores nos

processos seguintes à destilação atmosférica e também contribui para a formação de emulsões, dificultando o processo de dessalgação. Nos compostos oxigenados prevalecem os ácidos naftênicos, podendo acarretar acentuada corrosão devido ao seu caráter ácido.

É importante ressaltar que os heterocompostos, assim como os compostos metálicos também aumentam a estabilidade de emulsões, uma vez que o desempenho de uma unidade de refino, bem como a qualidade dos produtos obtidos no processo é consequência da concentração destas espécies.

2.2.1. Resinas

Resinas são compostos com características aromáticas que podem conter heteroátomos em sua estrutura. As resinas são compostos altamente polares e fortemente adsorventes. As resinas funcionam como agentes peptizantes dos asfaltenos e fazem com que haja estabilização das emulsões (REPSOL, 2010).

As resinas são estruturalmente semelhantes às moléculas de surfactantes, possuem uma parte hidrofílica (contendo grupos funcionais polares, que tem afinidade pela fase aquosa) e outra hidrofóbica (ou lipofílica, contendo cadeias saturadas apolares, que tem afinidade pela fase oleosa).

As menores moléculas são solúveis em fase aquosa com pH de aproximadamente 5,0. Já as moléculas maiores são normalmente solúveis na fase oleosa, porém em pH mais elevado (mais básico) também ganham solubilidade na fase aquosa.

Albuquerque et al. (2004) e Machado et al. (2003) mostraram em seus estudos que os ácidos naftênicos também podem ser inseridos no grupo das resinas. Os ácidos naftênicos são predominantemente ácidos carboxílicos monofuncionais substituídos com alquila¹, com proporções menores de ácidos aromáticos, ácidos olefínicos, compostos hidroxílicos e ácidos bifuncionais. A presença de ácidos naftênicos e seus sais, que são surfactantes e possuem certa solubilidade em fase aquosa, tende a aumentar a estabilidade das emulsões pelo seu acúmulo nas interfaces água-óleo.

2.2.2. Asfaltenos

Asfaltenos são moléculas poliaromáticas (anéis aromáticos condensados), em geral polares, estruturalmente como as resinas, só que com peso molecular mais alto, insolúveis em

¹ Alquila é um radical orgânico monovalente formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto saturado.

n-heptano e n-pentano e solúveis em tolueno e benzeno. Podem conter heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio e complexos metálicos de níquel, vanádio e ferro.

Estudos recentes feitos por Andrade (2009) revelaram que a estrutura das moléculas de asfaltenos é composta por hidrocarbonetos com partes relativamente polares, dadas por anéis aromáticos e grupos funcionais e partes apolares constituídas pelas cadeias alifáticas, os quais permitem apresentar uma dualidade polar-apolar concedendo propriedades interfaciais que estabilizam emulsões.

Asfaltenos são substâncias com superfícies ativas e por isso se unem facilmente na interface óleo/água por auto-associação formando um filme rígido na interface, este por sua vez estabiliza a emulsão diminuindo a eficiência de dessalgação.

Em seus estudos, Liu, Xu e Gao (2003) mostraram que a presença de asfaltenos no petróleo causa um aumento anormal na viscosidade do óleo cru, seu caráter e sua estrutura acabam formando um filme interfacial viscoelástico de elevada resistência mecânica. Isto não só interfere na transferência de sal do óleo para a fase aquosa, mas também dificulta a agregação de gotas de água, diminuindo a eficiência do processo de dessalgação do petróleo.

Os fenômenos atribuídos à atividade superficial dos asfaltenos são a capacidade de formar partículas em suspensão durante a produção e operações de refino, adsorção sobre sólidos e a formação de emulsões estáveis entre o óleo e a água residual. Segundo Coutinho (2005), a estabilização dos asfaltenos é atingida devido à formação de multicamadas.

3. O sistema de dessalgação e os mecanismos envolvidos

Em refinarias, o processo de dessalgação do petróleo é usado para a remoção de impurezas através da adição de água de lavagem promovendo uma mistura capaz de dissolver na água os contaminantes do petróleo. Além disso, é utilizado um campo elétrico para facilitar a separação das fases aquosa e oleosa. Então, para retirar os contaminantes do petróleo é usado um equipamento dessalgador cujo funcionamento consiste em submeter a emulsão à ação de um campo elétrico com elevada diferença de potencial entre os eletrodos. Os eletrodos estão dentro da dessalgadora e promovem a polarização das gotículas de água fazendo com que haja coalescência. O objetivo é decantar a água da emulsão juntamente com o sal do petróleo que se solubiliza na água.

Como todo processo, este também está sujeito a instabilidades, seja devido à composição química do petróleo ou a defeitos no equipamento, nos indicadores de nível, na abertura da válvula misturadora de água e petróleo, nos indicadores de vazão, entre outros.

Quando ocorrem instabilidades no processo de dessalgação pode haver o espessamento da faixa de emulsão. Isto diminui o espaço físico disponível para que haja separação das fases aquosa e oleosa, diminuindo o tempo de residência no interior do vaso dessalgador e reduzindo a eficiência do processo.

3.1. Emulsões

Emulsão é uma mistura termodinamicamente instável de dois líquidos imiscíveis, onde um é disperso na forma de gotas (fase dispersa) dentro do outro (fase contínua).

3.1.1. Formação de Emulsões

São necessárias três condições básicas para que haja formação de uma emulsão, tais como:

a) Contato entre dois líquidos imiscíveis

Ocorre naturalmente na indústria do petróleo devido à presença de água já no campo de produção.

b) Presença de um agente emulsificante

Os agentes emulsificantes podem estar presentes naturalmente tanto na água quanto no óleo. Dentre os agentes emulsificantes presentes na água, destacam-se os sólidos suspensos finamente divididos e particulados como as argilas. Os agentes emulsificantes presentes naturalmente no petróleo são fenóis, asfaltenos, resinas e compostos oxigenados de enxofre (LEE, 1999).

Os agentes emulsificantes migram para a superfície das gotas de água, formando na interface água-óleo um filme resistente que recobre a superfície das gotas de água dispersas. Segundo Schramm (1992), o agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas.

c) Energia de mistura

A agitação é causada devido ao processo de extração e produção do petróleo, ao escoamento turbulento e ao turbilhonamento principalmente de bombas e válvulas envolvidas no processo de refino do petróleo.

3.1.2. Classificação das emulsões

As emulsões podem ser classificadas em água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua. A fase dispersa é constituída pelas gotículas de dimensões

da ordem de 1 a 10 μm . A fase contínua, onde se dispersam as gotículas é o meio de dispersão. Este é o tipo mais comum de emulsão em refinarias de petróleo, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo.

Ainda é possível a existência de emulsões de óleo em água (O/A), também chamada emulsão reversa e emulsões múltiplas de O/A/O e A/O/A.

3.1.3. Estabilidade de emulsões

Um dos maiores problemas encontrados na produção e refino de petróleos pesados é a baixa eficiência do processo de dessalgação. A formação de uma emulsão água-petróleo estável é a etapa que controla os processos de tratamento eletrostático de petróleo. A composição do petróleo é determinante para a formação ou não de uma emulsão estável, principalmente quanto a sua composição de asfaltenos. No entanto, sabe-se que apenas as caracterizações físicas e químicas do óleo cru não são suficientes para explicar o comportamento no que diz respeito à estabilidade destas emulsões.

Iida et al. (2007) mostra em seus estudos que no meio apolar do petróleo, a parte polar das resinas interage com centros polares da molécula de asfaleno. Estes centros polares dos asfaltenos interagem também com outros semelhantes formando agregados de asfaltenos solvatados com resinas.

Segundo Sullivan e Kilpatrick (2002) as resinas são mais ativas na interface do que os asfaltenos e adsorvem primeiro na interface das gotículas de água. Depois as partículas de asfaltenos agregam-se ao filme de resina interfacial, dando estabilidade à emulsão pela formação de uma estrutura rígida que evita a coalescência das gotas.

