



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE MICROONDAS NO AQUECIMENTO DE DIFERENTES EMULSÕES ÁGUA/PETRÓLEO

Raquel C. C. Coutinho^{1*}, Elizabeth M. Moreira¹, Andrea de R. Pinho¹, Mauri J. B. Cardoso¹,
Cláudio R. R. da Silva¹, Patrícia S. M. D. da Cunha¹, Gabriela P. Alt²

¹ Petrobras/Cenpes, Cidade Universitária Q.7, CEP 21949-900 – RJ

² CHEMTECH Serv. Eng. e Soft. Ltda, R. da Quitanda, 50/21º andar, CEP 20011-030 – RJ

*rcoutinho@petrobras.com.br

Resumo – Um sistema reacional para o processamento de hidrocarbonetos sob pressão mediana, foi desenvolvido a partir de adaptação de um reator inserido na cavidade de um forno assistido por Microondas (MO). Foram levantadas as taxas de aquecimento de óleo cru e de sistemas de interesse da indústria de petróleo. Foram estudadas emulsões água-petróleo oriundo da Bacia de Campos, Estado do Rio de Janeiro. Observou-se que as taxas de aquecimento são função da polaridade da carga irradiada, e que o aquecimento via microondas poderá ser uma técnica vantajosa em processos na indústria de petróleo que tenham limitações de aquecimento por vias convencionais, ou que sejam beneficiados pelo fenômeno de aquecimento localizado.

Palavras-Chave: Microondas; Emulsões de Água-em-óleo, Petróleo

Abstract – A newly adapted reactor for hydrocarbon microwave-assisted processing at pressure up to 35 bar was developed. In this study, microwave heating rates of petroleum industry typical feedstock were evaluated. It was shown that these rates were influenced by the polar characteristics of the materials involved. Water-in-crude oil emulsions were analyzed and it was viewed that more efficient microwave absorptions, noticed by the temperature increase, were ruled by the polarity of the aqueous phases.

Keywords: Microwave-enhanced Process, Water-in-oil Emulsions, Crude Oil

1. Introdução

Microondas (MO) são radiações eletromagnéticas não ionizantes com comprimento de onda da ordem de 1 a 30 cm, e com frequência no intervalo amplo de 300 MHz a 300 GHz. Nos fornos de microondas domésticos e nos equipamentos para abertura de amostras, é geralmente utilizada a frequência de 2,45 MHz e comprimento de onda de cerca de 12cm, com potência da ordem de 1000W. No forno ou no reator de microondas, o aquecimento é seletivo, em função de determinadas propriedades do material a ser processado tais como: capacidade calorífica, polaridade, estrutura molecular, ligação química, constante dielétrica, frequência de relaxação, etc.

Vários estudos (De la Hoz, 2005; Gavin, 1994; Hayes, 2002; Fini *et al.*, 1999; Al-Mayman *et al.*, 2003; Sanseverino, 2002) mostram que reações orgânicas podem ocorrer mais rapidamente quando aquecidas através de energia na faixa das microondas do que quando aquecidas por outros meios. O aquecimento por radiação de microondas pode ser mais uniforme, não sendo influenciado pelas limitações de processos condutivos ou convectivos ou pelas características de alta viscosidade do sistema. De la Hoz, (2005) estudou a ocorrência de reações em sistemas assistidos por radiação MO, comparando seus rendimentos e seletividade de produtos a sistemas aquecidos por via convencional. Foi mostrado que a consideração de que apenas um efeito térmico mais eficiente estivesse ocorrendo não explicaria os resultados obtidos.

O aquecimento de um material devido à radiação MO é função da interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Quando o campo é aplicado, as moléculas que possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo. Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar ao seu estado anterior, dissipando a energia absorvida na forma de calor. A interação da energia na faixa das MO com a matéria se dá ao nível molecular e dois processos podem ocorrer. O mais importante deles é a chamada rotação de dipolo. Como o campo eletromagnético é oscilante, sob a ação deste, as moléculas polares se alinham em direção ao mesmo. Em 2,45 MHz, esta oscilação ocorre $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo, e esse estresse molecular provoca alto aquecimento ou até mesmo super aquecimento. O outro efeito é o de migração iônica ou deslocamento de cargas devido ao campo oscilante e à presença de íons em solução ou cargas passíveis de polarização. Este é de particular importância para aquecimento de materiais sólidos sob a ação de microondas.

