

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ALEXANDRO STONOGA VIEIRA DA SILVA**

**UTILIZAÇÃO DAS MICROONDAS NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE  
ÓLEOS PESADOS.**

**CURITIBA**

**2010**

ALEXANDRO STONOGA VIEIRA DA SILVA

**UTILIZAÇÃO DAS MICROONDAS NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE  
ÓLEOS PESADOS.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química– PPGEQ – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

Co-orientadora: Prof<sup>(a)</sup>. Dra. Regina Weinschutz

CURITIBA

2010

Às pessoas que dedicam grande parte de sua vida à manutenção do que nos faz humanos, o conhecimento.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Pai e minha Mãe pelo amor.

Ao meu irmão Leandro, sua esposa Lisânea, minha tia Estefânea e minha família por estarmos sempre unidos.

À Bruna, por todo o carinho, companheirismo e afeto dedicado.

Aos meus amigos Hector e Luis, Éder e Paulo, por todo conhecimento e apoio técnico transmitido.

Aos meus orientadores e amigos Prof. Luiz e Prof Regina, pela oportunidade e ensinamentos.

À Doutora Lílian Cristina Côcco, uma amiga iluminada por Deus, e que, sempre alegre procura ajudar o máximo possível a quem a procura, Obrigado.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), por sua estrutura de apoio fornecida.

Ao PRH-24 – Programa Nacional de Recursos Humanos- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis  
, pelo financiamento do projeto.

Ao PPGEQ – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

A todos os professores que tive e que deixaram um pouco de si em mim, muito obrigado.

## RESUMO

O craqueamento catalítico é um processo de suma importância em uma refinaria, devido à obtenção de produtos nobres a partir de óleos com um menor valor agregado. Por este motivo, é um processo de alta lucratividade para uma refinaria e, portanto, demanda constantes inovações tecnológicas integradas às questões ambientais. As ondas eletromagnéticas proporcionam o aquecimento dielétrico das partículas do catalisador das reações de craqueamento, porém, não aquecem o fluido à sua volta, assim, apenas o catalisador é mantido aquecido, minimizando a pirólise da fase fluida e, portanto, a menor formação de coque sobre o catalisador. Um estudo utilizando ondas de rádio frequência (27,12 MHz), demonstrou que quando a carga continha enxofre, este era convertido, quase que na sua totalidade, a gás sulfídrico que se concentrava na fase gasosa, sendo facilmente separado das frações líquidas obtidas. Além disso, as cadeias grandes eram convertidas apenas a olefinas pequenas (até C4) e parafinas lineares na faixa do querosene (C10 – C16) e do óleo diesel (C15 – C20). Outros estudos para a indústria do petróleo utilizaram ondas na faixa das microondas, 2,45 GHz, verificam o efeito na quebra de emulsões e na redução do seu teor de enxofre. Os efeitos das microondas no craqueamento catalítico de óleos pesados são desconhecidos na literatura. Testes de craqueamento catalítico com microondas foram realizadas no produto de fundo da destilação atmosférica (gasóleo leve), verificando-se o efeito da temperatura de alimentação da carga, massa de catalisador, tempo de ação das ondas e injeção de nitrogênio. Os resultados foram analisados por cromatografia gasosa, espectrometria de massa e teor de enxofre por dispersão em raios-X. O presente trabalho demonstrou que a utilização das microondas é capaz de produzir reações de craqueamento neste óleo, gerando produtos com características químicas semelhantes a um óleo diesel comercial. Ocorreu também um significativo decréscimo no teor de enxofre de 6751 ppm para 2850 ppm. Em substituição à importação de equipamentos e acessórios necessários à realização do trabalho, e que teria uma grande demanda de custos, desenvolveu-se uma tecnologia própria, que inclui a cavidade do forno de microondas, o sistema de vedação e medida de temperatura, e o vaso de inserção das amostras (reator), sendo este um leito de jorro que promoveu, dentre outros avaliados, as melhores condições para a reação num meio trifásico, operando com partículas de Zeólitas, utilizadas comercialmente, na faixa de diâmetro de 90 µm.

Palavras chave: Microondas. Craqueamento Catalítico. Leito de Jorro.

## ABSTRACT

The Catalytic Cracking is a process of utmost importance in a refinery, given its role in the obtention of noble products from lower-aggregate-value oils. For that reason, it is a high-return process for a refinery, and as such, it demands constant technological innovations integrated with environmental concerns. The electromagnetic waves cause the dielectric heating of the Cracking reactions' catalyzer particles, however they do not heat up its surrounding fluid; therefore, only the catalyzer is kept heated, minimizing the THERMAL CRACKING of the fluid phase and, as a consequence, a smaller formation of coking over the catalyzer. Studies have demonstrated that, when radiofrequency waves (27,12 MHz) are utilized and the feed contains sulfur, the latter is converted almost in its entirety to sulphydric gas, concentrated in the gaseous phase, and being easily separated from the liquid fractions obtained. Furthermore, the hydrocarbons were only converted to small olefins (up to C4) and linear paraffins in the kerosene (C10 – C16) and diesel (C15 – C20) ranges. Other studies for the oil industry utilized waves within the microwave range (2,45 GHz) and verified the effect in the demulsification and in the sulfur tenor reduction. The effect of microwaves in the Catalytic Cracking of heavy oils is unknown to literature. Catalytic Cracking tests with microwaves were performed in the heavy product of the atmospheric distillation, in order to verify the effects of the feed temperature, catalyzer mass, waves action time and nitrogen injection. The results were analyzed by gaseous chromatography, mass spectrum and sulfur tenor by X-ray dispersion. This work has demonstrated that the utilization of microwaves is capable of producing Cracking reactions in this oil, generating products with chemical characteristics similar to those of a commercial diesel. A significant decrease in the sulfur tenor has also occurred, from 6,751 to 2,850 ppm. In substitution to the importation of equipment and accessories that would be necessary to the study, which would have significant costs, a new technology was developed, which includes the microwave oven cavity, the system that avoid the gas move out of the cavity, and temperature control systems, and the sample insertion vase (reactor), the latter being a spouted-bed that provided, in comparison with other methods, the best conditions for a reaction in a three-phase environment, operating with zeolitic catalyst particles, commercially used, in the diameter range of 90  $\mu\text{m}$ .

Keywords: Microwaves. Catalytic Cracking. Spouted-Bed.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Modelo Simplificado de uma Planta de Craqueamento Catalítico. ....	17
Figura 2.2 – Ligações em Catalisador Aluminossilicato.....	18
Figura 2.3 – Reação de ruptura da ligação Carbono-Carbono. ....	19
Figura 2.4 – Reação de Isomerização. ....	19
Figura 2.5 – Reação de Deslocamento de Hidrogênio. ....	20
Figura 2.6 – Reação de Desalquilação.....	20
Figura 2.7 – Reação de Ciclização.....	21
Figura 2.8 – Reação de Transferência de Hidrogênio. ....	21
Figura 2.9 – Reação entre Olefinas e Aromáticos com Olefina na cadeia lateral.....	22
Figura 2.10 – Reação entre Diolefinas e Aromáticos. ....	22
Figura 2.11 – Reação entre Aromáticos e íons carbônio aromáticos. ....	22
Figura 2.12 – Reação Formação de Coque.....	23
Figura 2.13 – Espectro das Ondas Eletromagnéticas. ....	26
Figura 2.14 – Componente Elétrico (E) e Magnético (H). ....	27
Figura 2.15 - Moléculas de água sob a ação do campo elétrico.....	29
Figura 2.16 – Interação entre Microondas e Materiais Transparente, Absorvedor e Refletor.....	29
Figura 2.17 – Efeito das Microondas na temperatura em Catalisador Sólido. ....	34
Figura 2.18 – Conversão do Metano x Temperatura Global da Reação.....	35
Figura 2.19 – Conversão C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S x Temperatura da Reação. ....	36
Figura 2.20 – Geração de um padrão de onda estacionária.....	40
Figura 2.21 – Aparelho de Aquecimento Monomodal.....	40
Figura 2.22 – Aparelho de Aquecimento Multimodal. ....	42
Figura 2.23 – Associação de Acessórios e Guias de Ondas. ....	43
Figura 2.24 - Montagem Experimental Craqueamento Catalítico com Ondas de Rádio.....	46
Figura 2.25 - Modelo leito de Jorro.....	46
Figura 3.1 - Cromatograma do Óleo Diesel .....	49
Figura 3.2 – Destiladores.....	50
Figura 3.3 – Cromatógrafo com um Espectrômetro de massa acoplado.....	52
Figura 3.4 - Espectrômetro de um composto com 16 carbonos. ....	52

Figura 3.5 – Distribuição granulométrica Numérica. ....	55
Figura 3.6 – Distribuição granulométrica Volumétrica. ....	55
Figura 3.7 – Etapas do processo. ....	56
Figura 3.8 – Fluxograma do Processo. ....	56
Figura 4.1 – Primeiro modelo Reator Construído. ....	62
Figura 4.2 – Terceiro Modelo Reator. Leito de Jorro. ....	64
Figura 4.3 – Quarto Modelo Reator com sistema de Captação. ....	65
Figura 4.4 – Dimensões Cavidade Forno Microondas. ....	66
Figura 4.5 – Malha da cavidade. ....	66
Figura 4.6 - Distribuição Energética na Cavidade do Microondas Comercial. ....	68
Figura 4.7 - Distribuição Energética na Cavidade com dimensões (26 cm; 34 cm; 22 cm). ....	70
Figura 4.8 – Fotografia do Sistema Montado. ....	72
Figura 4.9 – Diesel 2ª análise. ....	74
Figura 4.10 - Condensado 2ª análise. ....	75
Figura 4.11 - Gasóleo leve 2ª análise. ....	75
Figura 4.12 – Diesel 4ª análise. ....	78
Figura 4.13 - Condensado 4ª análise. ....	79
Figura 4.14 - Gasóleo leve 4ª análise. ....	79
Figura 4.15 - Razão do Teor Condensado/ Teor Gasóleo. ....	81
Figura 4.16 – Comparação da Cor entre Gasóleo residual e Gasóleo Leve. ....	82
Figura 4.17 – Cromatograma com 45 gramas de catalisador. ....	83



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Reações craqueamento catalítico.....	24
Tabela 2.2 – Exemplos de reações de craqueamento catalítico. ....	25
Tabela 2.3 - Constante dielétrica, fator de perda dielétrica e fator de dissipação (25 °C e 3 GHz).....	31
Tabela 2.4 – Temperatura de substâncias aquecidas com microondas.....	32
Tabela 2.5 - Comparação do aquecimento via microondas e convencional.....	32
Tabela 2.6 – Efeito das Microondas em Vários Sólidos .....	34
Tabela 2.7 - Reações Catalíticas conduzidas por Microndas .....	38
Tabela 2.8 - Acessórios para o Transporte das Microondas .....	39
tabela 2.9 – modos gerados no intervalo de $12,0 < \lambda < 12,5$ .....	42
tabela 3.1 – Especificações Gasóleo Leve. ....	54
tabela 3.2 – Dados estatísticos distribuição granulométrica.....	55
Tabela 4.1 – Coordenadas dos Pontos na Malha.....	67
Tabela 4.2 – Distribuição Energética no Microondas Comercial. ....	68
Tabela 4.3 – Modos gerados na cavidade com dimensões (35 cm ; 34 cm ; 22 cm). ....	69
Tabela 4.4 – Modos gerados na cavidade com dimensões (26 cm ; 34 cm ; 22 cm). ....	69
Tabela 4.5 – Distribuição Energética na Cavidade com dimensões (26 cm ; 34 cm ; 22 cm). ....	70
Tabela 4.6 – Variáveis controladas. ....	72
Tabela 4.7 – Condições das Análises.....	73
Tabela 4.8 – Fração de Leves e Pesados 2ª análise.....	76
Tabela 4.9 - Teor de alguns grupos de Compostos presentes no Gasóleo e Condensado, 2ª análise .....	77
Tabela 4.10 – Fração de Leves e Pesados, 4ª análise.....	80
Tabela 4.11 - Teor de alguns grupos de Compostos presentes no Gasóleo e Condensado, 4ª Análise.....	80