A adição de resinas em asfaltenos reduz o tamanho dos agregados por perturbar as ligações π - π e interações polares entre monômeros de asfaltenos. A interação de resinas com agregados asfáltênicos apresenta os agregados na interface menos ativa reduzindo assim a estabilidade da emulsão (COUTINHO, 2005).

Al-Sahhaf, Elsharkawy e Fahim (2008), mostram em seu estudo que em baixas quantidades de compostos aromáticos, asfaltenos irão precipitar. As partículas de asfaltenos que precipitam estabilizam emulsões de água em óleo, pois nesse estado apresentam forte atividade com a interface. Ou seja, os asfaltenos precipitados podem atuar na interface água-óleo, estabilizando a emulsão.

Os resultados do estudo de McLean e Kilpatrick (1997) tendem a apoiar o mecanismo proposto no qual a estabilidade da emulsão é regulada principalmente pelo estado de solubilidade dos asfaltenos no óleo cru. Estabelecendo que os asfaltenos quando estão dentro

ou perto do ponto de precipitação são mais ativos na superfície do que aqueles que estão suficientemente solvatados ou molecularmente dispersos.

Com a diminuição das razões de resina/asfalto as emulsões tornam-se mais estáveis e a quantidade de água removida da emulsão diminui. Portanto, quanto maior for a quantidade de asfaltenos em relação à de resinas mais estável a emulsão será. Dessa forma, a relação entre resinas e asfaltenos governa o tipo de emulsão formada e a estabilidade dessa emulsão.

Segundo Kremer e Bieber (2008), os asfaltenos aumentam a estabilidade de emulsões e a sua estabilidade também pode ser afetada pelo *blending* de petróleos. Além disso, dispersões de partículas de compostos inorgânicos insolúveis tanto em óleo como em água tendem a se acumular nas interfaces água-óleo, contribuindo para a estabilidade da película interfacial que estabiliza as emulsões de óleo cru. O FeS (sulfeto de ferro II) é o sal metálico mais comumente encontrado no óleo cru, tanto por ocorrência natural como por corrosão nos campos de produção ou no transporte. Este sal é um dos principais estabilizadores naturais de emulsões encontrado nos óleos crus (PETROBRAS, 2010).

3.2. Mecanismos de estabilização de emulsões

Aqui serão apresentados os mecanismos de estabilização de emulsões disponíveis na literatura, sendo eles: o efeito de Gibbs-Marangoni; estabilização de emulsões por repulsão estérica e pela presença de partículas; e estabilização pela formação de multicamadas.

3.2.1. Efeito de Gibbs – Marangoni

A coalescência envolve a redução do filme entre as gotas até uma espessura crítica através da drenagem da fase contínua entre elas seguida pela remoção de surfactantes. Como estas espécies encontram-se adsorvidas na interface A/O, ela sofre um estresse durante a aproximação das gotas. Assim, em função da deformação da interface aparece um gradiente de tensão interfacial devido ao aumento da tensão interfacial na região em que as gotas se deformam (COUTINHO, 2005).

O efeito de Gibbs-Marangoni, mostrado na Figura 1, pode ser interpretado como um mecanismo adicional de estabilização de emulsões que promove a migração de espécies tensoativas na região da deformação, visando o restabelecimento da uniformidade da tensão interfacial.

A tendência dos gradientes de tensão, que foram criados pelo estresse na interface, seja por colisão das gotas, por cisalhamento ou alongamento pela aplicação de campo elétrico, é que se oponham a este efeito e procurem restaurar o estado inicial uniforme da interface. O

efeito de Gibbs-Marangoni descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme. Dessa forma, a desorção de espécies na região da interface é reduzida, contribuindo na estabilização das gotas de água.

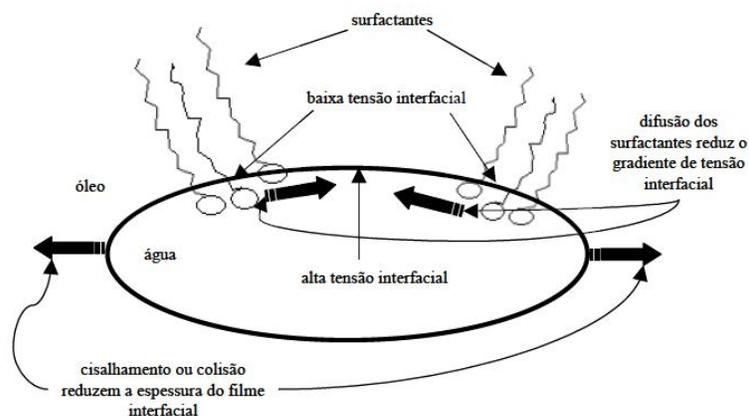


Figura 1: Representação do Efeito de Gibbs-Marangoni na gota de água (COUTINHO, 2005).

No entanto, alguns pesquisadores, entre eles Sullivan e Kilpatrick (2002) e Aske (2002), rejeitam a importância deste mecanismo em emulsões de água e petróleo. A presença/extensão deste mecanismo é questionada porque pressupõe que haja transferência de massa significativa neste sistema, enquanto a estrutura do filme (viscoelástico e rico em asfaltenos) dificultaria a movimentação dos compostos.

3.2.2. Estabilização estérica

A película de surfactantes, que se forma na interface, comporta-se como uma barreira física que impede as gotículas de água de se aproximarem o necessário para que as forças intermoleculares de atração água-água sejam de suficiente intensidade, impedindo a coalescência, como mostra a Figura 2.

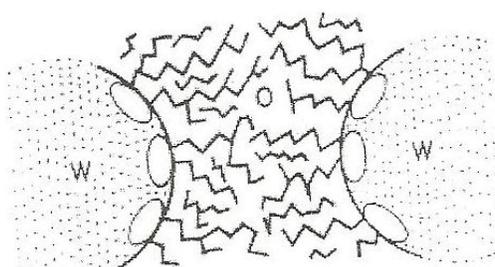


Figura 2: Repulsão Estérica (BRASIL, 2003).

Conforme mencionado anteriormente, os agentes emulsionantes são moléculas de grandes dimensões que ocorrem naturalmente no óleo cru, como asfaltenos, resinas, ácidos orgânicos, derivados de porfirina, outros compostos organo-nitrogenados, ésteres de ácidos aromáticos e outros. Todas estas substâncias contêm uma região altamente polar, favorecendo a estabilização de emulsões do tipo água em óleo.

3.2.3. Estabilização por partículas

Segundo Al-Sahhaf, Elsharkawy e Fahim (2008), para que sólidos finamente divididos estabilizem emulsões eles devem ser parcialmente “molháveis” em ambas as fases água e óleo, esta característica determina sua efetiva participação na estabilidade das emulsões. Se os sólidos permanecerem inteiramente na fase óleo ou na fase água, não serão estabilizadores de emulsões.

Quando apresentam “molhabilidade²” mista, as partículas inorgânicas sólidas finamente divididas possuem capacidade de estabilizar emulsões do tipo A/O, dificultando a coalescência das gotas. Estas partículas suspensas na emulsão na forma de colóides, cuja mobilidade faz com que se difundam até a interface A/O, formam estruturas que aumentam a rigidez do filme interfacial e a estabilidade da emulsão através de forças de repulsão estérica.

Dessa forma, quando as partículas se estabelecem na interface impedem o contato físico entre as gotículas, evitando o coalescimento. Sólidos “molháveis” são aqueles que possuem a capacidade de aderir na interface água/óleo e estabilizar emulsões. Exemplos de sólidos “molháveis” no óleo são asfaltenos e resinas. Exemplos de partículas “molháveis” na água são sólidos inorgânicos como argilas, areia, CaCO_3 e CaSO_4 (carbonato e sulfato de cálcio, respectivamente).

Quando há reprocessamento de resíduos (*slop*) nas unidades de destilação, o efeito da estabilização por partículas sólidas pode se tornar bastante significativo.