Dentre as principais vantagens que se vislumbram em relação às formas convencionais de aquecimento estão o tempo de exposição necessário relativamente mais curto e aquecimento global mais uniforme, não havendo superaquecimento da superfície. Quando MO é aplicada a sistemas multifásicos ou a sistemas constituídos por compostos polares em solventes apolares, pode ocorrer a presença de pontos quentes. O aquecimento localizado pode ser vantajoso quando se objetiva acelerar reações ou buscar seletividade a um determinado produto.

A necessidade crescente de se processar petróleo cada vez mais pesados representa um grande desafio para o parque de refino nacional. Estes petróleos podem apresentar características como alto teor de contaminantes (S, N, Ni, V) e elevada acidez naftênica. A formação de emulsões água/óleo de difícil separação também pode ser característica deste tipo de petróleo. A busca de novas tecnologias que modifiquem estas propriedades dos óleos, facilitem o seu processamento e permitam a obtenção de produtos de maior valor agregado, se torna premente. O óleo cru tem características predominantemente apolares e, em muitos processos industriais, pode se apresentar combinado às partículas sólidas (impurezas ou não) ou água salina emulsionada. No processo de dessalgação eletrostática de petróleos, é comum, na etapa de diluição da água salina emulsionada, a adição e dispersão de uma corrente aquosa com pH entre 8 e 11. Esta corrente pode ser efluente das unidades de retificação de águas ácidas e nela se observa pequena presença de compostos de amônia e hidróxido de Sódio.

É objetivo deste estudo verificar o comportamento de alguns sistemas de interesse da indústria de petróleo, quando submetidos à irradiação das microondas.

2. Procedimento Experimental

2.1. Cargas Estudadas

Para a realização do presente estudo foram utilizadas as seguintes cargas:

- 1- Óleo cru da Bacia de Campos;
- 2- Água deionizada;
- 3- Solução aquosa de NaOH 0,03%p/p (pH=11);
- 4- Solução salina com NaCl 1%p/p;
- 5- Solução salina com NaCl 5%p/p;
- 6- Emulsão de água deionizada em óleo cru 30/70(v/v);
- 7- Emulsão de solução aquosa de NaOH 0,03%p/p (pH=11) em óleo cru 30/70(v/v);
- 8- Emulsão de solução salina com NaCl 5%p/p em óleo cru 30/70(v/v);
- 9- Emulsão de (solução aquosa de NaOH 0,03%p/p + NaCl 1%p/p) em óleo cru 30/70(v/v).

As emulsões sintéticas foram preparadas em duas etapas. Inicialmente, foi feita incorporação manual das duas fases (aquosa e oleosa). Em uma segunda etapa, a carga foi submetida à agitação em um homogeneizador tipo UltraTurrax, com rotação de 300 rpm e tempo de homogeneização de 3 minutos, com temperatura inicial de 40°C.

Durante todo o processo de dispersão, foram impostos à massa fluida, movimentos circulares contínuos em torno da haste do equipamento.

Na emulsão assim preparada, o teor de água efetivamente incorporada foi avaliado através da titulação pelo método Karl Fisher (ASTM D 4377) modificado, usando como solvente a mistura metanol e clorofórmio. Análises da distribuição de diâmetro de gotas nas emulsões recém preparadas foram realizadas por difração a laser (Malvern), considerando o procedimento descrito por Ramalho *et al.* (1999). Estas análises indicaram um diâmetro médio de gotas típico do verificado nos petróleos que chegam às refinarias (Sullivan *et al.*, 2002).

2.2. Sistema de Reação assistida por microondas

Para o processamento das cargas, em batelada, sob pressões de até 35 bar, foi montado um sistema reacional a partir da adaptação de reatores inseridos na cavidade de um forno de Microondas Milestone, modelo Ethos TC Plus Microwave Labstation - 2,45 GHz / 1.000 W, originalmente destinado à abertura de amostras.