## LISTA DE SÍMBOLOS

- K Constante de equilíbrio.
- $\Delta G$  Variação da Energia Livre de Gibbs. (KJ/Kg)
- $\Delta H$  Variação da Entalpia. (KJ/Kg)
- $\Delta S$  Variação da Entropia. (KJ/Kg°C)
- T Temperatura (K)
- R Constante Universal dos Gases Ideais ( 8,3144 KJ/mol.K)
- E Campo Elétrico. (N/C)
- H Campo Magnético.(T)
- $\lambda$  Comprimento de onda (m).
- $\vec{k}$  Vetor de onda.
- $\omega$  Frequência angular (rad/s)
- c Velocidade da luz no meio (c= 3.10<sup>8</sup> m/s no vácuo).
- $\hat{\eta}$  É um vetor unitário na direção de propagação da onda.
- $\mu$  Permeabilidade magnética.
- $\epsilon$  Permissividade dielétrica do meio.
- Dp Profundidade necessária para uma queda de 36,8% da energia incidente na superfície do material (m).
- $\epsilon'$  Constante dielétrica (Parte Real da Permissividade Dielétrica).
- $\epsilon''$  Fator de perda dielétrica (Parte Imaginária da Permissividade Dielétrica)
- P Potência. (J/s)
- $E_{rms}$  É a divisão do módulo do máximo valor do Campo Elétrico por  $\sqrt{2}$  (V/m)
- $\lambda_R$  Comprimento de onda frequência ressonante (m)
- $L_x$  Dimensão x da cavidade do Forno. (m)
- $L_y$  Dimensão y da cavidade do Forno. (m)
- $L_z$  Dimensão z da cavidade do Forno. (m)

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Revisão de Literatura.....	16
2.1. Craqueamento catalítico.....	16
2.1.1. <i>Mecanismo das Reações de Craqueamento.</i> .....	17
2.1.2. <i>Termodinâmica das Reações de Craqueamento.</i> .....	23
2.2. Microondas .....	26
2.2.1. <i>Introdução</i> .....	26
2.2.2. História .....	28
2.2.3. <i>Aquecimento</i> em Microondas. ....	28
2.2.3.1. Interação entre Materiais e as Microondas. ....	29
2.2.4. Aplicações das Ondas Eletromagnéticas na Indústria do Petróleo. ..	43
3. Materiais e Métodos.....	48
3.1. Breve Descrição das Análises Instrumentais Empregadas.....	48
3.1.1. Cromatografia a gás. ....	48
3.1.2. Curva de Destilação.....	49
3.1.3. Teor de Enxofre.....	50
3.1.4. Espectrometria de Massas.....	51
3.2. Materiais.....	53
3.2.1. Equipamentos.....	53
3.2.2. Características do Reagente e do Catalisador. ....	53
3.3. Metodologia do Experimento. ....	56
3.3.1. Fluxograma do Processo.....	56
3.3.2. Variáveis Controladas no Processo. ....	57
3.3.3. Variáveis Medidas do Processo. ....	57
3.4. Metodologia das análises.....	58
3.4.1. Análise do Condensado. ....	58
4. Resultados e discussões.....	61
4.1. Equipamentos e Acessórios Desenvolvidos. ....	61
4.1.1. Reator.....	61
4.1.2. Cavidade do Forno Microondas.....	65
4.2. Resultados da Reação de Craqueamento com Microondas. ....	72

5. Conclusões.....	84
6. Sugestão de Trabalhos Futuros.....	86
7. Referências.....	87
8. Anexo .....	91

## 1. INTRODUÇÃO.

O craqueamento catalítico é um importante processo em uma refinaria devido à obtenção de produtos nobres a partir de óleos com um menor valor agregado, e demanda constantes inovações tecnológicas integradas às questões ambientais. As ondas eletromagnéticas proporcionam o aquecimento dielétrico das partículas do catalisador das reações de craqueamento, porém, não aquecem o fluido à sua volta, assim, apenas o catalisador é mantido aquecido, minimizando a pirólise da fase fluida e, conseqüentemente, a menor formação de coque sobre o catalisador.

No trabalho de Al-MAYMAN (24), utilizou-se ondas de rádiofrequência (RF) em 27,12 MHz e demonstrou que quando a carga continha enxofre, este era convertido quase que na sua totalidade, a gás sulfídrico que se concentrava na fase gasosa, sendo facilmente separado das frações líquidas obtidas. Além disso, as cadeias grandes eram convertidas apenas a olefinas pequenas (até C4) e parafinas lineares, na faixa do querosene (C10 – C16) e do óleo diesel (C15 – C20). Outros estudos para a indústria do petróleo utilizando ondas na faixa das microondas em 2,45 GHz, verificaram o efeito na quebra de emulsões (FORTUNY, 2008) e na redução do teor de enxofre (KIRKBRIDE, 1980).

Os efeitos das microondas no craqueamento catalítico de óleos pesados ainda são pouco conhecidos na literatura. O presente projeto irá avaliar o impacto da utilização de ondas de microondas sobre reatores de craqueamento catalítico de óleos pesados, com o objetivo de converter este óleo em óleo diesel, e desenvolver uma tecnologia própria, inexistente em nosso país para a aplicação deste estudo, onde inclui um reator, o forno de microondas e todo o seu sistema de vedação.

Logo, será possível, sem que sejam necessárias alterações drásticas nas tecnologias de craqueamento catalítico existentes e bem conhecidas, aumentar a capacidade de refino dos óleos crus nacionais. Isto é particularmente interessante, pois os óleos crus nacionais têm teores de hidrocarbonetos pesados muito maiores do que o parque de refino brasileiro foi projetado para processar. Além disso, esta tecnologia tem o potencial de aumentar a produtividade de óleo diesel de boa qualidade (parafínico e com baixo teor de enxofre) sem que sejam necessários

processos que envolvem hidrogenação e altas pressões como hidrocraqueamento catalítico e hidrodessulfurização.

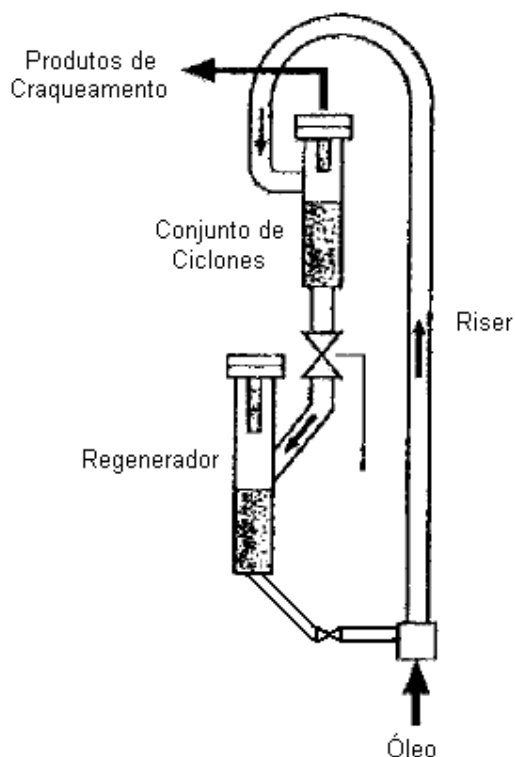
## **2. REVISÃO DE LITERATURA.**

### **2.1. Craqueamento catalítico.**

O Processo de craqueamento catalítico consiste na quebra de moléculas pesadas presentes nos gasóleos e resíduos, por ação de um catalisador à base de sílica-alumina, em altas temperaturas. A ruptura das ligações possibilita o aparecimento de moléculas leves, principalmente compostos de 3 a 12 átomos de carbono, que estão compreendidas na faixa de corte do GLP e da Gasolina devido à seletividade do catalisador usado. As reações provocam também a formação, em menor escala, de gases leves, gásóleo leve e pesado e coque, este último deposita-se na superfície do catalisador e provoca a desativação catalítica, devido à considerável redução da área disponível aos reagentes. (1)

As reações de craqueamento ocorrem em um reator denominado de Riser, onde em sua base mistura-se catalisador em alta temperatura (650 °C a 700 °C) com o óleo a ser craqueado, que vaporiza instantaneamente, e por arraste o conjunto catalisador/óleo percorrem toda a altura do Riser. Chegando ao topo do Riser, encontra-se um conjunto de ciclones que separam o catalisador que será regenerado para retornar ao meio reacional. (2)

A figura 2.1 apresenta um modelo simplificado de uma planta de craqueamento catalítico.



**Figura 2.1 – Modelo Simplificado de uma Planta de Craqueamento Catalítico.**

FONTE: RASEEV (2003)

### **2.1.1. Mecanismo das Reações de Craqueamento.**

As reações de craqueamento catalítico diferem das reações de craqueamento térmico. O processo de craqueamento térmico ocorre a temperaturas em torno de 900 °C propiciando a formação de radicais livres devido à pirólise do hidrocarboneto. Já o processo de craqueamento catalítico é um processo iônico, com temperaturas em torno de 450 °C, envolvendo a formação de íons carbocátions na superfície de um catalisador. (2)

Para a formação do carbocátion, o catalisador deve ter um caráter ácido e, conforme a reação, se comportará como um ácido de Brønsted (doador de prótons), ou como um ácido de Lewis (receptor de um par de elétrons). Em ambos os casos, o átomo responsável pela característica ácida será o alumínio presente na estrutura do catalisador de aluminossilicato, conforme a figura 2.2.



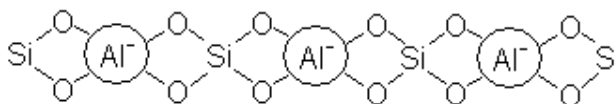
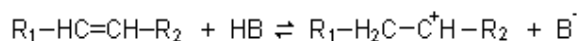


Figura 2.2 – Ligações em Catalisador Aluminossilicato.

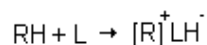
FONTE: RASEEV (2003)

Em geral, há quatro possíveis caminhos para a formação de carbocátions  
(2):

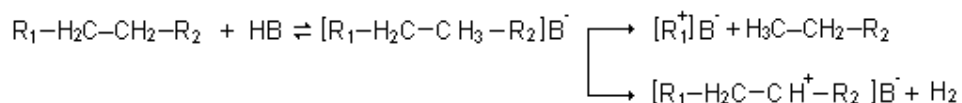
1º) Adição de cátion em um carbono insaturado. O catalisador comportando-se como um ácido de Brønsted (HB).



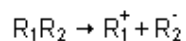
2º) Extração de um íon ( $H^-$ ). O catalisador comportando-se como um ácido de Lewis (L).



3º) Formação de um íon intermediário.



4º) Decomposição heterolítica.



Após a formação dos íons carbônions, ocorrerão as seguintes reações:

### a) Beta Divisão.

É o Craqueamento propriamente dito, onde ocorrerá a ruptura da ligação Carbono-Carbono, demonstrada na figura 2.3.

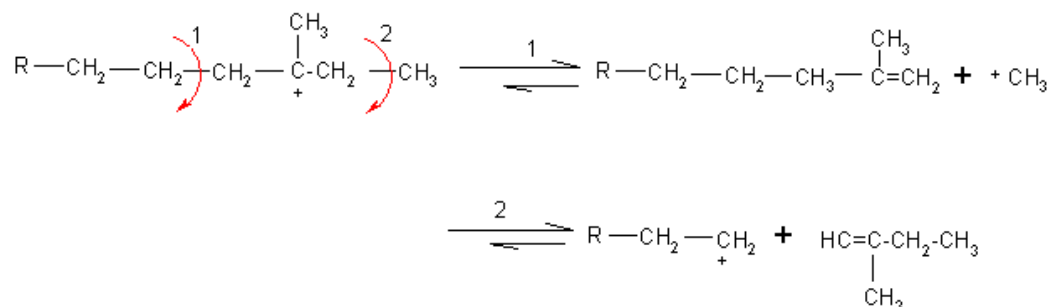


Figura 2.3 – Reação de ruptura da ligação Carbono-Carbono.

FONTE: SOLOMONS (1996)

### b) Isomerização.

Caracterizado pelo deslocamento do grupamento metila ( $\text{CH}_3$ -) (figura 2.4), para outro carbono da molécula, também podendo ocorrer o deslocamento de um hidreto ( $\text{H}$ -) (figura 2.5).

Deslocamento de do grupo Metila:

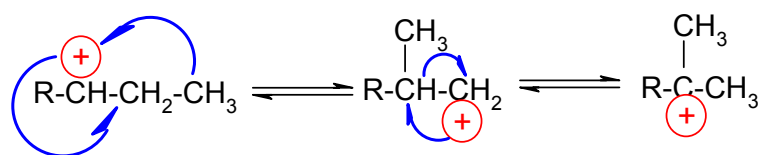


Figura 2.4 – Reação de Isomerização.

FONTE: SOLOMONS (1996)

Este mecanismo explica a predominância de compostos ramificados em relação aos lineares nos produtos de craqueamento (2).

Deslocamento de Hidrogênio.

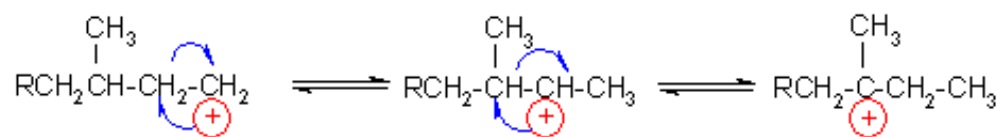


Figura 2.5 – Reação de Deslocamento de Hidrogênio.

