

NOVO SILICONE ANTIESPUMANTE PARA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Felipe Nascimento ¹

INTRODUÇÃO

A separação do gás e da água presentes no petróleo cru logo após sua extração ocorre, na maioria das vezes, em unidades chamadas de separadores trifásicos. Esse processo físico-químico é facilitado por aditivos que previnem e reduzem a espuma que naturalmente se forma, de modo que sejam necessários em todas as plataformas e estejam diretamente relacionados à produtividade de petróleo. Os silicones são os polímeros que melhor cumprem esse papel devido a uma combinação única de fatores:

- alta visco-elasticidade da cadeia siloxano principal, que possui baixas barreiras energéticas para adotar diferentes conformações;
- baixa energia superficial dos grupos orgânicos ligados à cadeia principal, geralmente metilas;
- elevada estabilidade química e resistência térmica;
- alto grau de liberdade para talhar materiais otimizados para cada tipo de aplicação, variando: grau de polimerização; estrutura (linear, cíclica, elastomérica, resina); e grupos orgânicos ligados à cadeia principal (metilas, fenilas, aminas, halógenos, poliéteres, etc.).

A evolução da indústria e, em especial, do setor petroquímico, no entanto, tem exigido aditivos cada vez mais específicos. Com o crescimento da exploração em águas ultra-profundas no Brasil, há uma demanda por aditivos antiespumantes de alto desempenho e de baixo impacto na qualidade do óleo que segue para tratamentos hidrocatalíticos nas refinarias. O objetivo desse trabalho foi desenhar uma nova tecnologia de aditivo siliconado para petróleo, através da análise de diferentes famílias de silicone existentes em outros mercados, como tintas e cosméticos.

METODOLOGIA

¹ Bacharel em Química Tecnológica (UNICAMP) e especialista em surfactantes da DOW Brasil, felipe.nascimeto@dow.com;

Seguindo um Desenho de Experimentos Fatorial Fracionado, a ação antiespumante de dez famílias diferentes de silicone foi avaliada em laboratório, de acordo com o método de células de envelhecimento pressurizadas. Amostras de 100 mL de petróleo (graus API 22, 24 e 26) foram tratadas com 20 ppm de antiespumante, pressurizadas a 200 psi em células cilíndricas e envelhecidas em estufa de rolamentos (20 rpm) a 60 °C durante 2 h. Após depressurização em condição ambiente, foi monitorado visualmente o volume inicial de espuma, bem como sua cinética de rompimento ao longo do tempo.

Para avaliação do impacto dos aditivos antiespumantes na qualidade do óleo e da água residual de separação, foram preparadas emulsões de água salina (50 g/L de NaCl) em amostras de petróleo desidratado, contendo 50 ppm de antiespumante. Em seguida, foi realizada a separação de fases com auxílio de aditivo desemulsificante não siliconado, a 60 °C. Foi avaliado o teor de silício, por Espectrometria de Absorção Atômica, na fase oleosa; e o teor de óleos e graxas (TOG), por gravimetria, na fase aquosa.

Em todos os testes foi utilizado como referência um aditivo antiespumante de PDMS (polidimetilsiloxano), contendo 27.5% de ativos em solvente orgânico alifático.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

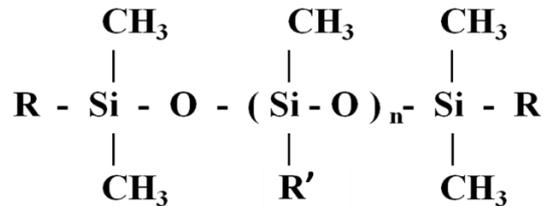
Dentre as diversas tecnologias cobertas pelo desenho de experimentos, a mais efetiva no controle de espuma em laboratório foi uma dispersão aquosa de polisiloxano modificado organicamente, preparada na planta da Dow Hortolândia com engenharia e recursos locais.

Como típico de dispersões poliméricas aquosas, o material possui aspecto leitoso, além de baixa viscosidade (50 cP), estreita distribuição de tamanho de partícula e longas (superiores a um ano) estabilidades físico-química e microbiológica. O novo material cumpre com os requerimentos de teores máximos de ativos normalmente estabelecidos: possui concentração de siloxano inferior a 10% (em peso), o que representa um teor de silício calculado inferior a 3.8% ao se considerar a proporção molar média dos elementos constituintes do material, conforme representado na Figura 1.