O reator é constituído por vaso de TFM (trifluorometil) com 100mL de capacidade e tampa de TFM contendo poço para instalação de termopar e entrada para gases permitindo pressurização externa. O sistema adaptado dispõe de ferramentas de controle programável, medida (termopar e fibra óptica inseridos em poço no reator) e controle de temperatura até 300°C. Dispõe de fonte de emissão de microondas contínua e pulsada, sistema de agitação magnética e sistema de segurança para vazamento de microondas. O sistema de aquisição de dados do forno de MO fornece as curvas de aquecimento das cargas (temperatura versus tempo de irradiação). Paralelamente, a variação da pressão interna do vaso de reação é acompanhada pela leitura no indicador de pressão (PI). Ao final da programação a fonte de MO é automaticamente desligada. A carga é resfriada até a temperatura próxima da ambiente, quando então o sistema é despressurizado e a carga pode ser retirada. Por motivos de confidencialidade, não serão exibidos outros detalhes construtivos do sistema em questão.

Todos os testes foram realizados em condições tais que mantinham a água, quando presente, em fase líquida durante todo o procedimento. Para tal, foi necessária a adaptação do sistema reacional para permitir a pressurização inicial do sistema com N₂ até 35 bar. O sistema de controle da fonte de microondas modula a sua potência de forma a manter a temperatura constante. Os experimentos foram realizados em condições isobáricas à 230°C. Foi utilizada a potencia máxima de 300W e 50 gramas de amostra.

3. Resultados e Discussão

Durante os ensaios, foram levantadas curvas de aquecimento das cargas 1 a 9 até 230°C em função do tempo de irradiação de microondas. Foram realizadas 3 réplicas apenas dos ensaios com água deionizada, com a solução aquosa com NaCl 1%p/p e com a emulsão de solução aquosa de NaOH 0,03%p/p em óleo cru. Para as análises estatísticas foi considerado o intervalo de confiança de 90%.

Sabe-se que a água absorve fortemente a radiação na faixa de microondas. Uma forma de aferir a capacidade de absorção da radiação microondas por um material é pela verificação de suas propriedades dielétricas. O fator Lf de perda dielétrica (*loss factor* ou *loss tangent*) fornece uma boa indicação do quanto material pode ser penetrado por um campo elétrico e dissipar esta energia sob a forma de calor.

Observa-se na Figura 1 o comportamento das amostras 2 a 5 quando irradiadas por MO. As incertezas dos experimentos com água deionizada e com a solução aquosa de NaCl 1%p/p também são apresentadas nesta figura. Não foi possível observar diferença significativa entre os comportamentos destas amostras, considerando-se que a imprecisão dos demais experimentos fosse semelhante. É importante apontar que apenas a partir de 220°C a taxa de aquecimento passou a diminuir por efeito da modulação da potência de MO.

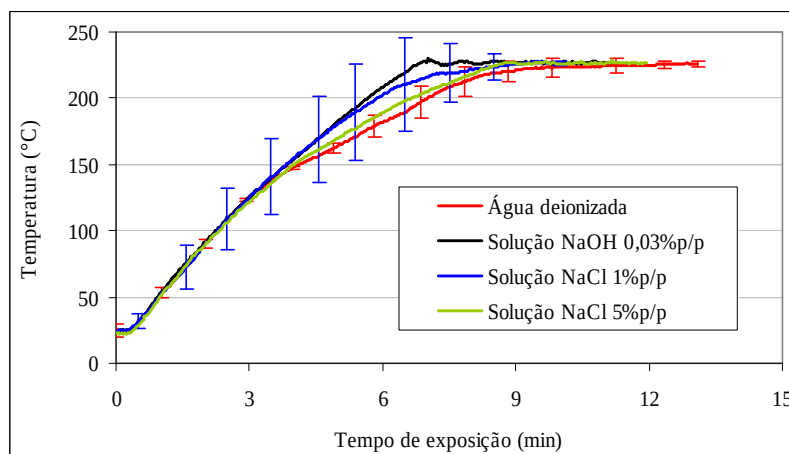


Figura 1. Curva de aquecimento de soluções aquosas por MO.

Estudos (Chaplin, 2005) mostraram que a presença de sais auxiliaria a absorção da energia microondas e facilitaria a transformação desta energia em calor. O fator de perda de uma solução aquosa com 5%p/p de NaCl é cerca de 6 vezes maior do que o mesmo fator para a água pura. Além disso, enquanto para a água pura este fator diminui com o aumento da temperatura, ele aumenta significativamente quando a água possui alto conteúdo de sais. Considera-se que a presença do sal desorganiza a estrutura natural da água. Nos materiais capazes de reagir à rotação de dipolo ou condução iônica, ocorreria, localizadamente, um superaquecimento instantâneo. Em baixas frequências, os íons seriam capazes de reagir ao estímulo, produzindo calor por fricção e aumentando o fator de perda (L_f). Com o aumento de temperatura, esta solução salina iria se tornando melhor absorvedora de MO. A taxa de aumento de temperatura é proporcional ao fator de perda, e inversamente proporcional à densidade vezes o calor específico (que variam menos com a temperatura), ou seja, quanto mais ela se aquece, tanto mais rápido seria o aquecimento.