3.2.4. Estabilização por multicamadas

Petróleos ricos em ácidos naftênicos tendem a formar emulsões estáveis, principalmente quando a fase aquosa apresenta considerável alcalinidade. Tanto os ácidos naftênicos quanto seus sais (alguns insolúveis em água) têm atividade interfacial, tendendo a acumular na interface água-petróleo.

² Molhabilidade é a tendência que um determinado fluido tem de espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida. Pode ser definida termodinamicamente em termos de ângulo de contato. Quanto maior o ângulo de contato maior a molhabilidade, isto é, mais o líquido molha a superfície sólida em contato.

Sistemas compostos por agregados coloidais com alto empacotamento aumentam a estabilidade das emulsões de forma desproporcional ao aumento do teor de surfactantes. Sendo assim, os agregados formam uma microestrutura de multicamadas com surfactantes e água, intercalados. Logo, a interface tende a se tornar ainda mais estável.

Acredita-se que as emulsões de água em óleo, na maioria das vezes, sejam estabilizadas pela conjugação dos mecanismos de estabilização estérica e por partículas. Exceções ocorrem em sistemas com elevado teor de ácidos naftênicos, onde a formação de multicamadas na interface das gotas aumenta a estabilidade das emulsões.

3.3. Parâmetros do processo de dessalgação do petróleo

Os principais parâmetros que influenciam no processo de dessalgação do petróleo serão explicados a seguir.

3.3.1. Qualidade do cru

Óleos mais pesados, em geral mais viscosos, apresentam uma menor diferença de densidade em relação à água e apresentam maior quantidade de compostos emulsificantes, uma vez que estes petróleos apresentam em geral maior polaridade.

Óleos muito viscosos dificultam a difusão dos agentes emulsionantes para a interface, no entanto a ação dos produtos químicos desemulsificantes também fica prejudicada. A menor diferença de densidade mantém as gotas de água em suspensão mais facilmente, dificultando possíveis colisões.

3.3.2. Injeção de água de diluição

O processo de dessalgação exige a injeção de água de diluição para lavagem do petróleo a fim de retirar o sal e outras impurezas. A faixa típica de injeção de água de diluição recomendada é de 5 a 10% sobre a vazão de petróleo na unidade. O valor adequado pode ser calculado em função do teor de sal original do petróleo e da diluição requerida. No entanto, o limite máximo de injeção de água de diluição está relacionado com o aumento da condutividade da emulsão.

A água contendo sais inorgânicos dissolvidos é uma solução condutora de eletricidade enquanto o petróleo é não-condutor. Quando há um excessivo aumento da condutividade da fase aquosa ocorre uma elevação da corrente e perda do potencial dos eletrodos (diminuição da tensão), que caracteriza o aterramento ou curto-circuito dos eletrodos na dessalgadora. O aterramento da dessalgadora também pode ocorrer quando houver instabilidades no processo

de dessalgação e a espessura da emulsão aumentar a ponto de ocupar a região dos eletrodos, caracterizado pela elevação da corrente e a diminuição da tensão, como mostra a Figura 3.

O aterramento da dessalgadora promove queda na eficiência do processo de dessalgação e conseqüente elevação da quantidade de sal no dessalgado. Além do arraste de óleo com a salmoura, dificultando a operação da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI).

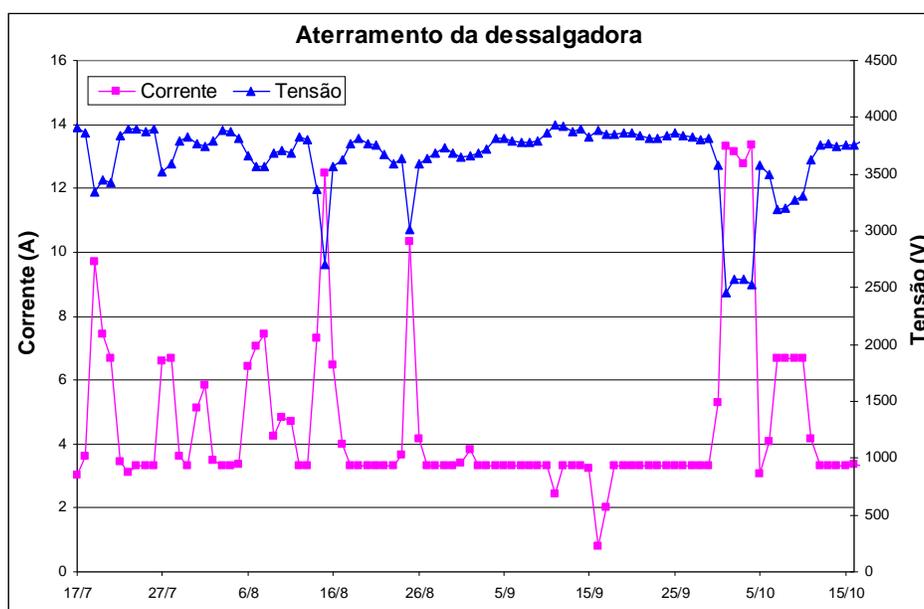


Figura 3: Ocorrência de aterramento na dessalgadora.

A quantidade de água injetada é um fator muito importante. Um aumento na quantidade de água injetada faz com que as gotículas se encontrem mais facilmente, aumentando, portanto, a coalescência das gotas, contribuindo para a desestabilização da emulsão.

Quando a quantidade de água é muito elevada, as gotículas vão perdendo a forma esférica e se deformando para conter o excesso de água nos espaços vazios, podendo promover a inversão do tipo de emulsão, isto é, a emulsão passa a ser do tipo óleo em água, podendo ainda originar emulsões múltiplas.

Segundo Iida et al. (2007), acredita-se que a presença de íons da água de lavagem colabore com a diminuição da atração eletrostática. Portanto, de acordo com este estudo, os sais da água de lavagem aumentam a repulsão entre as gotículas concedendo a emulsão uma estabilidade a floculação das gotas.

No entanto, as refinarias possuem um elevado consumo de água e com o intuito de minimizar o impacto ambiental do excessivo uso desse recurso natural é que se utiliza a água

ácida (possui esse nome por conter H_2S) proveniente da Unidade de Águas Residuais (UAR), sendo composta de condensados do topo das unidades de Destilação, Craqueamento Catalítico e Coqueamento Retardado. Logo, inevitavelmente, em refinarias a água de diluição usada em dessalgadoras contém íons.

O emprego desta água de diluição proveniente da UAR é favorecido pelo fato da dessalgadora reduzir o teor de fenóis, cianetos e outros compostos desta água residual. O petróleo contendo sal faz uma troca com a água residual contendo fenol. Ou seja, o fenol da água contaminada da UAR passa para o petróleo e o sal do petróleo passa para a água, formando a salmoura. Portanto, quando a eficiência do processo de dessalgação é satisfatória, o fenol é removido.

3.3.3. Influência do pH da água

Em unidades industriais, como é o caso neste estudo, a água de diluição usada no processo de dessalgação eletrostático tem pH de aproximadamente 8,0. Esta água pode estar contaminada com soda, pois este produto químico pode ser usado no tratamento realizado na UAR a fim de deslocar o equilíbrio e aumentar a taxa de remoção de NH_3 (amônia). Caso a soda esteja presente poderá causar a estabilização das emulsões de água em petróleos ricos em ácidos naftênicos.

Al-Sahhaf, Elsharkawy e Fahim (2008) afirmam em seu estudo que o aumento do pH da fase aquosa torna a emulsão menos estável. Na desemulsificação em pH alto, os sítios polares (carboxílicos e fenólicos) dos asfaltenos são submetidos à completa ionização levando a destruição da interface água/óleo, e eventualmente à quebra de emulsões.

No entanto, se o pH da água de diluição for muito básico, haverá formação excessiva da camada de emulsão intermediária entre o óleo e a salmoura. E com isso, haverá uma interação entre os álcalis presentes na água e os componentes ácidos presentes no petróleo (asfaltenos e resinas) que irão se acumular na interface, com conseqüente redução da tensão interfacial, estabilizando as emulsões.