FONTE: SOLOMONS (1996)

### c) Desalquilação.

Configura-se pela a remoção de cadeias laterais ligadas aos grupos aromáticos, demonstrada figura 2.6.

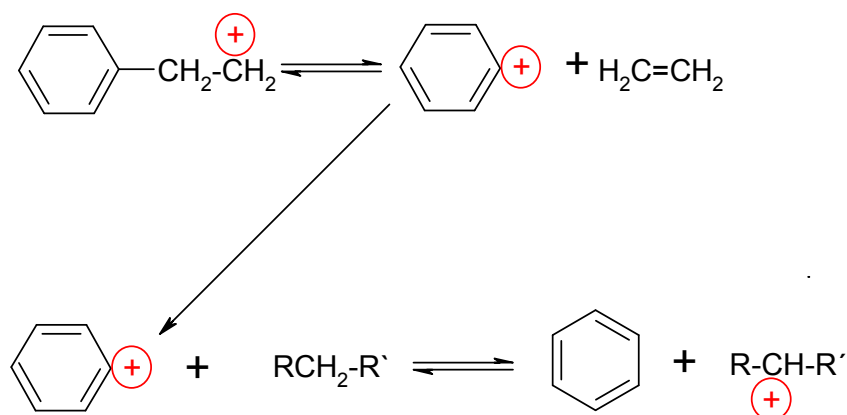


Figura 2.6 – Reação de Desalquilação.

FONTE: SOLOMONS (1996)

### d) Ciclização

Adição de um íon carbônio a um carbono insaturado pertencente à mesma molécula, conforme figura 2.7.

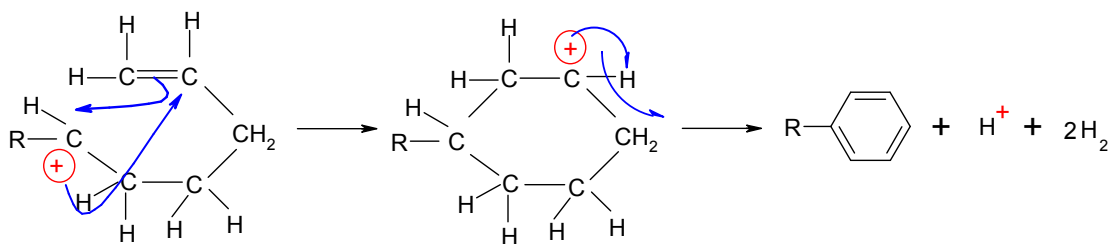


Figura 2.7 – Reação de Ciclização.

FONTE: SOLOMONS (1996)

### e) Transferência de Hidrogênio.

Formação de hidrocarbonetos aromáticos e compostos saturados ramificados (figura 2.8).

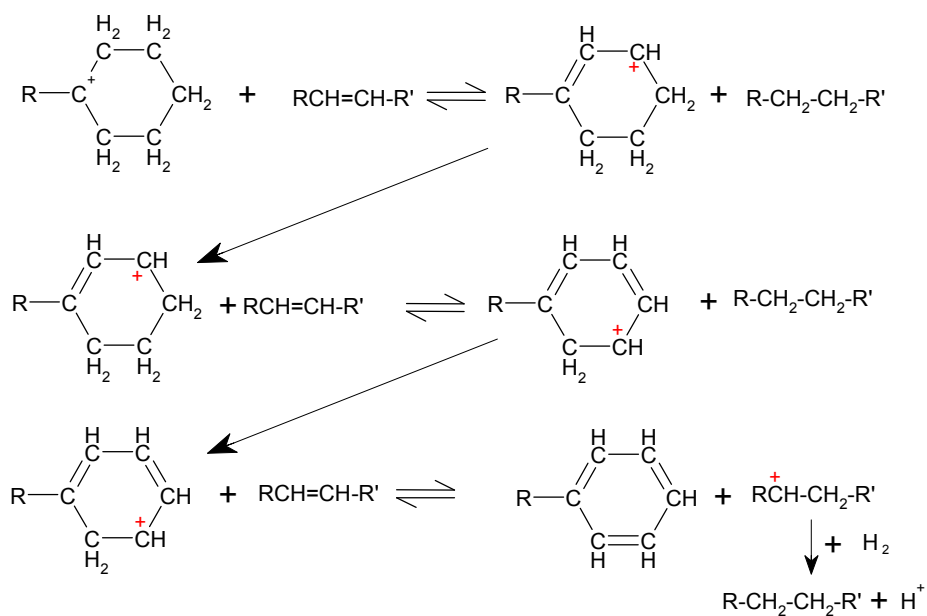
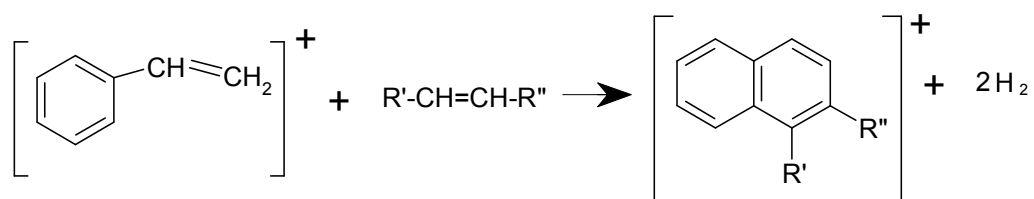


Figura 2.8 – Reação de Transferência de Hidrogênio.

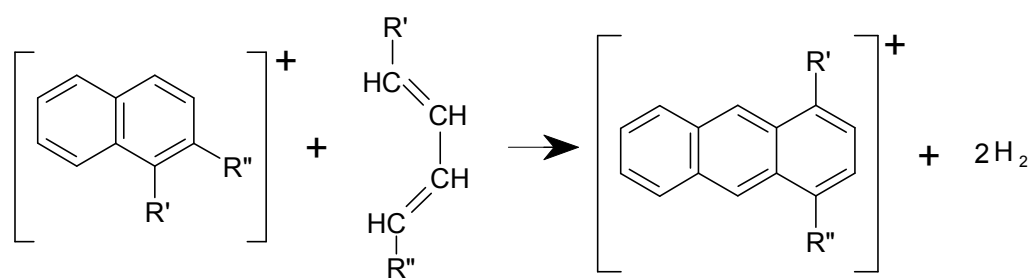
FONTE: SOLOMONS (1996)

### f) Condensação.

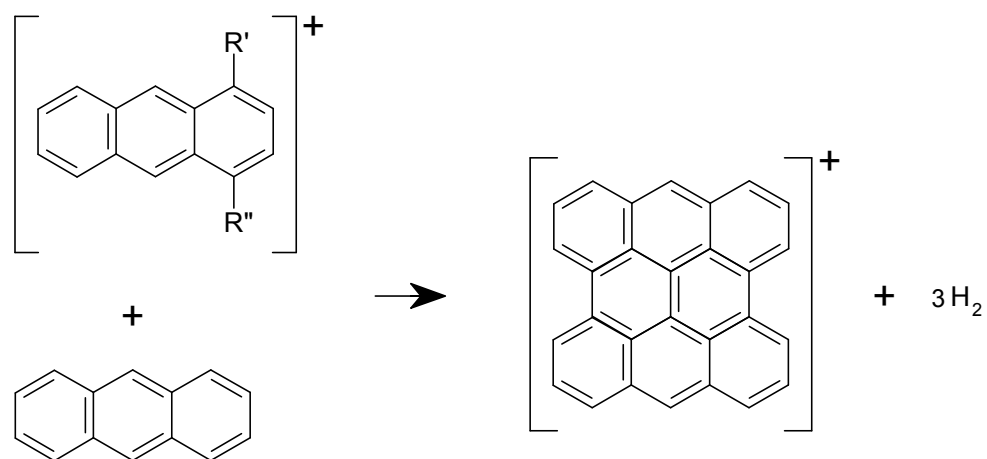
Reação entre íons carbônio aromáticos e outras estruturas, verificadas nas figuras 2.9 a 2.12. Essas reações estão presentes na formação de coque.



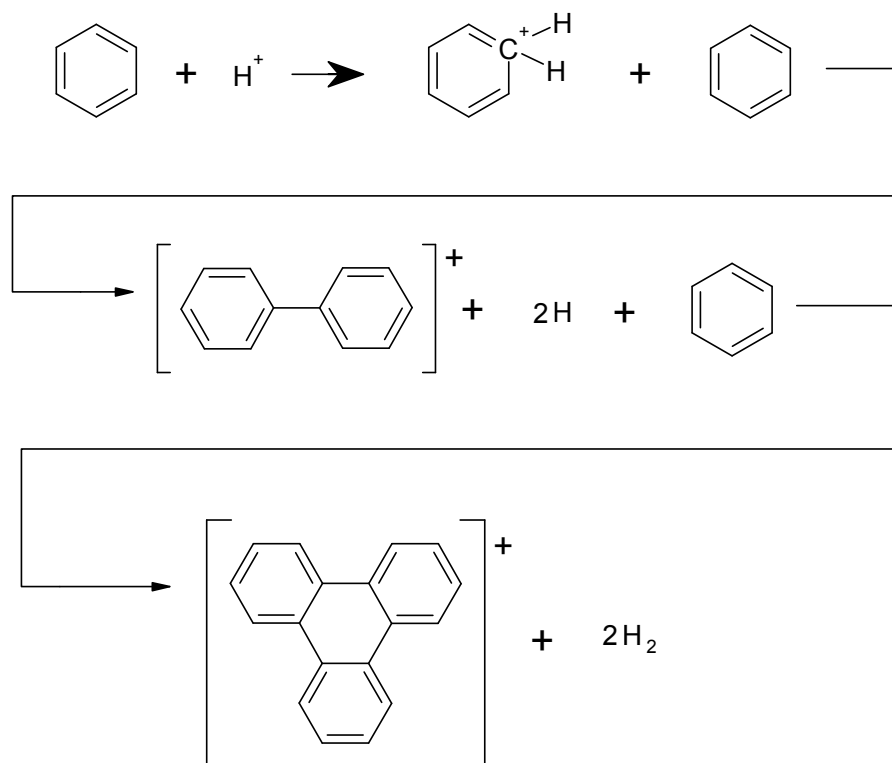
**Figura 2.9 – Reação entre Olefinas e Aromáticos com Olefina na cadeia lateral.**  
 FONTE: SOLOMONS (1996)



**Figura 2.10 – Reação entre Diolefinas e Aromáticos.**  
 FONTE: SOLOMONS (1996)



**Figura 2.11 – Reação entre Aromáticos e íons carbônium aromáticos.**  
 FONTE: SOLOMONS (1996)



**Figura 2.12 – Reação Formação de Coque.**

FONTE: SOLOMONS (1996)

### **2.1.2. Termodinâmica das Reações de Craqueamento.**

A análise termodinâmica permite verificar se as reações são favoráveis à formação de produtos, e também conhecer as melhores condições de operação para que se tenha a conversão desejada, dentro das condições operacionais possíveis. O Craqueamento Catalítico é um processo onde não se deseja que o equilíbrio termodinâmico seja atingido para nenhuma reação, pois teríamos carbono, metano e hidrogênio no final do processo. Como estes produtos não são desejados, é necessário que as reações sejam interrompidas antes do equilíbrio.

Para esta análise é fundamental o conhecimento de valores de variação de entalpia e entropia para uma reação a uma determinada temperatura e pressão, e utilizar-se das equações 2.1 a 2.2 para definir o sistema em equilíbrio.(3)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.2)$$

Onde:

K Constante de equilíbrio.

$\Delta G$  Variação da Energia Livre de Gibbs. (KJ/Kg)

$\Delta H$  Variação da Entalpia. (KJ/Kg)

$\Delta S$  Variação da Entropia. (KJ/Kg°C)

T Temperatura (K)

R Constante Universal dos Gases Ideais ( 8,3144 KJ/mol.K)

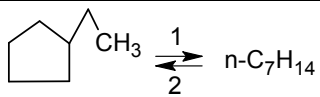
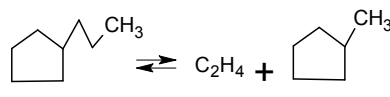
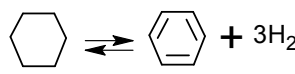
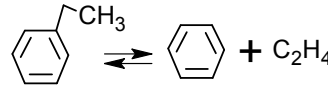
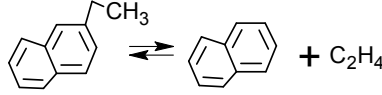
A tabela 2.1 demonstra as características entálpicas, entrópicas e a conversão de equilíbrio média, sendo esta a máxima conversão possível numa reação, para diversos grupos de reações envolvidas no craqueamento catalítico (2). Algumas reações envolvidas em cada grupo estão presentes na Tabela 2.2.