O Gráfico 1 apresenta o resultado dos testes antiespumantes em células de envelhecimento pressurizadas. As amostras com o novo aditivo geram uma redução significativa no volume de espuma que se forma ao longo do tempo no petróleo, apresentando efeito similar (a partir de dois minutos de teste) e até mesmo superior (nos dois minutos

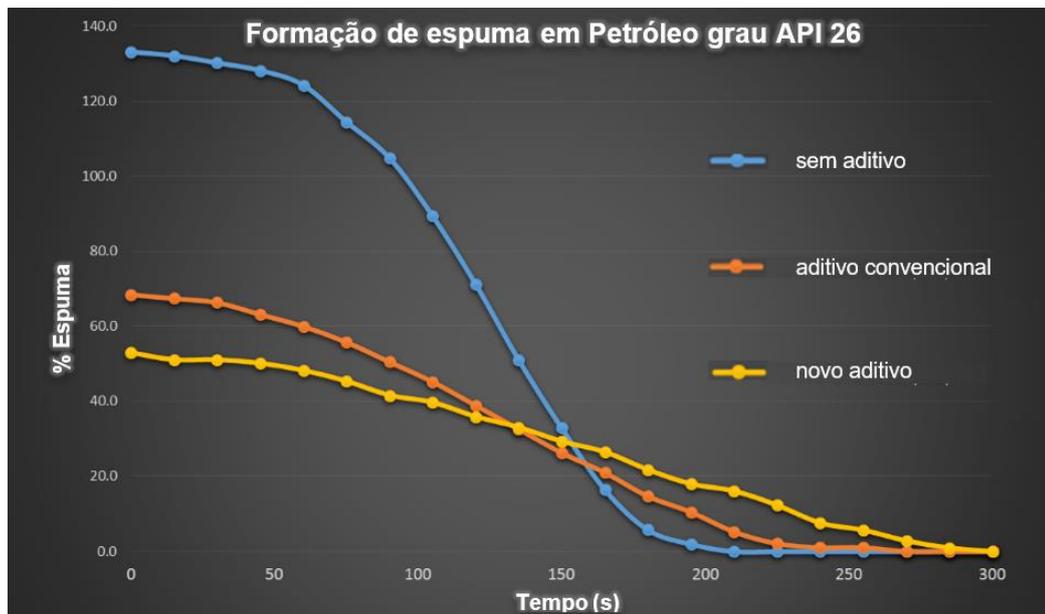
iniciais) em relação ao material de referência, segundo comparação estatística (ANOVA) com grau de confiança igual a 95%.

Figura 1 - Representação planar do polímero de polisiloxano, sendo R e R' grupos orgânicos



Fonte: produzido pelo autor.

Gráfico 1 - Análise do controle de espuma em petróleo



Os resultados obtidos para o teor de óleos e graxas na fase aquosa de separação estão descritos no Gráfico 2. A análise de variâncias com grau de confiança de 95% não identifica diferenças significativas entre as diversas replicatas dos tratamentos, indicando que tanto o aditivo convencional quanto o novo antiespumante base água não apresentam nenhum impacto no TOG da água residual.

Por fim, o Gráfico 3 apresenta o efeito do novo aditivo base água sobre o acúmulo de silício na corrente oleosa de separação. O novo aditivo controlador de espuma produziu os menores teores de silício em todas as amostras, mostrando, até mesmo, resultados inferiores

ao limite de detecção da metodologia. Em relação à nova tecnologia, o aditivo antiespumante convencional resultou em níveis de Si de duas a oito vezes superiores.

Gráfico 2 - Avaliação do Teor de Óleos e Graxas (TOG) na água residual de separação

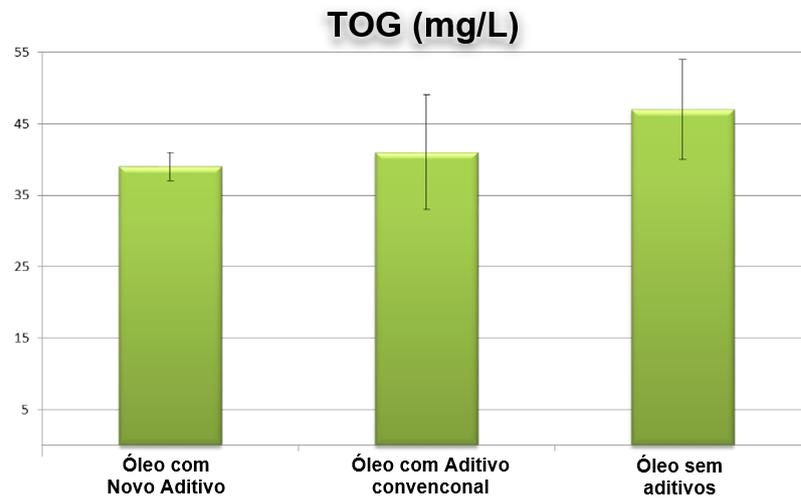
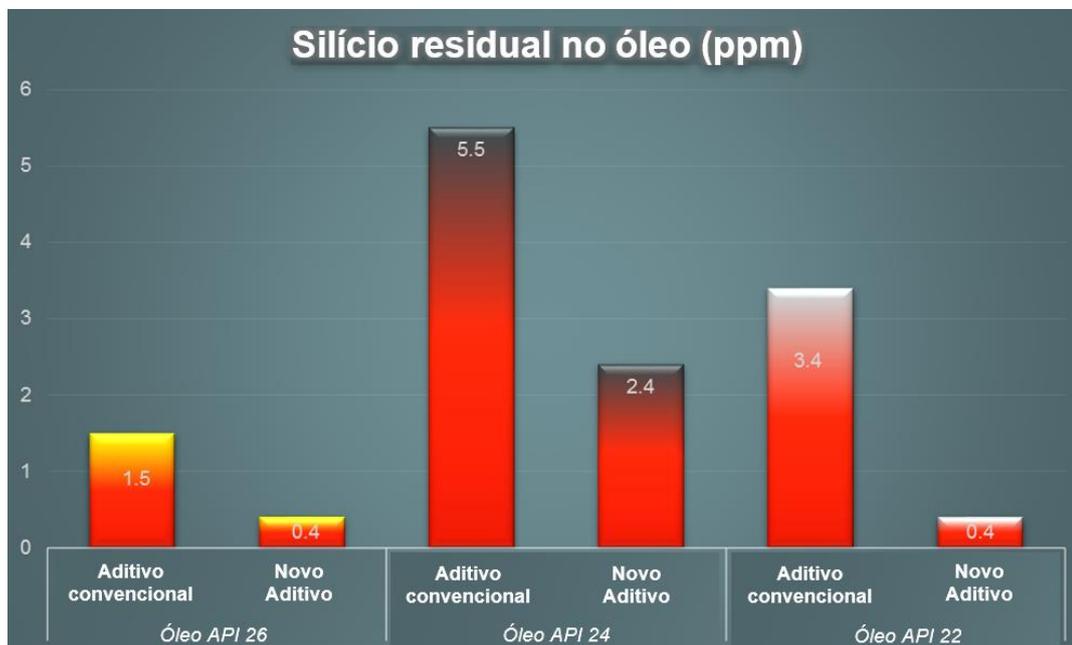