O ajuste do pH da água de lavagem para o qual a estabilidade da emulsão exibe resultado mínimo é caso de estudo em McLean e Kilpatrick (1997). Neste estudo, as emulsões foram desestabilizadas em pHs básicos (pH 10-12), sem que houvesse a adição de desemulsificante. No entanto, se houvesse a adição de desemulsificante, o pH ótimo para desemulsificação de emulsões passaria de 10,0 para 7,0.

Além disso, segundo Higa et al. (2007), se o pH da água de diluição for muito baixo (em torno de 5,5), poderá causar sérios problemas de corrosão, reduzindo o tempo de vida útil do equipamento dessalgador.

3.3.4. Tamanho das gotículas e quantidade de agente emulsionante

Quanto maior for esforço cisalhante (tipo e intensidade da agitação) aplicado a uma mistura água-óleo, menor será o diâmetro das gotículas formadas e mais estável a emulsão (maior área de interface disponível para a atuação dos agentes emulsionantes).

No início da formação da emulsão água-óleo, os agentes emulsionantes estão dissolvidos na fase oleosa. Com o passar do tempo, os surfactantes migram para a interface produzindo um filme resistente ao redor da gotícula que provoca um aumento na estabilidade da emulsão.

3.3.5. Temperatura

A temperatura ideal de operação de um sistema de dessalgação depende do tipo de petróleo a ser processado. Normalmente a faixa de operação recomendável situa-se entre 120 e 150°C. (BRASIL, 2003).

A baixa temperatura de operação de uma dessalgadora faz com que o coalescimento das gotículas de água fique prejudicado devido à alta viscosidade do petróleo, diminuindo as chances de choques entre as mesmas e, por conseqüência, dificultando a difusão dos agentes emulsificantes na fase óleo. Essa baixa temperatura do processo de dessalgação pode ocorrer devido a fatores externos (por exemplo, chuvas intensas) ou fatores internos, inerentes ao processo de refino do petróleo, como por exemplo, excessiva quantidade de sujeira nos permutadores de pré-aquecimento, anteriores ao processo de dessalgação do petróleo, reduzindo a eficiência de troca térmica.

Kremer e Bieber (2008) mostram que de um modo geral, um aumento da temperatura irá melhorar a separação óleo/água na dessalgadora, pois a viscosidade do hidrocarboneto diminui à medida que a temperatura aumenta, facilitando a difusão dos agentes emulsificantes e a redução da espessura do filme interfacial. No entanto, há impactos negativos para o aumento excessivo da temperatura de dessalgação do petróleo.

Elevada temperatura implica no aumento da solubilidade de dois líquidos imiscíveis. Desta forma, a solubilidade da água no óleo aumenta, dificultando a decantação das gotas formadas e reduzindo a capacidade de desidratação do petróleo, isso resulta em alto BSW (*Basic and Sediments in Water*) no cru dessalgado.

Sabendo que a condutividade da mistura água/óleo aumenta com a temperatura podendo levar ao consumo excessivo de corrente e perda do potencial dos eletrodos, alta temperatura de dessalgação poderá levar ao aterramento da dessalgadora. Além disso, elevadas temperaturas de dessalgação promovem a vaporização do petróleo, assim como a instabilização dos asfaltenos, dificultando os procedimentos operacionais de dessalgação do petróleo. O limite máximo de temperatura está associado ao material de fabricação das buchas e isoladores, acessórios internos das dessalgadoras. Normalmente é usado teflon, a fim de evitar contaminações e de minimizar possíveis problemas elétricos.

3.3.6. Idade da emulsão

Petróleos mais leves (com maior °API) sofrem envelhecimento da emulsão mais rapidamente do que os mais pesados. Quanto mais velha for a emulsão, maior sua estabilidade, devido ao aumento da quantidade de agentes emulsionantes e sólidos na interface, espessando o filme interfacial.

3.3.7. Influência do ΔP da válvula misturadora

O objetivo da válvula misturadora é dispersar a água no petróleo, o máximo possível, sem chegar ao ponto de formar uma emulsão estável que seja impossível quebrar. Observa-se uma queda no teor de sal do dessalgado com o aumento do ΔP , e um aumento do BSW no dessalgado, e por isso a necessidade de operar no $\Delta P_{\text{ótimo}}$. Uma perda de carga muito pequena na válvula de mistura promove o contato insuficiente entre o óleo e a água de diluição, logo, resultará em um cru dessalgado com elevado teor de sal.

Caso a perda de carga na válvula misturadora seja muito elevada, poderá ocorrer a formação de gotículas muito pequenas e com isso, uma emulsão muito estável. Isto promove elevado BSW no cru dessalgado, principalmente quando é feita a adição de “slop” à carga, podendo propiciar também o arraste de óleo com a salmoura.

4. Tratamentos usados em refinarias para desestabilização e quebra de emulsões

A desestabilização das emulsões é realizada em três etapas, sendo elas, a destruição do filme emulsionante, a coalescência e a sedimentação das gotículas de água. No presente trabalho serão descritos os processos de quebra de emulsões existentes na refinaria, sendo eles divididos em Tratamento Eletrostático e Químico.

4.1. Tratamento Eletrostático

O tratamento eletrostático, também chamado de eletrocoalescência, usa um campo elétrico para o rompimento de emulsões. Este tipo de tratamento somente pode ser usado quando as partículas dispersas (água) são condutoras de eletricidade e o meio contínuo é pouco condutor (petróleo). Portanto, é usado para separar emulsões de água em óleo (A/O).

Quando um campo elétrico é aplicado a uma emulsão de água em óleo, as gotículas de água se polarizam, principalmente pela migração dos sais dissolvidos para a superfície das mesmas.

O campo elétrico induz cargas elétricas nas gotículas, orientando-as segundo as suas linhas de força. Haverá, com isto, uma força de atração eletrostática induzida entre as gotículas próximas, devido aos pólos contrários das gotas. Essa polarização provoca a distorção das gotículas para a forma elíptica. Esse alongamento das gotículas de água na direção do campo perturba a orientação das moléculas de emulsionante que formam a película. Isto facilita a ruptura do filme e conseqüentemente, aumenta a possibilidade das gotas se encontrarem e coalescerem.

Sabendo que o campo elétrico aplicado é de corrente alternada, o dipolo induzido provocado pela alternância do campo elétrico faz com que as gotas sofram distorções periódicas na forma, enfraquecendo o filme interfacial existente na interface A/O (BRASIL, 2003).

A eletrocoalescência é usada para separar emulsões de água em óleo, no entanto, não é suficiente quando se trata de reprocessamento de resíduos. Liu, Xu e Gao (2003) mostram que a eficiência de dessalgação é baixa sem adição de um agente desemulsificante. Além disso, a eficiência diminui com o aumento da concentração de asfaltenos no petróleo.

4.2. Tratamento Químico usando Desemulsificante (tensoativo ou surfactante)

Para desestabilizar emulsões são usados aditivos químicos, como desemulsificantes e polímeros, eles têm a finalidade de auxiliar no processo de dessalgação promovendo alterações na estabilidade do filme interfacial.

O desemulsificante deverá ser preferencialmente injetado na sucção da bomba de cru de modo a aproveitar o turbilhonamento e a distância percorrida até a dessalgadora, para haver uma boa mistura. Pode ainda ser injetado a montante da válvula misturadora ou entre as dessalgadoras, no caso de duplo estágio de dessalgação.

O desemulsificante deve apresentar uma forte atividade interfacial. Ao migrar para a interface água-óleo deverá deslocar as substâncias estabilizantes naturais da emulsão para que retornem à fase oleosa. Então, o desemulsificante é usado para substituir o surfactante natural na interface, e a tensão do filme formado pelas substâncias ativas e pelo desemulsificante será inferior à de um filme natural, promovendo a quebra da emulsão.