A Figura 2 mostra o aquecimento das emulsões formadas (amostras 6 a 9). A incerteza do experimento com a emulsão de solução aquosa de NaOH 0,03%p/p é também aqui apresentada. Ponderando-se que a imprecisão dos experimentos para as demais emulsões possa ser considerada semelhante a essa avaliada, é possível apontar que as emulsões com soluções salinas apresentaram maior taxa de aquecimento que a emulsão com solução de NaOH e ainda maior que a emulsão com água deionizada. A presença de pequeno teor de NaOH na fase aquosa da emulsão conferiu maior capacidade de absorção das microondas. Quando foi acrescido 1%p/p de NaCl à emulsão preparada com solução de NaOH, verificou-se nova elevação da taxa de aquecimento, se aproximando à observada quando a emulsão continha NaCl. Esta elevação pode ser interpretada como função da maior polaridade da fase aquosa.

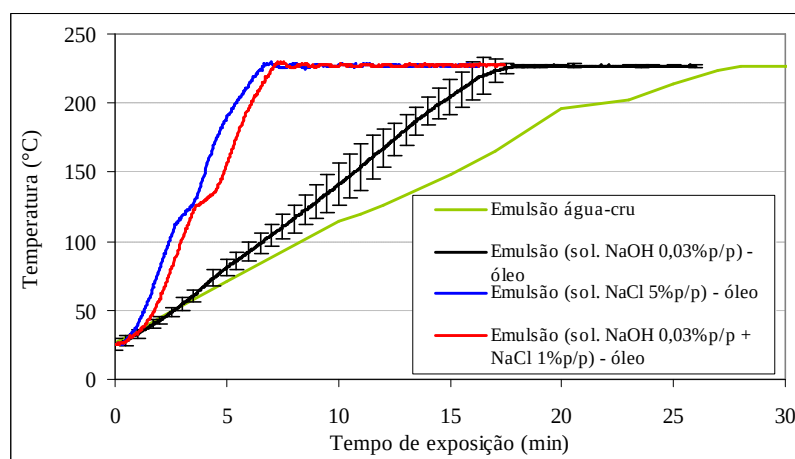


Figura 2. Curva de aquecimento de emulsões tipo água em óleo por MO.

Observando a Figura 3, onde são apresentados os comportamentos das amostras 1, 2 e 6, fica claro que a taxa de aquecimento da emulsão (amostra 6) é menor do que da sua fase aquosa original quando esta foi avaliada separadamente (amostra 2). Este fato pode ser atribuído ao comportamento do óleo cru, que em função de sua composição predominantemente apolar, apresentou taxa de aquecimento, relativamente, muito baixa. Nesta figura, pode ser observada, também, a incerteza do experimento com a amostra 2.

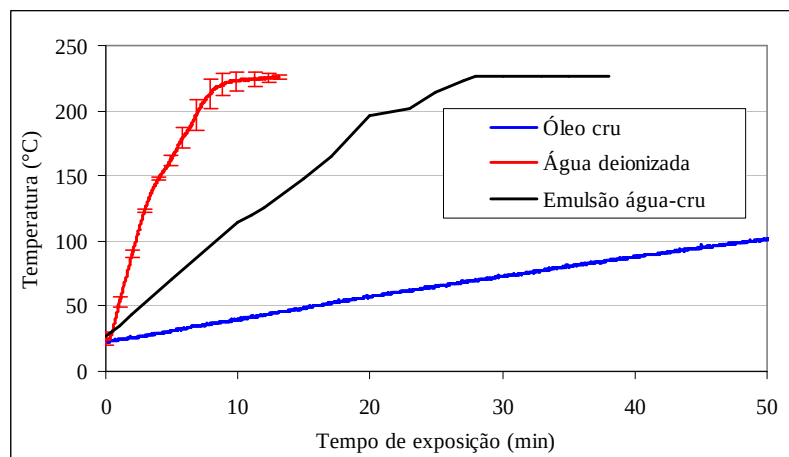


Figura 3. Comportamento de emulsão água-cru e de suas fases constituintes.