Gráfico 3 - Análise do teor de Silício residual em distintos petróleos



Por suas variáveis estruturais e propriedades físico-químicas, o novo material cumpre com os requisitos para romper e prevenir a formação de espumas, ao mesmo tempo em que apresenta certo caráter hidrofílico que pode alterar significativamente seu coeficiente de partição entre óleo e água.

Vale destacar que análises complementares realizadas em petróleo sem aditivos químicos também indicaram a presença de silício, provavelmente oriundo do poço e da extração. A análise por AAS apenas indica a presença do elemento silício, mas não sua origem: se natural, de sílicas e silicatos do óleo; ou se de aditivos sintéticos siliconados.

Com base nisso e na variação dos valores médios encontrados, não foi possível concluir se há, de fato, uma diferença significativa no resultado devida exclusivamente ao novo controlador de espuma. O Gráfico 3 indica uma forte tendência que deve ser explorada e monitorada com testes integrados a longo prazo, envolvendo diferentes pontas da cadeia, desde a produção até o refino.

Após o desenvolvimento em laboratório, o novo material foi validado pela Petrobras através de testes de longa duração em mais de 10 plataformas diferentes, gerando bons resultados em todas, sem a necessidade de mudanças nas instalações.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através de um extenso desenho de experimentos envolvendo diferentes famílias de polímeros de silicone, foi desenvolvido um aditivo base água para controle de espuma em separadores trifásicos de petróleo. Análises de desempenho mostraram que o novo material apresenta efeito antiespumante similar ou até mesmo superior ao aditivo convencionalmente utilizado, base solvente. Mesmo sendo base água, não há alteração na qualidade da fase aquosa de separação, conforme indicado por análises de TOG. Na verdade, a mudança do meio contínuo para água atribui ao novo material um potencial de reduzir o acúmulo de silício no petróleo, conforme mostraram análises por Espectrometria de Absorção Atômica em óleos de diferentes graus API. Por fim, o sucesso da nova tecnologia foi validado por testes a longo prazo em mais de dez plataformas diferentes da Petrobras.

O novo produto foi totalmente desenvolvido na Dow Brasil, incluindo a concepção do material, o desenvolvimento em laboratório e os testes de produção em planta, na unidade de Hortolândia, em São Paulo. O desenho do produto foi limitado ao uso de tecnologias locais, fato que não impediu, no entanto, uma solução inovadora e efetiva, cuja aplicação atualmente está sendo expandida a outros países.

Palavras-chave: antiespumante; controle de espuma; silicone; separação gás / óleo.

AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer ao suporte das equipes de cada plataforma da Petrobras nas quais o novo aditivo foi testado; e em especial ao João Ramalho e ao Osvaldo Karnitz Júnior do CENPES/Petrobras pela colaboração com os testes e com as discussões técnicas.

REFERÊNCIAS

- Denkov, D. N. (2004). Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams. *Langmuir*, 20(22), 9463–505.
- Rodrigues, A. F. (2013). Theoretical studies on siloxanes adsorption on γ -Alumina surfaces [PhD thesis, Federal University of Juiz de Fora].
- Fraga, A. K.; Rezende, D. A.; Santos, R. F.; Mansur, C. R. E. (2011). Method to evaluate foaming in Petroleum. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 5(1), 025–033.