A natureza anfifílica³ das moléculas tensoativas explica sua tendência à acumulação nas interfaces, imergindo sua parte hidrofílica na água e isolando a parte hidrofóbica. Essa tendência determina sua atividade superficial, isto é, a habilidade para alterar a tensão interfacial de soluções aquosas, adsorvendo-se em interfaces e alterando a superfície de corpos hidrofóbicos ou hidrofílicos.

Para que um desemulsificante seja capaz de desestabilizar emulsões, aumentando a eficiência do processo de dessalgação do petróleo, ele deverá desempenhar satisfatoriamente as quatro ações descritas a seguir.

a) Forte atividade na interface

O desemulsificante deve alcançar rapidamente a interface e competir com sucesso por um lugar na interface onde o emulsificante se encontra alojado e, se possível, devolvê-lo para a fase oleosa. Desta forma será capaz de impedir que novos agentes emulsionantes voltem a se localizar na interface.

b) Flocculação

Um bom desemulsificante concentrado na superfície da gotícula deve apresentar forte atração por outras gotículas.

c) Coalescência

Com a flocculação, o filme emulsionante ainda é contínuo. Nos casos em que o filme é fraco (por exemplo, emulsão recente), a flocculação permite, devido à proximidade das gotículas, que a força de atração intermolecular seja suficiente para se conseguir a coalescência. Entretanto, na maioria dos casos, cabe ao desemulsificante a ação adicional de neutralizar o agente emulsionante e promover a ruptura da película, o que facilita a coalescência. O coalescimento das gotas de água, seguido da decantação só é possível através do enfraquecimento e redução da espessura do filme estabilizante da emulsão.

³ São aquelas moléculas que apresentam em sua estrutura duas polaridades diferentes associadas. Possuem um extremo hidrofílico, ou seja, solúvel em água (polar) e outro hidrofóbico, solúvel em óleo (apolar).

d) Remoção de sólidos

Os sólidos finamente divididos (estabilizadores de emulsões) devem ser removidos da interface pelo desemulsificante, que os dispersam na fase óleo ou os arrastam para a fase aquosa.

Os tensoativos podem ser classificados como iônicos (aniônicos, catiônicos e anfóteros) e os não-iônicos (não possuem cargas elétricas). Devido a essas propriedades, os surfactantes são muito explorados economicamente.

Surfactantes aniônicos são aqueles que em solução aquosa se dissociam em um ânion anfifílico e um cátion, que é geralmente um metal ou um íon de amônio quaternário. Enquanto que surfactantes catiônicos são aqueles que se dissociam em um cátion anfifílico e um ânion, geralmente do tipo halogenado.

Os surfactantes anfóteros são compostos por moléculas orgânicas cujo grupo hidrofílico pode carregar-se positiva e negativamente, ou não estar carregado, dependendo do pH do sistema.

Já os surfactantes não-iônicos são aqueles que não formam íons em solução aquosa, pois o seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como o álcool, glicol, mercaptans, éter e éster.

Na indústria do petróleo, a maioria dos tensoativos empregados como desemulsificantes são não-iônicos e podem ser usados isolada ou associadamente com outros tipos, de modo a aproveitar, neste último caso, o efeito da ação sinérgica de suas moléculas.

Os desemulsificantes têm a finalidade de promover a separação da água em óleo ou do óleo em água, devido à quebra de emulsões. A ação dos tensoativos mais lipofílicos, solúveis no óleo (desemulsificante) se dará nas emulsões de água em óleo. Os tensoativos mais hidrofílicos, solúveis em água (polieletrólito) atuarão principalmente em emulsões de óleo em água.

4.2.1. Desemulsificante (surfactante)

Normalmente, cada desemulsificante tem um efeito diferenciado para cada tipo de petróleo. Para possibilitar seu uso, quando sólidos, é feita a adição de solventes à formulação, tais como compostos aromáticos e alcoóis, que atuam como co-aditivos e/ou tornam a solução menos viscosa.

O produto químico desemulsificante é utilizado no processo de dessalgação do petróleo para aumentar a eficiência de desidratação e remoção de sais do petróleo. É o responsável pela quebra do filme emulsionante que envolve as gotículas de água, favorecendo

sua separação do petróleo. Uma vez quebrado o filme, as gotas de água ao se encontrarem coalescem e a seguir decantam. O desemulsificante tem como objetivo quebrar a emulsão de água em óleo.

4.2.2. Polieletrólito (polímero)

Além dos tensoativos, agentes de flotação como polieletrólitos orgânicos comerciais também são utilizados. Os polieletrólitos são substâncias com alta massa molar e possuem cargas elétricas distribuídas por toda a sua estrutura. Esses polímeros têm como objetivo quebrar a emulsão de óleo em água, melhorando a qualidade da salmoura.

O polieletrólito ajuda a quebrar o filme emulsionante que envolve gotículas de petróleo, evitando o envio de óleo juntamente com a água residual do processo de dessalgação (salmoura) para a Estação de Tratamento de Efluentes, viabilizando o reprocessamento de resíduos.

A função dos agentes flotantes é acelerar o processo de desemulsificação. Por ser um tensoativo mais hidrofílico (solúvel na água) atuará principalmente em emulsões de O/A, alterando o potencial zeta através do uso de flocculantes. Conseqüentemente, anula as cargas entre as partículas e o meio (ou seja, ocorre a neutralização de cargas e/ou formação de pontes interparticulares), eliminando a repulsão. Então, no instante da aglomeração das partículas o potencial zeta se torna nulo, pois a concentração de cargas elétricas se iguala, forçando a coalescência.

Potencial zeta é a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada de fluido estacionária ligados à dispersão das partículas. A finalidade do potencial zeta é controlar a estabilidade das dispersões. A estabilidade de dispersões é o resultado da adsorção de íons e o potencial zeta é a medida dessa adsorção.

4.3. Ação conjunta do campo elétrico e do desemulsificante

A ação do campo elétrico promove a deformação das gotículas. Essa deformação promove a presença de zonas desprotegidas. A criação destas zonas gera uma grande oportunidade para a ação do desemulsificante, promovendo a coalescência das gotículas de água. Por este motivo a ação conjunta destes dois efeitos é muito comum.

5. Teste de desempenho de um novo produto químico

Os efluentes de processo da REFAP que chegam a Estação de Tratamento de Despejos Industriais (ETDI) são tratados adequadamente e geram resíduos oleosos, inevitavelmente, nos sistemas de separação física do óleo da água API e PPI, drenagens do Tanque de Águas Oleosas e no flotor. Estes resíduos podem ser destinados a aterros classificados ou reprocessados nas unidades de destilação a fim de reduzir custos. Quando esse resíduo pode ser reprocessado na própria unidade de destilação é bastante interessante para a refinaria.

No entanto, o resíduo adicionado junto aos tanques de petróleo é de difícil caracterização, dificultando a realização de seu reprocessamento em unidades. Historicamente, a prática usual de reprocessamento de resíduos recuperados do separador de água e óleo é um fator causador de instabilidades no processo de dessalgação. Essa instabilidade surge devido ao espessamento de emulsões estáveis formadas no interior da dessalgadora, sendo responsável pela redução da eficiência deste processo.

Uma melhora no sistema de dessalgação do petróleo permite que seja feito o reprocessamento desses resíduos (*slop*) nas unidades de destilação. Isso representaria um enorme ganho para a refinaria, em virtude de que esse resíduo deixa de ser um custo e passa a ser carga da unidade de destilação, gerando produtos de alto valor agregado.

No mercado estão disponíveis uma série de aditivos que agem na interface da emulsão formada. Estes aditivos são chamados de desemulsificantes e podem facilitar na operação de dessalgação. Devido ao fato das propriedades dos petróleos variarem de acordo com os diferentes campos de produção, muitas vezes surgem problemas na avaliação e síntese de um determinado desemulsificante para um tipo de petróleo específico em função dos diferentes *blends* a serem processados, ainda mais quando houver a presença de resíduos.

A seleção do produto químico é feita por meio de testes de laboratório, o mais usado é o “teste da garrafa” onde se verifica a quantidade de água separada a partir da adição de diferentes concentrações de desemulsificante, mantendo outras condições constantes.