TABELA 2.1 – REAÇÕES CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Reação	Conversão Equilíbrio (500°C 1 bar)	Comportamento Entálpico
Craqueamento de alcanos e alceno.	60 %	Endotérmico
Polimerização de Alcenos.	50 %	Exotérmico
Deciclização de Cicloalcanos	3 a 15 %	Endotérmico
Ciclização de Alcenos.	85 a 97 %	Exotérmico
Desalquilação de Cicloalcanos.	70 %	Endotérmico
Desidrogenação de Ciclohexanos.	99 %	Endotérmico
Desalquilação de Alquil-aromáticos.	50 %	Endotérmico
Desalquilação de Hidrocarbonetos Policíclicos.	95 %	Endotérmico
Craqueamento de compostos contendo Enxofre.	100 %	Endotérmico
Craqueamento de compostos contendo Nitrogênio	99 %	Endotérmico

FONTE: RASEEV (2003)

TABELA 2.2 – EXEMPLOS DE REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.

Reação	Exemplo
Craqueamento de alcanos.	$C_{20}H_{42} \leftrightarrow C_3H_8 + C_{17}H_{34}$
Polimerização de Alcenos.	$2 C_{10}H_{20} \leftrightarrow n-C_{20}H_{40}$
Deciclicação de Cicloalcanos (1).Ciclização de Alcenos(2).	
Desalquilação de Cicloalcanos.	
Desidrogenação de Ciclohexanos.	
Desalquilação de Alquil-aromáticos.	
Desalquilação de Hidrocarbonetos Policíclicos.	
Craqueamento de compostos contendo Enxofre.	$C_2H_5SH \rightarrow H_2S + C_2H_4$
Craqueamento de compostos contendo Nitrogênio	$C_2H_5NH_2 \rightleftharpoons NH_3 + C_2H_4$

FONTE: RASEEV (2003)

A análise termodinâmica da maioria das reações de craqueamento é favorável a quase totalidade da conversão, sendo a cinética das reações que controlará o quão próximo as conversões se aproximarão do equilíbrio (2).

Em algumas reações demonstradas na Tabela 2.2, ocorrem a formação de compostos inflamáveis, como o hidrogênio ( $H_2$ ), e também a formação de  $H_2S$ , que é uma substância altamente tóxica.



## 2.2. Microondas

### 2.2.1. Introdução

A faixa das microondas compreende ondas eletromagnéticas com frequência entre 300 MHz a 300 GHz, e comprimento de onda de 1 m a 1 mm respectivamente. A região de microondas situa-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético (4), figura 2.13.

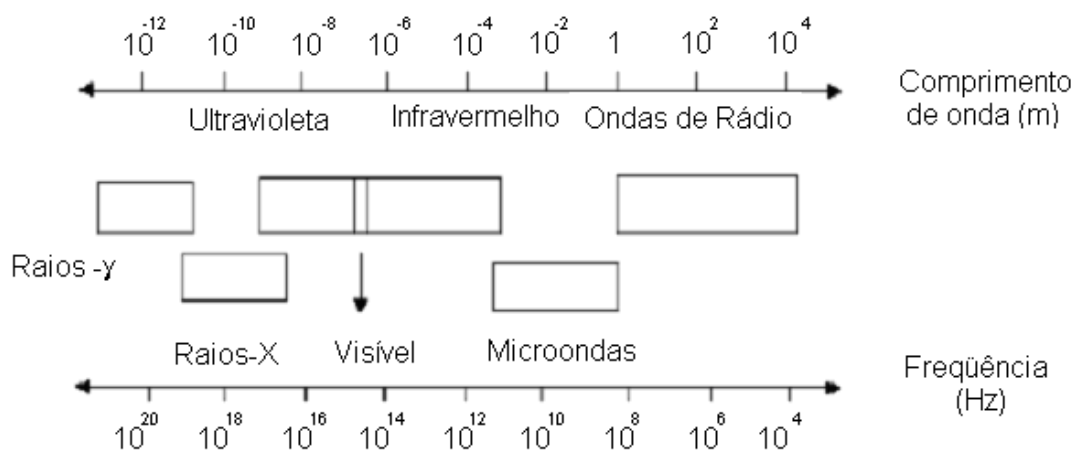


Figura 2.13 – Espectro das Ondas Eletromagnéticas.

FONTE: SANSEVERINO (2002)

Toda onda eletromagnética plano uniforme consiste de um campo elétrico  $\vec{E}$  e um campo magnético  $\vec{H}$ , satisfazendo as equações de Maxwell, compreendidas entre as equações 2.3 a 2.6.

$$\vec{k} \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.3)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{H} = 0 \quad (2.4)$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \mu \vec{H} \quad (2.5)$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \epsilon \vec{E} \quad (2.6)$$

Onde:

$\vec{k}$  Vetor de onda e definido como  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \hat{\eta}$

$\omega$  Freqüência angular (rad/s)

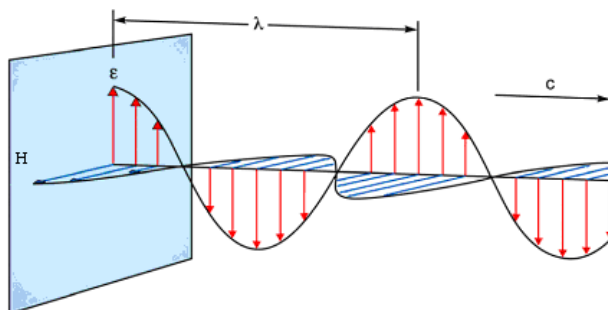
$c$  Velocidade da luz no meio ( $c = 3 \cdot 10^8$  m/s no vácuo).

$\hat{\eta}$  É um vetor unitário na direção de propagação da onda.

$\mu$  Permeabilidade magnética.

$\epsilon$  Permissividade dielétrica do meio.

Esquemáticamente, uma onda de polarização linear é representada pela figura 2.14.



**Figura 2.14 – Componente Elétrico (E) e Magnético (H).**

FONTE: HAYES (2002)

As microondas se movem com a velocidade de 300.000 Km/s (no vácuo). A energia dos fótons de microondas (0,037 kcal/mol) é relativamente baixa para a energia típica requerida para a quebra de ligações moleculares (80-120 kcal/mol). Desta forma, as microondas não irão afetar a estrutura das moléculas orgânicas. Na excitação das moléculas, o efeito da absorção de microondas é puramente cinética.

(5)

Aquecedores de microondas usam freqüências fixas de 2,45 GHz (comprimento de onda de 12.2 cm) ou de 900 MHz (comprimento de onda de 33.3 cm). (6)

### **2.2.2. História**

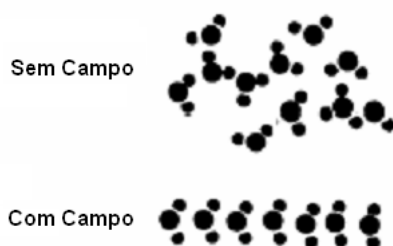
Durante a 2ª Guerra mundial, os pesquisadores Randall and Booth, da Universidade de Birmingham, desenvolveram o principal componente do radar, um dispositivo que gerava microondas chamado de magnetron (7), tendo sua aplicação para o aquecimento de alimentos na década de 1950, porém o uso difundido de fornos de microondas domésticos apareceu durante os anos 1970, nos Estados Unidos e no Japão (6).

Gedye *et al* (8), publicou o primeiro artigo sobre a utilização de ondas de microondas em síntese química, em 1986, sendo hoje utilizado para diversos processos como secagem de amostras, sínteses, extração de compostos orgânicos, mineralização de amostras orgânicas e inorgânicas (9).

### **2.2.3. Aquecimento em Microondas.**

No aquecimento por microondas, também chamado de aquecimento dielétrico, existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. (10)

O primeiro deles é chamado polarização dipolar, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para esta orientação nestes dipolos é dissipada na forma de calor. A figura 2.15 demonstra moléculas de água sob a ação do campo elétrico.



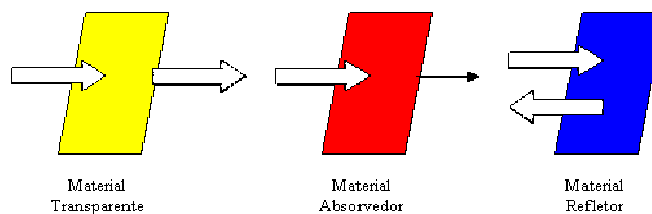
**Figura 2.15 - Moléculas de água sob a ação do campo elétrico.**

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente. (4)

### **2.2.3.1. Interação entre Materiais e as Microondas.**

A interação de ondas eletromagnéticas com os meios materiais varia com a frequência da onda. Na faixa das microondas, certos materiais serão transparentes e conseqüentemente não serão aquecidas pelas mesmas. Já os materiais condutores, em geral metálicos, são essencialmente refletores para as ondas eletromagnéticas.

Entre os extremos, que são os materiais transparentes os refletores, existem os materiais que absorvem parcialmente as ondas (materiais dielétricos), convertendo a energia absorvida em calor. A figura 2.16 demonstra as três formas de interação com as microondas. Essas diferentes interações entre as microondas e os materiais permitem que o aquecimento seja seletivo. (6)



**Figura 2.16 – Interação entre Microondas e Materiais Transparente, Absorvedor e Refletor.**

FONTE: TOUKONIITTY (2005)

No forno convencional, o aquecimento é superficial e ocorre por condução, irradiação e convecção, gerando um gradiente de temperatura da superfície ao centro da amostra. Já por microondas é dito volumétrico, pois o aquecimento ocorre uniforme em todo o volume dielétrico da amostra e com uma taxa de aquecimento médio conforme equação (2.7). (28)

$$P = 2.\pi.f.\varepsilon_0.\varepsilon'' .E_{rms}^2.V \quad (2.7)$$

Onde:  $P$  : Potência. (J/s)

$f$  : freqüência da onda das microondas. (Hz)

$\varepsilon_0$  : constante de permissividade no vácuo. ( $C^2 / N.m^2$ )

$\varepsilon''$  : Fator de perda dielétrica (parte imaginária da permissividade dielétrica do meio).

$E_{rms}$  : É a divisão do módulo do máximo valor do Campo Elétrico por  $\sqrt{2}$  (V/m)

$V$  : Volume da amostra. ( $m^3$ )

A constante dielétrica  $\varepsilon'$  (parte real da permissividade dielétrica do meio), é caracterizada pela habilidade em a energia eletromagnética penetrar no material (21), ou seja, uma medida que se relaciona com a intensidade máxima de campo elétrico que a substância pode suportar sem sofrer ruptura (29). Já a equação 2.8:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.8)$$

é chamada de fator de dissipação, que significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor (quanto maior este valor mais a substância é aquecida por microondas)(6).

Assim, a potência energia absorvida por um material dependerá das suas propriedades físicas, e também da freqüência da onda aplicada, conforme equação 2.7 e equação 2.8.

TABELA 2.3 - CONSTANTE DIELETRICA, FATOR DE PERDA DIELETRICA E FATOR DE DISSIPACAO (25 °C E 3 GHZ)

<b>Material</b>	$\epsilon'$	$\epsilon''$	<b>Tan <math>\delta \times 10^4</math></b>
Gelo	3,2	0,00288	9
Água (25 °C)	76,7	12,0419	1570
NaCl aq. 0,1 M	75,5	18,12	2400
NaCl aq. 0,5 M	67,0	41,875	6250
Propanol	3,7	2,479	6700
Etilenoglicol	12,0	12	10000
Heptano	1,9	0,00019	1
CCl <sub>4</sub>	2,2	0,00088	4

FONTE: SANSEVERINO (2002)

A tabela 2.3 fornece valores de fator de dissipação para diferentes compostos. Verifica-se que compostos polares como a água, propanol e etilenoglicol são aquecidas via microondas. Soluções aquosas de NaCl são melhores aquecidas que a água, isso devido sofrerem ação de ambos mecanismos: polarização dipolar e condução iônica. Compostos não polares como o heptano e o CCl<sub>4</sub> não sofrem aquecimento via microondas. (4)

A tabela 2.4 demonstra a temperatura (T) após o aquecimento de 50 ml de algumas substâncias por um minuto, com temperatura inicial de 25 °C, potência 560 W e numa frequência de 2,45 GHz. Junto está a temperatura normal de ebulição (Tn). A tabela 2.5 faz um comparativo entre o aquecimento convencional e com microondas.