É possível ponderar que uma das fontes das variâncias envolvidas esteja no fato de que o sistema foi desenvolvido em um forno de cavidade. Apesar do dispersor de MO trapezoidal, sabe-se que existem limitações para que a distribuição do campo eletromagnético seja uniforme em toda a cavidade. Este tipo de forno, quando empregado para abertura de amostras, deve ser utilizado com um acessório, usualmente chamado de carrossel, que faz com que as amostras movam-se circularmente em torno de um eixo, minimizando o problema de uniformidade da distribuição da radiação pela cavidade. Neste sistema desenvolvido, devido às conexões e fatores de segurança, não foi possível a utilização deste acessório. Considera-se, como outra possível fonte das incertezas observadas, a medição destas temperaturas. Ela é feita através de termopar de fibra óptica, inserido em um poço próximo à parede do frasco. Sabe-se que quanto mais absorvedor for o material irradiado, maior será a temperatura na parede e, possivelmente, haverá gradiente de temperatura em relação ao seio do líquido, devido a limitações de transferência de calor por meios condutivos e convectivos. Este fato seria mais relevante nas soluções aquosas e menos pronunciado nas emulsões, devido ao caráter apolar do cru, presente como 70%v/v destas cargas.

Estes resultados podem ser considerados como característicos do comportamento dessas cargas durante seu processamento assistido por microondas. Como a maioria dos petróleos chega com água salina emulsionada às refinarias e a dispersão de uma nova fase aquosa com hidróxido de Sódio ocorre freqüentemente, considera-se possível que em escala industrial haja forte interação dessas cargas com as microondas, favorecendo alguns processos.

O aquecimento de cargas polidispersas via microondas pode ser uma técnica vantajosa em processos na indústria de petróleo que tenham limitações de aquecimento via procedimentos convencionais, ou que se possa ser beneficiado por fenômenos de aquecimento localizado.

4. Conclusão

Para este estudo, foi montado um sistema reacional para hidrocarbonetos sob pressão de até 35 bar, assistido por radiação na faixa das microondas. Sistemas característicos da indústria de petróleo foram avaliados neste sistema.

Depreende-se que, nas condições estudadas, o petróleo absorveu fracamente a energia na faixa das microondas. No entanto, quando água ou soluções aquosas de NaCl e de NaOH foram dispersas neste petróleo, os sistemas passaram a apresentar elevadas taxas de aquecimento. Foi possível observar que os testes com emulsões do tipo água em óleo, tendo soluções salinas como fase aquosa, apresentaram taxas de aquecimento mais elevadas do que o teste com água deionizada como fase aquosa, interpretado como efeito da polaridade das cargas avaliadas.

Os resultados obtidos em laboratório sugerem que o aquecimento de cargas polidispersas via microondas pode ser uma técnica vantajosa em processos na indústria de petróleo que tenham limitações de aquecimento via procedimentos convencionais, ou que o fenômeno de aquecimento localizado seja vantajoso.

5. Referências

- AL-MAYMAN, S. I., AL-ZAHRANI, S. M.; Catalytic Cracking of Gasoils in Electromagnetic Fields: Reactor Design and Performance; *Fuel Processing Tec.* 80 p. 169– 182, 2003.
- CHAPLIN, M., Water Dielectric and Microwave Radiation, <http://www.lsbu.ac.uk/water/microwave.html>, 2005.
- DE LA HOZ, A., Microwaves In Organic Synthesis. Thermal And Nonthermal Effects, *3rd International Microwaves In Chemistry Conference*, Orlando, USA, 2005.
- FINI, A., BRECCIA, A.; Chemistry by Microwaves; *Pure Appl. Chem.*, v. 71, n. 4, p. 573–579, 1999.
- GAVIN W., A Basic Introduction to Microwave Chemistry and Microwave Heating Mechanisms; *J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 29, n 4, 1994.
- HAYES, B. L.; *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, 2002; ISBN 0-9722229-0-1.
- RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, M. C. K., Metodologia para determinação do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser, *Bol. Téc. Petrobrás*, RJ, Brasil, n. 42(1/4), p. 72-76, 1999.
- SANSEVERINO, A. M.; Microondas em Síntese Orgânica; *Quim. Nova*, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.
- SULLIVAN, A. P., KILPATRICK, P. K., The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 41, p. 3389-3404, 2002.