Embora o “teste da garrafa” seja bastante útil para determinação da curva de desempenho do produto químico, ele não consegue reproduzir as condições reais do campo. Por isso, a melhor forma de conhecer a efetividade dos produtos químicos disponíveis é através da realização dos testes na planta operacional. Através de um acompanhamento sistemático e da análise dos resultados é possível determinar sua eficiência já que assim são consideradas todas as variáveis e os parâmetros que podem interferir no processo de dessalgação.

Desta forma, o teste de desempenho de um novo produto químico em dessalgadoras tem como principal objetivo aumentar a eficiência do processo de dessalgação, diminuindo os problemas operacionais e aumentando a confiabilidade da unidade, o que permite maximização da produção. Portanto, um aditivo que possibilite aumentar o teor de resíduo para reprocessamento, sem que ocorram distúrbios operacionais, pode ser uma opção altamente lucrativa para a indústria do refino de petróleo.

5.1. Eficiência de Dessalgação (% de extração de sal)

Define-se a eficiência de dessalgação de uma dessalgadora ou de um conjunto de dessalgadoras por:

$$E(\%) = \frac{\text{Sal.removido}}{\text{Sal.entrada}} \times 100 = \frac{\text{Sal.entrada} - \text{Sal.residual}}{\text{Sal.entrada}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$E(\%) = \frac{S_E + \left(\frac{V_a}{V_p} \times 100 \times c \right) - S_s}{S_E + \left(\frac{V_a}{V_p} \times 100 \times c \right)} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde S_E representa o teor de sal no petróleo não tratado em ppm (partes por milhão). V_a representa o volume de água de diluição utilizado em m^3/d e V_p , o volume de petróleo em m^3/d , carga da unidade, multiplicados por c , que representa o teor de sais na água de diluição, pois este valor não pode ser considerado desprezível, em ppm. Além disso, S_s representa o teor de sal no petróleo dessalgado final, em ppm.

A extração de sais é considerada satisfatória quando $E > 95\%$ ou o teor de sal no petróleo dessalgado é inferior aos valores recomendados no projeto desses equipamentos dessalgadores. Os valores de eficiência foram calculados para o 2º estágio de dessalgação em função do número de análises disponíveis (REFAP, 2010).

5.2. Funcionamento do processo de dessalgação do petróleo na REFAP

O sistema de dessalgação da REFAP é constituído de dois estágios, permitindo maior eficiência dessa operação, sendo realizado com dessalgadoras de alta velocidade. A água de diluição pode ser injetada em três pontos do processo: na bateria de pré-aquecimento do petróleo, no 1º estágio de dessalgação e no 2º estágio de dessalgação. A montante das dessalgadoras há válvulas que promovem a mistura da água com o cru. O grau de mistura é relacionado com a perda de carga realizada na válvula.

A salmoura efluente do segundo estágio pode ser recirculada para o primeiro estágio a montante da dessalgadora, misturando-se com o petróleo também na válvula misturadora a fim de reduzir a quantidade de água industrial utilizada. Isso é feito a fim de atingir o uso sustentável da água em refinarias minimizando o excessivo consumo de água fresca. Parte da salmoura pode ser direcionada diretamente como efluente para a ETDI, sem recircular pelo 1º estágio, o que é chamado de “purga mínima”, conforme mostra a Figura 4.

As dessalgadoras são providas de um sistema de “mud wash” com salmoura recirculada por meio de bomba cujo objetivo é evitar o acúmulo de sólidos no fundo do vaso, através da criação de uma circulação na sua parte inferior. Em contrapartida, esta agitação pode causar o retorno de sólidos à interface água/óleo, estabilizando a emulsão, devido à turbulência gerada em uma região que deve ser calma a fim de facilitar a separação das fases.

Atualmente, no processo de dessalgação da REFAP já é usado um produto químico sintético como desemulsificante para a destabilização da emulsão de água em óleo. Este produto é um surfactante orgânico não-iônico, possui alto peso molecular e é solúvel em óleo (hidrofóbico). Composto por uma mistura de agentes desemulsificantes e umectantes, além de outros agentes de superfície ativa, não contém metais pesados ou halogênios. Possui uma elevada eficiência em uma ampla gama de tipos de cru. Promove a rápida e completa remoção da água, auxiliando na remoção de sais e sólidos do cru e facilitando na desemulsificação do petróleo bruto. São injetados 12 ppm deste produto químico no petróleo a montante da bomba de carga de óleo cru para que o tempo e a turbulência do sistema permitam garantir sua distribuição em todo o óleo cru.

A injeção deste surfactante não-iônico objetiva acelerar a quebra da emulsão, pois permite a transferência de sais e sólidos filtráveis para a fase aquosa. Além disso, é utilizado para manter o óleo livre de água.

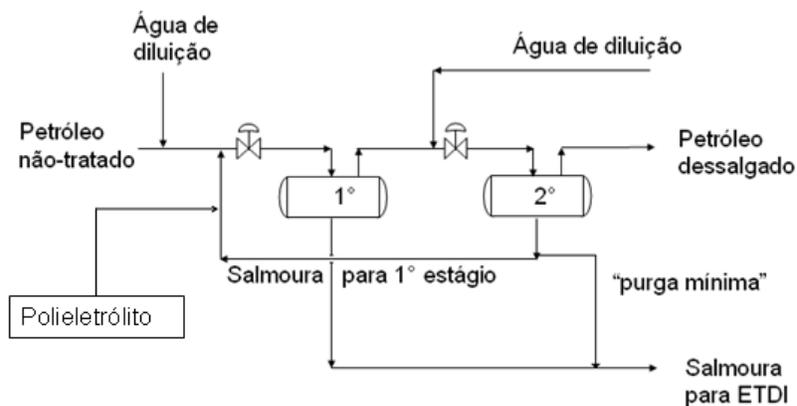


Figura 4: Esquema de dessalgação do petróleo na REFAP.

A proposta deste teste visa continuar com a injeção deste produto surfactante não-iônico e acrescentar um novo produto químico capaz de separar a emulsão de óleo em água viabilizando o reprocessamento de um tanque de petróleo contendo resíduos (*slop*).

O novo produto químico sintético é um copolímero catiônico de acrilamida, um polieletrólito que possui alto peso molecular e baixa viscosidade, cuja formulação exata não é aberta por tratar-se de uma informação confidencial. Ao entrar em contato com uma solução aquosa, abre a cadeia polimérica oferecendo maior área de contato com grupos funcionais carregados positivamente. O óleo é composto por hidrocarbonetos com grupos funcionais carregados negativamente e por isso a atração por este polímero é tão significativa. Este polímero atrai quantidade suficiente de hidrocarbonetos para desestabilizar a emulsão formada e coalescer o óleo, evitando o arraste de óleo na salmoura. Além disso, possui elevada ação desemulsificante, é resistente às altas temperaturas, solúvel em água (hidrofílico) e coalesce o óleo presente na salmoura, clarificando o efluente.

O teste iniciou com a injeção do tanque de petróleo contendo *slop* para reprocessamento, no dia 20 de outubro às 18h e foi possível perceber problemas operacionais, arraste de óleo com a salmoura e o aterramento de alguns eletrodos nas dessalgadoras.

O polímero foi injetado na recirculação da salmoura do 2º para o 1º estágio do processo de dessalgação do petróleo à montante da válvula misturadora a fim de aproveitar o seu turbilhonamento. O mesmo foi adicionado neste ponto por ser solúvel em água. O ponto de injeção do novo produto está indicado na Figura 4.

A quantidade de produto a ser injetada foi testada em laboratório, pois tanto a injeção de desemulsificante insuficiente quanto em excesso causa perdas de eficiência de dessalgação (RAMALHO, 2001). Os resultados deste teste indicaram 30 ppm do polieletrólito sobre a vazão total de água de diluição circulando no sistema como o valor ideal, pois nessa concentração ocorreu a melhor e mais rápida separação da emulsão de água em óleo.