TABELA 2.4 – TEMPERATURA DE SUBSTÂNCIAS AQUECIDAS COM MICROONDAS

<b>Líquidos</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T<sub>n</sub> (°C)</b>
Água	81	100
Metanol	65	65
1-Propanol	78	78
Ácido Acético	110	119
Acetato de Etila	73	77
Acetona	56	56
Hexano	25	68
Heptano	26	98
CCl <sub>4</sub>	28	77

FONTE: MINGOS (1997)

TABELA 2.5 - COMPARAÇÃO DO AQUECIMENTO VIA MICROONDAS E CONVENCIONAL

<b>Propriedade</b>	<b>Aquecimento Microondas</b>	<b>Aquecimento Convencional</b>
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento Energético	Condução/Convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento Superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do Material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não-seletivo
Ponto de ebulição do Solvente	Maior	Menor
Dimensão dos Equipamentos	Reduzida	Elevada

FONTE: FORTUNY (2007)

Em materiais sólidos e não transparentes, as microondas penetram apenas até uma determinada profundidade, e que pode ser calculada (equação 2.9) como função da potência das microondas que atinge a superfície do material. (28)

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\sqrt{\varepsilon''}} \quad (2.9)$$

Onde:  $D_p$  : Profundidade necessária para uma queda de 36,8% da energia incidente na superfície do material. (m)

$\lambda$  : Comprimento de onda. (m)

$\varepsilon'$  : Constante dielétrica.

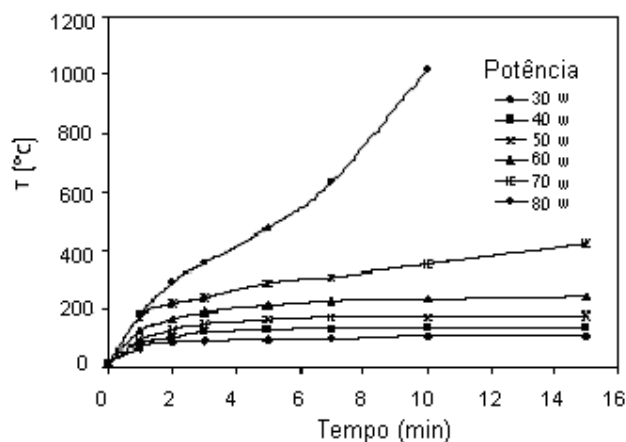
$\varepsilon''$  : Fator de perda dielétrica.

Por exemplo, para microondas comerciais com  $\lambda = 12,2$  cm, penetra-se aproximadamente  $1,2 \mu\text{m}$  no alumínio, similar à profundidade de penetração na pele humana. (30)

Em materiais sólidos e bons condutores de energia, o campo elétrico gerado pelas microondas interage fortemente com os elétrons livres da superfície, fazendo-os oscilarem e re-radiarem uma onda eletromagnética de mesma frequência e fase. Assim, grande parte da energia das microondas são perfeitamente refletidas e praticamente não aquecendo materiais sólidos que sejam bons condutores. (30)

A figura 2.17 e a tabela 2.6, demonstram o comportamento no aquecimento de um catalisador (8 wt %  $\text{MoS}_2$  suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e de diversos catalisadores, respectivamente.





**Figura 2.17 – Efeito das Microondas na temperatura em Catalisador Sólido.**  
 FONTE : ZHANG (2006)

**TABELA 2.6 – EFEITO DAS MICROONDAS EM VÁRIOS SÓLIDOS**

Sólidos	T(°C)	t (min)
Al	577	6
C	1283	1
Ca <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1290	3
Ni	384	1
SnCl <sub>2</sub>	476	2
CaO	83	30
PbO <sub>2</sub>	182	7
TiO <sub>2</sub>	122	30

Amostras de 25 g aquecidas num forno multimodo, com 1 kW e 2,45 GHz.

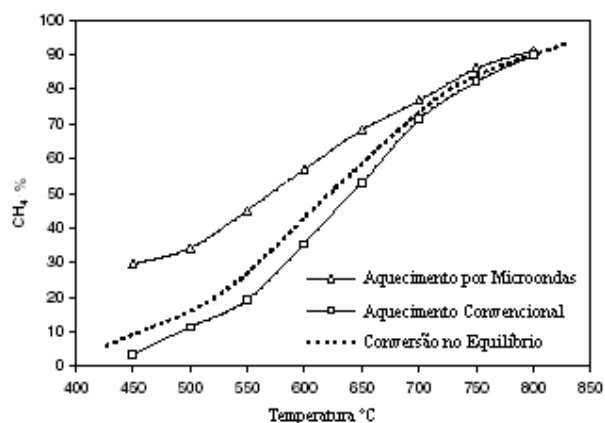
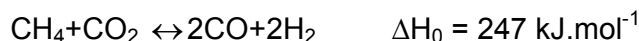
FONTE: MINGOS (1997)

### 1.2.3.2. Efeitos Térmicos e Não-Térmicos.

Os efeitos das microondas nas reações ainda é muito discutido na literatura, pois alguns autores relatam que estes efeitos são puramente térmicos devido ao aquecimento (11). Outros relatam que existe um efeito não térmico devido ao aumento rotacional e alinhamento das moléculas (12). Acredita-se que esta forma

peculiar de aquecimento, não térmico, seja responsável por uma série de efeitos observados nos processos conduzidos via microondas. Dentre estes efeitos, a literatura aponta o aumento de temperatura de ebulição de alguns líquidos, maiores velocidades reacionais em certas sínteses, e o aumento da seletividade em reações orgânicas de interesse (13), sendo esta mudança na seletividade demonstrada numa das reações presentes na tabela 2.7, a desidrogenação do Citronelal.

No estudo dos efeitos térmicos causados pelo aquecimento dielétrico, verifica-se um aumento da taxa da reação e até uma aparente troca na conversão de equilíbrio. Zhang *et al* (32) estudaram este efeito na reforma catalítica do dióxido de carbono em platina, onde a conversão do metano apresentou ser maior de que a conversão de equilíbrio na temperatura média global da reação (figura 2.18).



**Figura 2.18 – Conversão do Metano x Temperatura Global da Reação.**

FONTE : ZHANG (2006)

Com o objetivo de esclarecer os motivos que fazem com que reações catalíticas conduzidas com aquecimento por microondas apresentem conversões maiores, quando comparados com o aquecimento convencional, e também maior que a conversão de equilíbrio na temperatura média do seio da reação, Xunli Zhang (28) afirma que se deve a pontos quentes existentes na reação catalítica, conhecido na literatura por Hot-Spots, e que apresentam temperaturas superiores à temperatura global da reação.

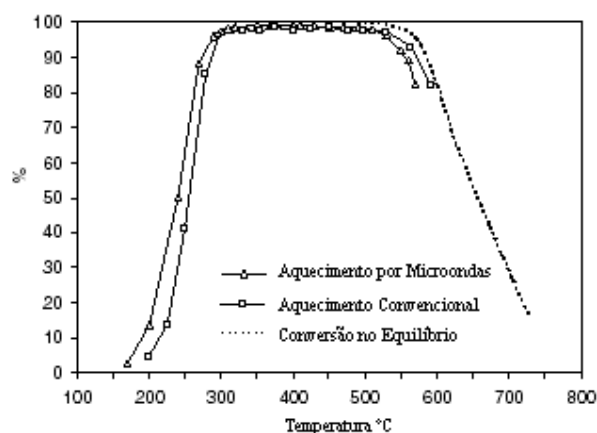
Nos dados da reação presentes na figura 2.18, por se tratar de uma reação endotérmica, o aumento de temperatura nas regiões de Hot-Spots favoreceu uma maior conversão de equilíbrio aos produtos, assim, como a conversão global acompanhou e é limitada pela a de equilíbrio, há uma maior conversão quando comparada à conversão de equilíbrio na temperatura média do seio da reação.

Baseado na hipótese destes hot spots, X.L. Zhang *et al* (28) estudaram a reação de hidrodesulfurização catalítica de tiocompostos:



Como visto, a reação de hidrodesulfurização é exotérmica, sendo portanto, diferente da reação da reforma catalítica do metano, que foi uma reação endotérmica com o propósito de que os hot-spots não apenas aumentassem a taxa da reação, mas também produzissem um aparente aumento na conversão de equilíbrio. Já em reações exotérmicas conduzidas com microondas, espera-se que a conversão seja menor que a conversão de equilíbrio na temperatura média global da reação.

A figura 2.19 apresenta os resultados obtidos:



**Figura 2.19 – Conversão  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  x Temperatura da Reação.**

FONTE : ZHANG (2006)

Verificam-se três fases no gráfico da figura 2.19:

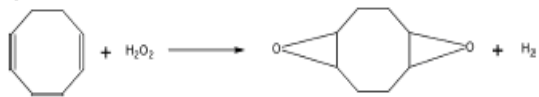
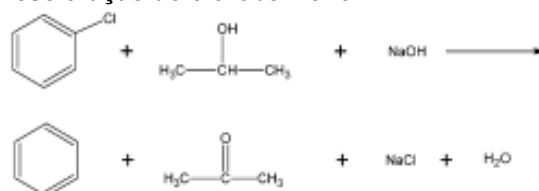
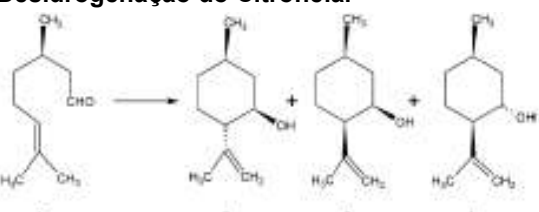
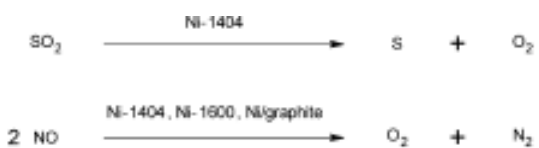
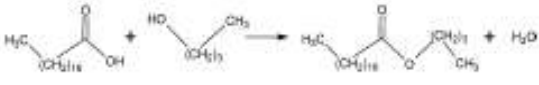
- Forte aumento da conversão da reação entre 160 °C e 300 °C até a de equilíbrio.

- b) Níveis sempre próximos à conversão de equilíbrio de 100 % entre 300 °C e 500 °C.
- c) Decaimento das conversões após 500 °C.

Este decaimento deve-se ao caráter exotérmico da reação. A existência de hot spots fez com que a conversão da reação com microondas, fosse menor que a conversão de equilíbrio. Isto se deve ao fato de que nestes pontos quentes a conversão de equilíbrio pontual ser menor que a conversão de equilíbrio na temperatura média, diferentemente que em reações endotérmicas que são maiores.

A tabela 2.7 apresenta a comparação entre a conversão de diversas reações catalíticas conduzidas por microondas e no aquecimento convencional selecionadas por Toukoniitty, B. *et al* (6).

TABELA 2.7 - REAÇÕES CATALÍTICAS CONDUZIDAS POR MICRONDAS

Reação	Condições Convencionais	Condições sob Microondas.
<p><b>Epoxidação.</b></p>  <p>catalisador: <math>Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O</math></p>	<p>Solvente: Acetonitrila. Tempo Reação: 5 h Rendimento: 60 %</p>	<p>Multimodo, 720 W. Solvente: Acetonitrila Tempo reação: 5 min. Rendimento: 96 %</p>
<p><b>Descloração do clorobenzeno</b></p>  <p>catalisador: Pd/AlSi, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></p>	<p>Temperatura: 80 °C Tempo Reação: 60 min Rendimento: 62 %</p>	<p>Multimodo 500 W Tempo Reação: 60 min Rendimento: 100 %</p>
<p><b>Desidrogenação do Citronelal</b></p>  <p>catalisador: zeolita-Y</p>	<p>Temperatura: 140 °C Tempo Reação: 5 h Rendimento (2): 50 % Rendimento (3): 22 % Rendimento (4): 4,5 %</p>	<p>Multimodo: 500 W Tempo Reação: 3 min Rendimento (2): 89 % Rendimento (3): 6 % Rendimento (4): 5 %</p>
<p><b>Redução de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub></b></p> 		<p>Multimodo. Remoção SO<sub>2</sub>: 99 % Remoção NO<sub>x</sub>: 99 %</p>
<p><b>Reação de Esterificação.</b></p>  <p>catalisador: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></p>	<p>Temperatura: 140 °C Tempo reação: 2 h Rendimento: 83 %</p>	<p>MonoModo. Tempo reação: 2 h Rendimento: 97 %</p>

FONTE: TOUKONIITTY (2005)

### 2.2.3.3. Acessórios para Geração e Transporte das Microondas à Amostra.

A geração das microondas é feita, na grande maioria, por uma peça chamada de Magnetron, podendo produzir ondas contínuas ou pulsadas na grandeza de megawatts, e frequências entre 1 e 40 GHz. (30)

A conexão do gerador até o local onde se localiza a amostra é feita por um guia de onda (Waveguide), que consiste de um tubo metálico com seção retangular (30). Outros acessórios, além do guia de onda, são necessários para se obter a máxima eficiência do transporte de toda onda gerada à amostra e também aumentar a vida útil do magnetron (31). Seguem listados na tabela 2.8:

TABELA 2.8 - ACESSÓRIOS PARA O TRANSPORTE DAS MICROONDAS

<b>Acessório</b>	<b>Função</b>
Cavity/Applicator (cavidade)	Cavidade onde se localiza a amostra.
Tunner.	Regulagem da Impedância do circuito.
Dummy Load	Recebe a onda que retorna da cavidade.
Circulator	Direciona as ondas refletidas que retornam da cavidade ao Dummy Load, evitando assim que atinjam o magnetron e o danifiquem.
Short circuits	Regula a dimensão e a impedância da cavidade.
Monitor Energia	Visor que indica a potência da onda que é transferida e retornada da cavidade.