5.3. Resultados e Discussão

Para a descrição dos resultados do teste que avalia o desempenho do novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo serão usados valores comparativos a fim de proteger os dados operacionais da planta. O uso dessa normalização permite avaliar aumentos e reduções em relação do caso BASE, onde não havia a presença de *slop*. Durante o teste, o sistema de “mud wash” permaneceu desligado.

A Tabela 1 mostra os resultados do teste, onde os dados adotados para a determinação do caso BASE foram referentes aos 20 dias anteriores ao início da realização do teste. A segunda coluna desta tabela representa o percentual de resíduo injetado para reprocessamento, sobre a vazão total de petróleo, carga da unidade. A coluna 3 representa a vazão de petróleo e a coluna 4 representa a quantidade de sal no petróleo, antes da entrada no sistema de dessalgação. As colunas 5 e 6 desta tabela mostram os resultados das análises do teor de sal no cru dessalgado do 1° e do 2° estágio, respectivamente. A última coluna mostra o comportamento da eficiência em diferentes dias da realização do teste. A injeção do polieletrólito iniciou no dia 21 de outubro às 20h05min.

As amostragens para realização de análises foram realizadas às 06h30min e por este motivo, os resultados do dia 21 de outubro, na Tabela 1, consideram apenas a presença do tanque de resíduo na unidade de processamento, sem a presença do novo produto químico.

Pelos resultados obtidos podemos verificar que no dia 21 de outubro quando o tanque de resíduo já estava sendo reprocessado e ainda não havia sido adicionado o polieletrólito, houve uma melhora no processo de dessalgação em relação ao caso BASE. Visto que a quantidade de sal no dessalgado, tanto do 1° como no 2° estágio diminuiu. Além do leve aumento na eficiência. Isso ocorreu apenas fazendo modificações nos parâmetros operacionais da planta, sendo eles:

- O aumento da temperatura de dessalgação.
- O aumento da quantidade de água de diluição injetada antes do 2° estágio de dessalgação.
- O aumento da quantidade de salmoura recirculada do 2° para o 1° estágio.
- A diminuição do delta de pressão da válvula misturadora do 1° estágio de dessalgação.

Pelo acompanhamento das variáveis do processo de dessalgação, ao longo de um período de três meses, foi possível perceber que sempre que foi feito um incremento na quantidade de água para o sistema, sendo antes da 1ª BPA, antes do 1° estágio (que inclui a quantidade de água de recirculação de salmoura do 2° para o 1° estágio), ou então, antes do 2° estágio, houve melhoras significativas no processo de dessalgação.

A formação de emulsão estável pode ser causada devido à elevada perda de carga na válvula misturadora, e por isso foi realizada a diminuição do ΔP da válvula misturadora.

Parte do acompanhamento do teste é feita através da verificação da faixa de emulsão nas dessalgadoras. Isto é feito por amostradores de nível presentes no vaso dessalgador, chamados de “try-cocks”, distanciados 254 mm um do outro. A verificação é visual e realizada manualmente pelo operador de campo. A verificação visual do nível de emulsão, realizada ao longo do teste, foi convertida para um valor que representa o volume de emulsão

presente na dessalgadora no instante da verificação. Esta conversão foi realizada a fim de facilitar a discussão destes resultados.

Tabela 1: Resultados do teste de desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo testado em uma planta operacional da Alberto Pasqualini REFAP S/A.

	Resíduo	Petróleo		1º estágio	2º estágio	Relação de Eficiência
		Vazão	Sal	Sal	Sal	
BASE*		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
21/out	3,8%	1,044	1,482	0,559	0,679	1,088
22/out	2,6%	1,044	-	-	-	- **
23/out	3,3%	1,044	-	-	-	- **
24/out	3,5%	0,898	-	-	-	- **
25/out	5,2%	0,889	-	0,326	0,634	- **
26/out	4,9%	0,889	-	0,419	0,551	- **
27/out	4,2%	0,889	-	0,326	0,618	- **
28/out	4,7%	0,889	1,366	0,326	0,355	1,148
29/out	6,2%	0,889	-	0,326	0,385	- **
30/out	5,2%	1,010	-	0,186	0,302	1,146
31/out	4,5%	1,010	-	0,279	0,475	- **
1/nov	4,9%	1,043	1,162	0,326	0,460	1,124
2/nov	4,8%	1,044	-	0,279	0,317	- **
3/nov	4,5%	1,044	-	0,279	0,302	- **
4/nov	0,0%	1,015	-	0,652	0,520	1,100

*Média de 20 dias.

**O cálculo da eficiência em relação à eficiência do caso BASE na Tabela 1 depende das análises do teor de sais na água de diluição, e como essa amostragem é feita apenas duas vezes por semana não foi possível obter mais resultados de eficiência.

Antes de adicionar o polímero no sistema dessalgador, no dia 21 de outubro às 20h, foi feita a verificação do nível da interface água-petróleo do 1º estágio, que é o mais crítico, e foi possível estimar o volume de emulsão presente (ELKIND, 1998). Neste momento, a emulsão estava ocupando 15,5% do volume total do vaso. Após a injeção do produto e passado o tempo de resposta do sistema, no dia 22 de outubro às 01h45min, foi realizada novamente a leitura da interface, a emulsão passou a ocupar 8,6% do volume total, comprovando que o produto promoveu a diminuição do volume da emulsão. Causando, assim, melhoras na qualidade da salmoura com o tempo, esta foi clareando aos poucos até ficar completamente límpida.

A partir do dia 22 de outubro é que os resultados das análises consideram que tanto o *slop* quanto o polieletrólito estavam presentes na unidade. Isso significa que os resultados que

devem ser observados para determinar a efetividade do polímero são aqueles obtidos a partir do dia 22 de outubro. No entanto, entre os dias 22 e 24 os resultados das análises de sal nos petróleos dessalgados tanto do 1º como do 2º estágio estavam incoerentes, pois os equipamentos de análise estavam descalibrados, e por isso foram desconsiderados. Portanto, a partir das análises do dia 25 de outubro é possível avaliar o desempenho do produto químico na planta operacional.

A Tabela 1 mostra que no dia 25 de outubro, com a injeção de 5,2% de resíduo sobre a vazão total do tanque de petróleo para reprocessamento, houve melhoras na quantidade de sal retirada, pois este diminuiu consideravelmente no 1º estágio de dessalgação, em relação ao valor do caso BASE. Assim como aconteceu nos dias 26 a 28 de outubro, comprovado pelo aumento significativo no resultado da eficiência do dia 28 de outubro.

Para verificar o comportamento da unidade processando o tanque de petróleo com resíduo sem a presença do polieletrólito, e a fim de comprovar a eficiência do produto, no dia 28 de outubro às 10h foi parada sua injeção, que até então havia permanecido constante. Após um determinado tempo (aproximadamente 25 minutos) a salmoura apresentou óleo e ao longo do dia 28 de outubro a salmoura voltou a clarear, apenas pelo aumento no nível da dessalgadora.

Para comprovar a eficiência do produto, foi feita a leitura da interface durante o período de retirada do polieletrólito, no dia 28 de outubro. Às 09h30min, ainda com a injeção do produto, a emulsão ocupava 8,6% do volume total do vaso. Após 1h e 15 min da parada de injeção do produto, a emulsão ocupava 30,6% do volume total. Logo, sem a presença do polieletrólito, o volume da emulsão aumentou mais de três vezes.

A fim de testar a eficiência do surfactante orgânico não-iônico, foi aumentada sua dosagem de 12 para 18 ppm, sobre o valor total de carga da unidade. Após 45 min foi realizada novamente a leitura da interface, onde havia presença de 16,6% de emulsão em relação ao volume total da dessalgadora. Comprovando que houve diminuição do volume da emulsão pelo aumento da quantidade injetada do surfactante não-iônico, provavelmente devido à elevada quantidade de óleo na emulsão, o efeito deste produto foi significativo, pois atua em emulsões de água em óleo.