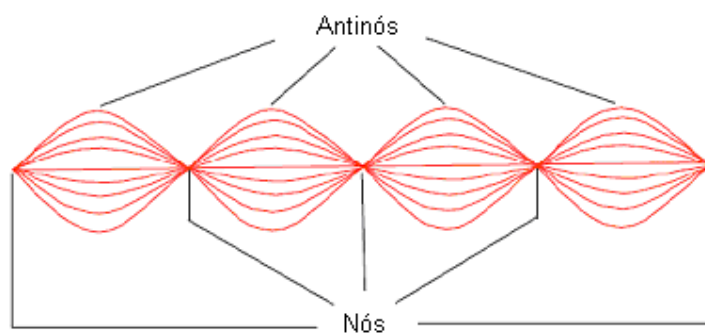
FONTE: GROSSIN (2006)

Há dois tipos de fornos microondas, o mono-modal e o multi-modal:

#### a) Cavidade Mono-modal.

A característica diferencial da cavidade mono-modal é a sua habilidade em criar um padrão de onda estacionária. Esta interface gera uma faixa de nós, onde a intensidade de energia de microondas é zero, e uma faixa de “anti-nós” onde a

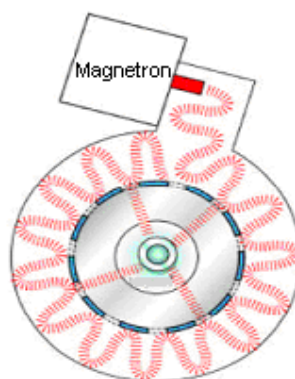
magnitude da energia de microondas é máxima (14), conforme é possível observar na figura 2.20.



**Figura 2.20 – Geração de um padrão de onda estacionária.**

FONTE: TAYLOR (2005)

O fator que governa o projeto de um aparelho mono-modal é a distância entre a amostra e o magnetron. Esta distância deve ser apropriada para garantir que a amostra está nos antinós do padrão de ondas eletromagnéticas estacionárias (14), demonstrado na figura 2.21.



**Figura 2.21 – Aparelho de Aquecimento Monomodal.**

FONTE: TAYLOR (2005)

Uma das limitações do aparelho mono-modal é que somente uma amostra pode ser irradiada por vez. No entanto, após o período de reação ter se completado, a mistura reacional pode ser rapidamente resfriada pela utilização de ar comprimido.

Este aparelho pode processar volumes variando de 0,2 ml a aproximadamente 150 mL. Equipamentos para aquecimento monomodal são normalmente utilizados para a descoberta em pequena escala de remédios, automação e aplicações químicas combinatorial. Uma vantagem do aparelho monomodal é a sua alta taxa de aquecimento. Isto porque a amostra é sempre situada nos antinós do campo, onde a intensidade da irradiação de microondas é mais elevada. (14)

### b) Cavidade Multimodal.

O magnetron gera ondas com frequência de 2,45 GHz para microondas comerciais. Estas ondas ao serem direcionadas à cavidade retangular multi-modal, serão refletidas pelas paredes e após entrarão em ressonância, formando um padrão de ondas dentro da cavidade com frequência chamada de frequência ressonante. Quanto mais próxima e menor a frequência ressonante esteja da frequência no gerador, menor será a quantidade de onda da cavidade que retornará ao magnetron. Este retorno é a principal forma de perda da energia armazenada na cavidade quando está presente a amostra. Outras duas são: a perda por absorção nas paredes, que se torna importante quando não está presente a amostra, e o vazamento ao meio externo (30).

O cálculo do comprimento de onda da frequência ressonante pode ser efetuado pela equação 2.10.

$$\frac{1}{\lambda_R^2} = \frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} + \frac{1}{\lambda_z^2} \quad (2.10)$$

$$\lambda_x = \frac{2.L_x}{l} \quad \lambda_y = \frac{2.L_y}{m} \quad \lambda_z = \frac{2.L_z}{n} \quad (2.11)$$

Onde:  $\lambda$  : comprimento de onda frequência ressonante (m)

$L_x ; L_y ; L_z$  : Dimensões da cavidade.(m)



As variáveis  $l$ ,  $m$ ,  $n$  são números inteiros (0,1,2....), e cada combinação representa um padrão de onda formado dentro do volume da cavidade multimodal.

A tabela 2.9 demonstra os modos de ondas presentes em um microondas comercial no intervalo de comprimento de onda ressonante  $12,0 < \lambda < 12,5$ . Quatro modos estão próximos do comprimento de onda gerado pelo magnetron de 12,25. (30)

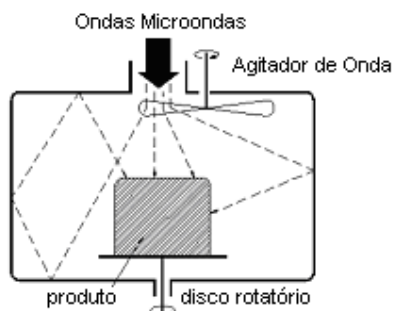
TABELA 2.9 – MODOS GERADOS NO INTERVALO DE  $12,0 < \lambda < 12,5$

$\lambda$ (cm)	$l$	$m$	$n$
12,10	1	1	3
12,27	2	4	1
12,27	4	2	1
12,27	2	3	2
12,27	3	2	2
12,37	0	1	3

FONTE: VOLLMER(2004)

Assim, o correto dimensionamento das dimensões da cavidade é fundamental para se ter um melhor fator de qualidade.

Os vários modos de ondas gerados formam um padrão dentro da cavidade e promovem a existência de zonas com maior intensidade de radiação. Para minimizar esses gradientes de intensidade, utilizam-se pratos giratórios na base para o material atingir diferentes pontos da cavidade, ou também uma hélice rotatória na saída do guia de onda (30), demonstrado na figura 2.22.



**Figura 2.22 – Aparelho de Aquecimento Multimodal.**

FONTE: TAYLOR (2005)

O objetivo da hélice rotatória é gerar o máximo de caos possível dentro do aparelho. Quanto maior o caos, maior a dispersão de radiação, podendo acomodar um maior número de amostras ao mesmo tempo para aquecê-las, diferente do aparelho monomodo que acomoda apenas uma amostra por vez.

Pesquisas recentes resultaram no desenvolvimento de reatores de fluxo contínuo para aparelhos mono e multimodais o que permite a preparação de materiais em kilogramas. (14)

A figura 2.23 demonstra todos os acessórios, listados na tabela 2.8, associados.

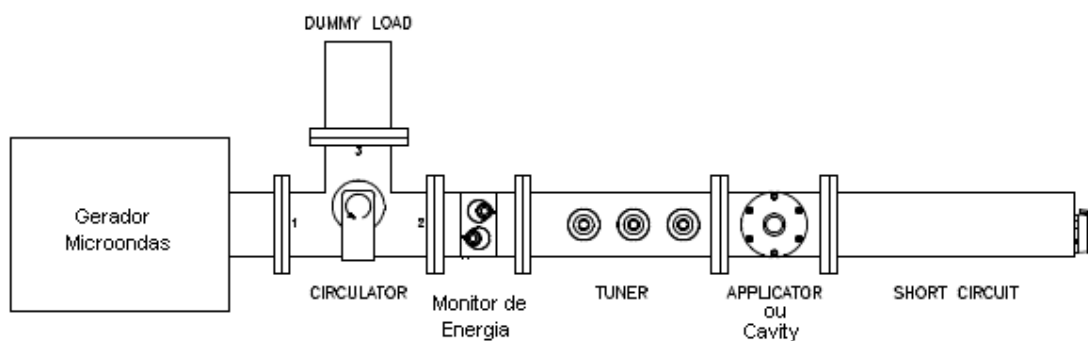


Figura 2.23 – Associação de Acessórios e Guias de Ondas.

## **2.2.4. Aplicações das Ondas Eletromagnéticas na Indústria do Petróleo.**

### **2.2.4.1. Quebra de emulsões via microondas.**

O processo de quebra de emulsão de água em óleo via microondas, foi proposto por Fortuny, 2008 (13), como uma alternativa eficiente. Outros trabalhos (16,17), justificam esta possibilidade devido à interação das microondas com as moléculas de água, provocando a rotação dos dipolos formados durante a ação do campo elétrico, fato que pode produzir perturbações na camada tensoativa e

diminuir a estabilidade das gotas, ou também provocar um aumento das pressões internas intensas nestas gotas, o que resulta na expansão da fase dispersa e na diminuição da espessura do filme interfacial (18).

#### **2.2.4.2. Redução teor de Enxofre.**

Kirkbride, 1980 (19) desenvolveu um processo para reduzir o teor de enxofre do carvão e do óleo cru misturando-os com hidrogênio, usualmente à alta pressão, e submetendo a mistura às microondas. Propôs que as microondas causam um aumento localizado de temperatura no sítio de cada átomo de enxofre, ativando-os e permitindo a reação do mesmo com átomos de hidrogênio adjacentes, produzindo ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), que é removido da fase gasosa.

#### **2.2.4.3. Reações catalíticas heterogêneas.**

Como já discutido, as reações irradiadas por microondas envolvem a absorção seletiva das ondas apenas nas moléculas polares. A aplicação da técnica de microondas com reações sobre suportes sólidos, em condições livres de solventes faz com que os compostos orgânicos adsorvidos nas superfícies de certos óxidos, tais como alumina ou sílica, absorvem radiação de microondas, ao passo que os suportes sólidos não absorvem. Assim, a temperatura na estrutura inorgânica e no seio da solução durante a reação é relativamente baixa, porém, a do reagente adsorvido na superfície do suporte é extremamente alta (20). Este procedimento abre inúmeras possibilidades para o desenvolvimento de reações orgânicas mais eficientes, que geram menos subprodutos, baseando-se em reagentes suportados em óxidos inorgânicos.

O mecanismo de ação das microondas para acelerar reações catalíticas heterogêneas também é discutido na literatura, pois há dúvidas se a interação do campo eletromagnético com a matéria a nível molecular poderia acelerar a

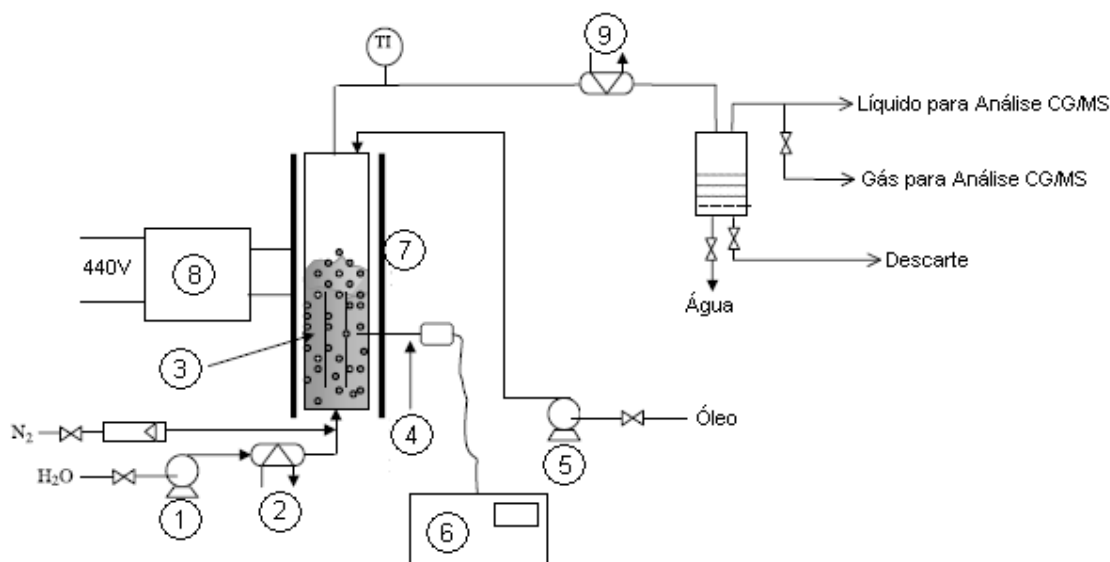
transferência de elétrons entre o catalisador e o reagente iniciando as reações químicas (efeito não-térmico), se é um fenômeno baseado nos mecanismos de aquecimento do leito catalítico (efeito térmico), ou se ambos mecanismos ocorrem simultaneamente (21). Wan (22) propôs que o campo elétrico gera um aumento da energia cinética dos elétrons na superfície do catalisador, propiciando a transferência destes para o substrato orgânico.

Al-Mayman e Al-Zahrani (24) desenvolveram um trabalho onde estudaram o efeito de RF em 27,12 MHz no craqueamento catalítico de dois tipos de óleos: o Gasóleo leve de vácuo da Arábia Saudita e o Gasóleo leve do Mar do Norte, utilizando-se distintos tipos de catalisadores, o tipo 13X e o 5A. Também projetaram e analisaram a performance de um reator de leito de jorro (“Spouted-bed reactor”).

A energia necessária às reações de craqueamento, que na maioria são endotérmicas, foi fornecida pelas ondas de RF ao catalisador. Desta forma a superfície do catalisador é mantida a uma temperatura elevada enquanto que o seio da solução permanece a uma temperatura relativamente baixa. Esta é uma vantagem muito significativa para reduzir as reações de pirólise, que são associadas à formação de coque na superfície do catalisador, o que é considerado um problema com as tecnologias convencionais.

O catalisador a ser usado em campos eletromagnéticos deve satisfazer dois critérios: primeiro, ele deve conter perda dielétrica para absorver energia do campo eletromagnético e então alcançar e manter as temperaturas de reação; e segundo, o catalisador deve possuir as propriedades catalíticas desejadas, como atividade, seletividade, e vida longa.

O esquema experimental utilizado por Al-Mayman e Al-Zahrani está apresentado na figura 2.24.

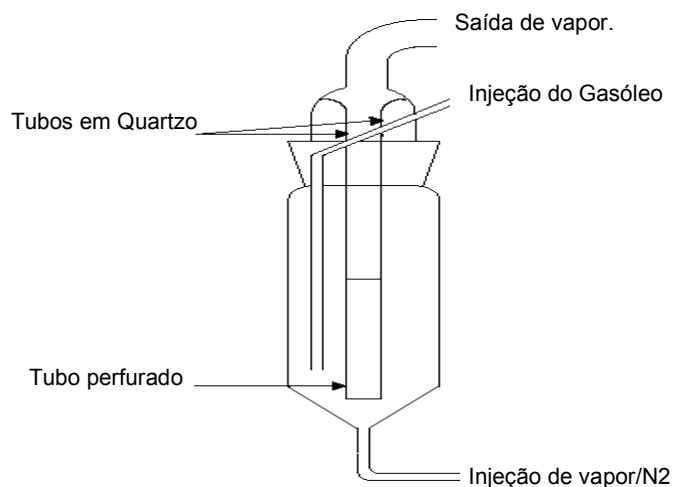


**Figura 2.24 - Montagem Experimental Craqueamento Catalítico com Ondas de Rádio.**

1 - Bomba Peristáltica; 2 - Gerador de Vapor; 3 - Reator de Leito de Jorro; 4 - Sensor de Fibra Ótica; 5 - Bomba Peristáltica; 6 - Monitor Digital; 7 - Placas de Capacitor; 8 - Fonte de Energia; 9 - Condensador.

FONTE: AL-MAYMAN (2003)

Após a realização dos experimentos, verificou-se que o reator de leito de jorro promove a mistura do catalisador e evita a formação de pontos quentes no leito, além de permitir que uma grande superfície externa do catalisador esteja exposta à reação. O reator proposto por Al-Mayman *et al* (24) está demonstrado na figura 2.25.



**Figura 2.25 - Modelo leito de Jorro.**

FONTE: AL-MAYMAN *et al* (2003)

O óleo da Arábia Saudita continha 5 % de enxofre que reagiu formando gás sulfídrico ( $H_2S$ ), gerando um óleo isento de enxofre. O gasóleo do Mar do Norte não possuía enxofre em sua composição, logo não ocorreu a formação de  $H_2S$ .

Também foi observado que ocorreu menor formação de coque, o que prolonga a vida do catalisador e reduz o custo de produção.

Uma terceira zeólita foi testada por Al-Mayman (23), a  $NH_4Y$  com o objetivo de avaliar o efeito das propriedades dielétricas. A zeólita 13X mostrou a maior condutância e se apresentou como o catalisador mais promissor, devido sua excelente performance dielétrica. A temperatura limite de trabalho (devido à fusão) foi de 1023 K. Os resultados do trabalho mostram que as cadeias grandes eram convertidas apenas a olefinas pequenas (até C4) e parafinas lineares na faixa do querosene (C10 - C16) e do óleo diesel (C15 - C20) e aromáticos. Os autores defendem o uso do aquecimento por radiação para qualquer reação endotérmica que exige altas temperaturas e baixos tempos de residência. A técnica pode ser utilizada também para a ativação de reações exotérmicas, tais como oxidação parcial de hidrocarbonetos.

O Professor Yamamoto sugeriu uma conclusão do referencial???

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS.**

Este capítulo além de abordar os dados das análises empregadas para a avaliação do gasóleo e do produto obtido, também demonstrará as características granulométricas do catalisador e a metodologia e aparatos experimentais.

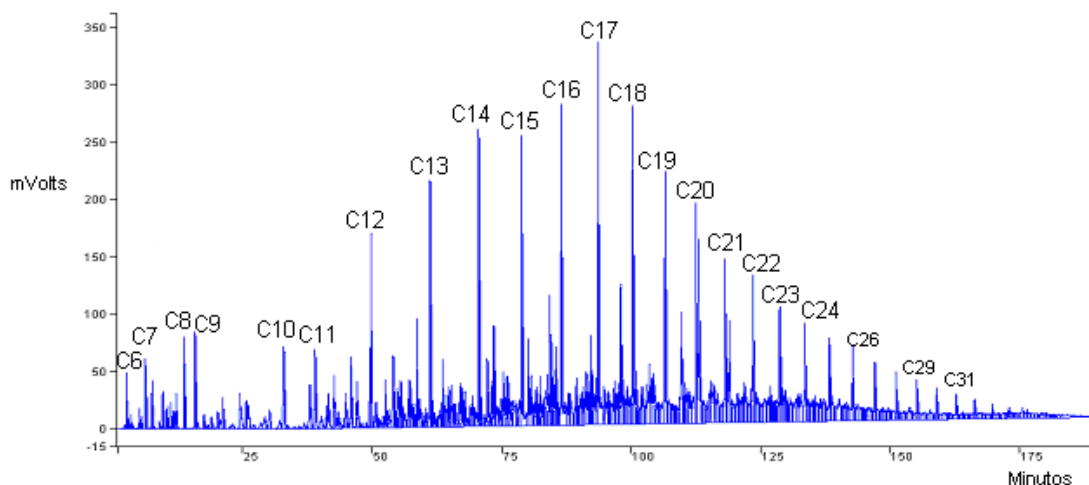
#### **3.1. Breve Descrição das Análises Instrumentais Empregadas.**

As seguintes análises instrumentais serão empregadas para a avaliação dos produtos e reagentes:

- Cromatografia a gás.
- Curva de Destilação (efetuada apenas no gasóleo).
- Teor de Enxofre.
- Espectrometria de massa.

##### **3.1.1. Cromatografia a gás.**

A cromatografia a gás (CG) é uma forma específica de um processo mais geral de separação cromatográfica. Todas as formas de cromatografia envolvem a distribuição ou partição de um composto entre duas diferentes fases, uma móvel e a outra estacionária. Em uma mistura, a partição de compostos em diferentes graus entre as duas fases depende de suas respectivas solubilidades em cada fase. Assim, os compostos em uma mistura são carregados pela fase móvel sobre um leito fixo de fase estacionária, os quais retardados em diferentes extensões serão separados fisicamente pelas suas diferentes solubilidades. Aqueles com grande solubilidade na fase estacionária demorarão mais para sair do leito do que os de menor solubilidade. A figura 3.1 demonstra a ordem de saída de hidrocarbonetos presentes numa mistura, que foi possível identificar com o auxílio de um espectrômetro de massa acoplado à saída da coluna cromatográfica. Assim, quanto maior a cadeia carbônica do composto, maior será o tempo que ele permanecerá retido na coluna (27).



**Figura 3.1 - Cromatograma do Óleo Diesel**

FONTE: LACAUT (2005)

Na cromatografia a gás a fase móvel é um gás inerte e a fase estacionária é um composto líquido de alta massa molecular, o qual está depositado sobre a superfície de partículas finamente divididas ou nas paredes de um longo tubo capilar. Além disso, um detector é fixado diretamente na saída da coluna para monitorar individualmente os componentes da amostra assim que estes eluem da coluna. A resposta do detector com o tempo forma um cromatograma, o qual exibe os dados analíticos para os componentes da mistura. Informação qualitativa é obtida a partir do tempo de retenção (tempo de permanência na coluna) característico de cada composto; já a informação quantitativa está contida na área do pico gerado no cromatograma.(27)

### **3.1.2. Curva de Destilação.**

Neste ensaio, 100 ml de óleo são evaporados e condensados sob condições padronizadas. A taxa de destilação da amostra deve estar entre 4 a 5 ml/min, proporcionando uma destilação uniforme ao longo do tempo. O condensado é recolhido em uma proveta graduada calibrada, permitindo a leitura do volume de destilado. São feitas observações sistemáticas de temperatura a cada volume



especificado de condensado (ASTM D 86), possibilitando o levantamento da curva de destilação do produto. É um teste básico de determinação das características de volatilidade do combustível, sendo utilizado para verificar se as proporções leves e pesadas do combustível produzido estão adequadas, visando obter um bom desempenho na combustão. (27)

No Brasil a destilação atmosférica atende às normas ASTM D 86 e NBR 9619. A especificação define valores máximos de temperatura para os pontos PID (ponto inicial de ebulição), 10 %, 20 %, 30 %, 50 %, 70 %, 80 %, 90 % evaporados ou recuperados, além do ponto final de ebulição (PFE) e o resíduo da destilação.

A figura 3.2 demonstra a fotografia de um destilador típico para a análise da curva de destilação.



**Figura 3.2 – Destiladores**  
FONTE: LACAUT (2005)

### **3.1.3. Teor de Enxofre.**

O teor de enxofre no óleo diesel pode ser determinado por intermédio do método ASTM D5453 (25). Altos teores de enxofre no óleo diesel podem levar ao aumento das emissões de material particulado. Por outro lado, a redução do teor de enxofre por hidrotratamento, em atendimento às exigências ambientais, afeta a característica de lubrificidade do combustível, ou seja, a capacidade do combustível

proteger os componentes internos do motor devido à eliminação de substâncias de ocorrência natural, e como consequência tem-se a redução da vida útil de componentes do motor e do sistema de injeção por desgaste abrasivo excessivo (26).

#### **3.1.4. Espectrometria de Massas.**

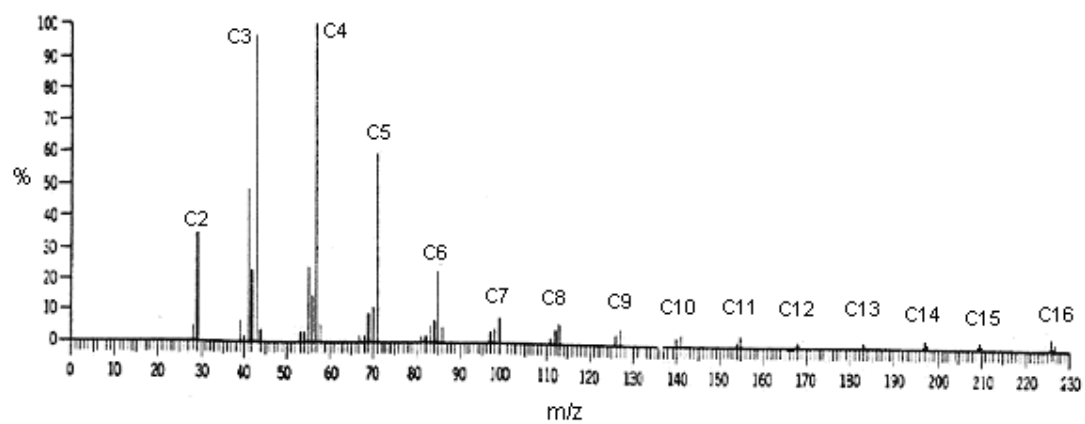
A espectrometria de massas estuda sistemas que causam a formação de íons gasosos, com ou sem fragmentação, os quais são então caracterizados por suas razões massa/carga ( $m/z$ ) e abundâncias relativas. Os efeitos de energia de ionização nas moléculas dependem basicamente de reações químicas em fase gasosa nas quais as moléculas são consumidas durante a formação de espécies neutras e iônicas. Embora ocorra o consumo destrutivo da amostra pelo espectrômetro de massa, a técnica é muito sensível e somente traços de material são usados na análise. Um espectrômetro de massa converte moléculas de amostra em íons na fase gasosa, separa-os de acordo com sua razão massa/carga e seqüencialmente grava as intensidades de corrente individuais para cada massa. (27)

Estas intensidades de corrente são desenhadas em forma de histograma, conforme figura 3.4, utilizando a corrente mais intensa como 100 %. Os valores de  $m/z$  versus a porcentagem de intensidade relativa são plotados em um diagrama de linha.