As análises do dia 29 de outubro, mesmo sem a adição do polieletrólito, apresentaram praticamente a mesma remoção de sal do que quando estava sendo injetado o polieletrólito. Este fenômeno ainda está sendo estudado, mas por enquanto consideramos que há duas possibilidades que podem explicar este fato. A primeira delas é que ainda havia produto diluído agindo dentro da dessalgadora. Já a segunda hipótese é que a concentração de

dosagem de 30 ppm do polieletrólito saturava a solução de água/óleo, e este, por sua vez, parava de agir na emulsão. A segunda hipótese mostra-se mais coerente, uma vez que os resultados de remoção de sal foram praticamente constantes entre os dias 27 e 29 de outubro.

Ainda no dia 29 de outubro às 16h45min houve aterramento da dessalgadora do 1º estágio e nessa condição operacional ruim, às 17h, foi religada a injeção do polieletrólito, dosando agora 25 ppm de produto químico sobre a vazão total de água no sistema de dessalgação, promovendo melhoras na condição da salmoura e diminuição da espessura da emulsão.

Os resultados das análises de sal do dia 30 de outubro foram os que apresentaram melhores valores em eficiência de remoção de sal, mostrando a necessidade de otimizar a quantidade de polieletrólito adicionado no sistema dessalgador.

Porém no dia 30 de outubro, em virtude de modificações na carga da unidade, às 09h30min a emulsão voltou a ocupar 30,6% do volume total disponível na dessalgadora. Essa condição permaneceu semelhante até o dia 02 de novembro, quando houve normalização da carga. Mesmo com a injeção do produto não houve diminuição do volume de emulsão.

No dia 03 de novembro, às 02h25min, o volume da emulsão ocupava 30,6% do volume total disponível, às 09h30min foi diminuída a taxa de injeção de polieletrólito, de 25 para 20 ppm. Essa modificação promoveu, em apenas 30 minutos, uma redução do volume da emulsão, que passou a ocupar 24,1% do volume total da dessalgadora. No entanto, esse efeito não teve comprovação em eficiência de remoção de sal.

O teste finalizou no dia 03 de novembro às 14h11min devido ao furo no permutador resfriador de salmoura, que impediu a injeção do tanque de petróleo contendo o resíduo.

É possível verificar a eficiência do produto, uma vez que as análises do dia 04 de novembro explicitam um aumento no valor da análise de sal no dessalgado tanto no 1º como no 2º estágio de dessalgação. Isso mostra uma queda na remoção de sal, em comparação aos resultados das análises anteriores, quando havia polieletrólito sendo adicionado. Além de mostrar uma queda da eficiência do sistema de dessalgação, mesmo sem a injeção do tanque de petróleo contendo resíduo.

6. Conclusões

A injeção do novo produto melhorou a qualidade da salmoura fazendo com que o controle sobre as condições operacionais do sistema de dessalgação fosse facilitado. A programação feita antes do início do teste previa o aumento gradual da quantidade de resíduo a ser reprocessado, isso não foi possível devido a distúrbios operacionais. A máxima vazão do tanque de resíduo processado, sem que ocorressem danos a qualidade da salmoura, foi de 5% sobre a carga total de petróleo na unidade.

Apesar da melhora na quantidade de sal retirado do petróleo e do aumento da eficiência do processo de dessalgação, os resultados de sal no petróleo dessalgado ainda não são satisfatórios, excluindo o resultado de sal do dia 30 de outubro, o único que atendeu as especificações estabelecidas anteriormente ao início do teste. É possível ressaltar que a condição da salmoura mostrou-se bem melhor enquanto o produto estava sendo utilizado.

A partir da análise dos dados pode-se concluir que deverá ser realizado um novo teste, a fim de determinar a quantidade ótima de injeção de polieletrólito, pois os melhores resultados de remoção de sal estão localizados nos dias em que a injeção de polieletrólito foi de 25 ppm, concentração diferente da encontrada nos testes de laboratório.

Devido ao furo no permutador resfriador de salmoura, a injeção do tanque de petróleo contendo resíduo precisou ser parada e por isso não possível avaliar os resultados da injeção de 20 ppm do polieletrólito.

Em função dos bons resultados obtidos com o aumento da concentração do surfactante não-iônico de 12 para 18 ppm, diminuindo o volume de emulsão na dessalgadora, é importante que a taxa de injeção deste produto seja reavaliada e otimizada, oferecendo melhorias à desestabilização de emulsões e as condições operacionais do processo de dessalgação da Alberto Pasqualini REFAP S/A.

Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, F.C. et al., *Estudo de Metodologias para Determinação de Ácidos Naftênicos de Petróleos Nacionais*. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Brasil, 2004.

AL-SAHHAF, T.; ELSHARKAWY, A. e FAHIM, M., *Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions: Effect of Oil Atomacity, Resins to Asphaltene Ratio, and pH of Water*. In: *Petroleum Science and Technology*, 26. p. 2009 – 2022. 2008.

ANDRADE, J.M., *Remoção, por flotação, de óleos em águas produzidas na indústria de petróleo: eficiência e modelagem do processo*. In: Tese de Doutorado, Natal, RN, 2009. 173 f.

ASKE, N., *Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis*, PhD dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002.

BRASIL, N.I., *Tratamento de Petróleo – Desidratação/ Dessalgação de Petróleos*, Comunicação interna PETROBRAS S.A, Brasil, 2003.

COUTINHO, R.C.C., *Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleos*, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 112 p., 2005.

ELKIND, R., *Vasos de Processo: Natural Gas Processors Suppliers Association – Partial Volumes in Horizontal Cylinders*. Cortesy of Chicago Bridge & Iron. Co. pg. 55. Petrobras – SEREC/CEN – SUD. Abril, 1998.

FARAH, M.A., *Caracterização do petróleo e seus derivados – Petróleo e Combustíveis*, Comunicação interna PETROBRAS S.A, Brasil, 2000.

HIGA, C.M. et al., *Minimização do Consumo de Água: O caso de uma refinaria de petróleo*. In: 4º PDPETRO, Campinas, São Paulo, Brasil, 21 a 24 de Outubro de 2007.

IIDA, P. H. et al., *Estudo do Efeito da Água em Emulsões de Petróleo*. In: 4° PDPETRO, Campinas, São Paulo, Brasil, 21 a 24 de Outubro de 2007.

KREMER, L. e BIEBER, S., *Rethink desalting strategies when handling heavy feedstocks*. In: Hydrocarbon Processing. Texas, p. 113 – 120, September, 2008.

LEE, R.F., *Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions*. In: Spill Science & Technology Bulletin, v. 5, n. 2, p. 117 – 126, 1999.

LIU, G., XU, X., GAO, J., *Study on the Compatibility of Asphaltic Crude Oil with the Electric Desalting Demulsifiers*. Research Institute of Petroleum Procession, East China University of Science and Technology. In: Energy & Fuels 2003, 17, p. 543-548, Shanghai, China.

MACHADO, J.P.S.E. et al. *Influência do óleo nacional pesado na corrosão de aços inoxidáveis*. In: 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2003. Rio de Janeiro: UERJ, 2003.

MCLEAN, J.D; 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.

PETROBRAS, 2010. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em 10/09/2010.

RAMALHO, J.B.V.S., *Avaliação da Separação Água-Óleo em Campo Injetando Desemulsificante através da Linha de Gás-Lift*. Boletim Técnico da Petrobrás. Rio de Janeiro. N. 44 (1/4): 37 – 40, jan./dez. 2001.

REFAP S/A, 2010. Relatórios internos de comunicação Petrobras.

REPSOL, 2010. Disponível em <<http://www.repsol.com.br>>. Acesso em 05/10/2010.

SCHRAMM, L. L. *Emulsions, Fundamentals and applications in the petroleum Industry*. Advances in Chemistry Series: 231, 1992.

SPEIGHT, J.G.; *Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley & Sons. 2001.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K., *The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 3389-3404, 2002.