A figura 3.3 demonstra o espectrômetro de massa acoplado ao cromatógrafo.



**Figura 3.3 – Cromatógrafo com um Espectrômetro de massa acoplado.**  
FONTE: LACAUT (2005)



**Figura 3.4 - Espectrômetro de um composto com 16 carbonos.**  
FONTE: LACAUT (2005)

## **3.2. Materiais.**

### **3.2.1. Equipamentos.**

- Bomba Peristáltica.
- Aquecedor Elétrico.
- Microondas Comercial.
- Reator de Quartzo. (maiores detalhes no item 4.1.1)
- Sensor Infravermelho.
- Detector de Ondas Microondas.
- Indicador de Temperatura
- Termopares.
- Analisador tamanho de Partículas por Difração a Raio Laser: LS Particle Size Analyzer – Marca: Beckman Coulter – Modelo: LS 13320.

### **3.2.2. Características do Reagente e do Catalisador.**

O reagente utilizado para a reação foi o gasóleo leve, cedido pela REPAR-Petrobras, e que apresenta características físico-químicas que não se enquadram em nenhuma faixa dos produtos exigidas pelas resoluções ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Segue a tabela 3.1 com suas especificações:

TABELA 3.1 – ESPECIFICAÇÕES GASÓLEO LEVE.

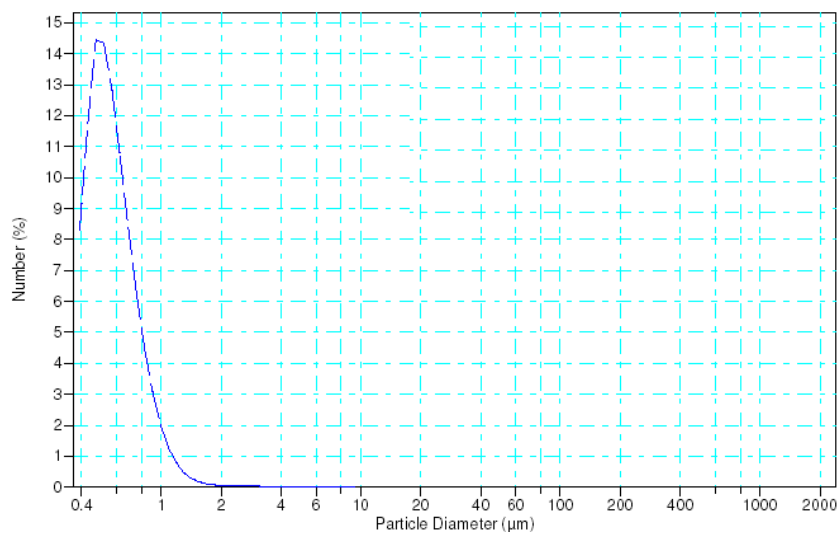
Características	Método	Resultado	Unidade
Teor de Enxofre	D5453	6751	ppm
Ponto Inicial de Ebulição	D86	204,0	°C
Densidade Relativa a 20 °C	D4052	0,88398	N/A
10 % Recuperados	D86	254,0	°C
Viscosidade Cinemática a 40 °C	D445	5,630	mm <sup>2</sup> /s
20 % Recuperados	D86	276,0	°C
30 % Recuperados	D86	293,0	°C
Viscosidade Cinemática a 60 °C	D445	3,480	mm <sup>2</sup> /s
50 % Recuperados	D86	314,0	°C
70 % Recuperados	D86	335,0	°C
80 % Recuperados	D86	342,0	°C
90 % Recuperados	D86	372,0	°C
Ponto Final de Ebulição	D86	435,0	°C

FONTE: PETROBRAS - REPAR (2010)

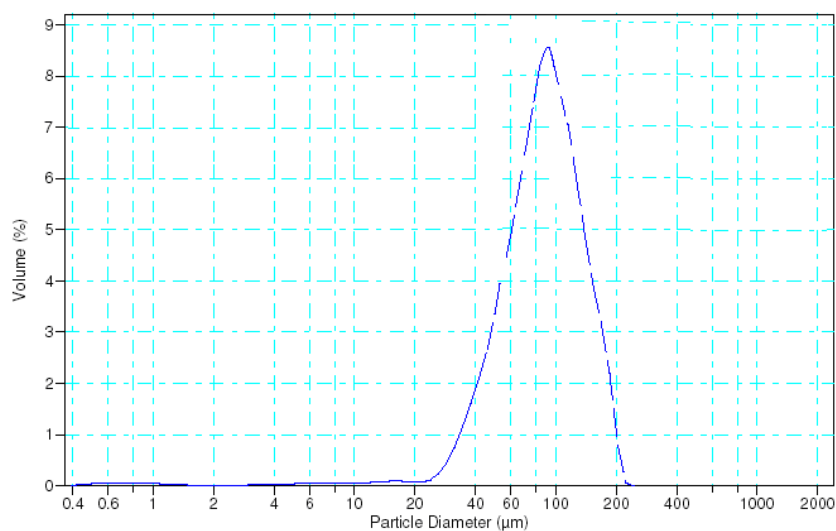
O catalisador é uma zeólita de uso comercial, cedido pela REPAR-Petrobras, e que apresenta dados estatísticos de sua granulometria na tabela 3.2. A figura 3.5 e a figura 3.6 representam a distribuição granulométrica numérica<sup>1</sup> e volumétrica<sup>2</sup>, respectivamente. Os dados completos da distribuição encontram-se em anexo.

<sup>1</sup> % Número representa qual o percentual que a faixa granulométrica ocupa da quantidade total de grãos de catalisador. Avalia os finos de uma amostra.

<sup>2</sup> % Volume: Representa qual o percentual que a faixa granulométrica ocupa do volume total do catalisador.



**Figura 3.5 – Distribuição granulométrica Numérica.**



**Figura 3.6 – Distribuição granulométrica Volumétrica.**

**TABELA 3.2 – DADOS ESTATÍSTICOS DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.**

	<b>Distribuição Numérica (µm)</b>	<b>Distribuição Volumétrica (µm)</b>
<b>Média</b>	0,616	91,72
<b>Mediana</b>	0,550	86,80
<b>Desvio Padrão</b>	0,750	39,35
<b>Moda</b>	0,474	87,90

### 3.3. Metodologia do Experimento.

#### 3.3.1. Fluxograma do Processo.

O gasóleo leve é bombeado a um pré-aquecimento e direcionado ao reator, localizado no interior do forno de microondas. Os produtos de reação são resfriados e separados as fases gasosas e líquidas em um vaso separador. A fase líquida é direcionada para análise e a gasosa descartada. O processo é demonstrado na figura 3.7 e figura 3.8.

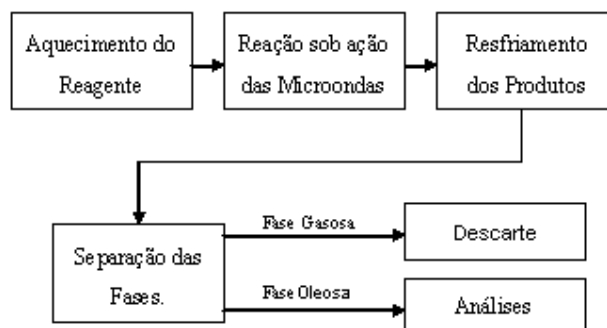


Figura 3.7 – Etapas do processo.

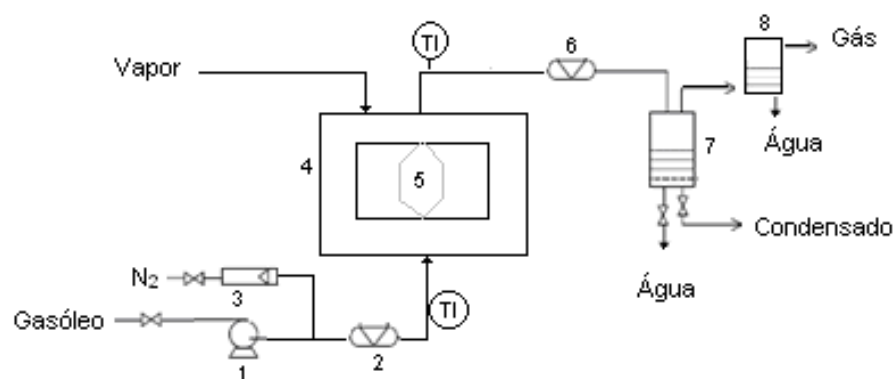


Figura 3.8 – Fluxograma do Processo

Onde:

- 1- Bomba Peristáltica.
- 2- Aquecedor.
- 3-Cilindro de Nitrogênio.
- 4-Forno Microondas.
- 5-Reator em Quartzo.
- 6-Condensador.
- 7- Separador de Fases.

### **3.3.2. Variáveis Controladas no Processo.**

As variáveis que serão manipuladas para verificar seu efeito no produto obtido são:

- Temperatura de entrada no forno microondas.
- Efeito das Microondas.
- Tempo de reação sob ação de microondas.
- Massa de catalisador.
- Injeção de Nitrogênio.

### **3.3.3. Variáveis Medidas do Processo.**

- Temperatura Média de saída dos gases do reator.
- Temperatura média do meio reacional.
- Massa de óleo craqueado produzido (condensado).
- Massa de óleo residual que não reagiu.

Para a medida da massa de óleo residual que não reagiu, segue as seguintes etapas:



Mede-se massa do reator de quartzo limpo (M1) e a massa de Catalisador adicionado no Reator (M2). Após a reação, anota-se a massa (MT) do conjunto (Reator, catalisador, óleo residual) e o valor da massa de óleo residual (MR) será:

$$MR = MT - M1 - M2 \quad (3.1)$$

### **3.4. Metodologia das análises.**

#### **3.4.1. Análise do Condensado.**

O condensado é todo óleo produto de reação e que se condensou no resfriamento dos gases de reação. No condensado foram identificados os principais grupos de hidrocarbonetos constituintes e seus teores, e o teor total de enxofre. Os seguintes métodos analíticos foram empregados: cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa, a cromatografia gasosa e análise teor de enxofre:

##### **3.4.1.1. Cromatografia Gasosa.**

Os equipamentos e as condições operacionais utilizadas para a obtenção dos cromatogramas de cada análise foram:

- Cromatógrafo gasoso Varian, modelo GG 450 com detector FID;
- Coluna capilar Chrompack de sílica fundida CP-SIL 5 CB, 0,32 mm de diâmetro interno, 60 m de comprimento e 0,5 mm de filme líquido.
- Temperatura do injetor: 250 °C, split 1:50.
- Quantidade de amostra injetada: 200,0 mL.
- Fluxo de gás de arraste: 2 mL/min contante, de hélio alto grau de pureza.
- Gás de make up: nitrogênio 28 mL/min.

- Temperatura do detector FID: 300 °C.
- Programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 40 °C, elevação de temperatura a 300 °C na razão de 10 °C/min. permanecendo por 14 minutos.
- Tempo total da corrida: 40 minutos.

Sendo as condições operacionais do Headspace:

- Modelo combipall, fabricante CDC;
- Temperatura da seringa: 150 °C;
- Temperatura da amostra: 200 °C;
- Tempo de incubação: 10 min.
- Agitação a 500 rpm de 10 em 10 segundos.

#### **3.4.1.2. Espectrômetro de Massa acoplado no Cromatógrafo.**

As condições operacionais para aquisição do espectro de massa para identificação dos hidrocarbonetos, bem como o equipamento utilizado foram as seguintes:

- Cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de massas (CG-MS) Varian com ion trap, modelo CP 3800/Saturn 2000;
- Coluna capilar Chrompack de sílica fundida CP-SIL 8 CB, 0,25 mm de diâmetro interno, 30 m de comprimento e 0,25 µm de filme líquido.
- Temperatura do injetor: 300 °C, split 1:200.
- Quantidade de amostra injetada: 0,2 a 0,5 µL.
- Fluxo de gás de arraste: 1 mL/min contante, de hélio alto grau de pureza.
- Temperatura do transfer line: 250 °C.
- Temperatura do manifold: 100 °C.
- Temperatura do íon trap: 150 °C
- Modulação axial: 4 V.

- Intensidade de ionização: 70 eV. Modo de ionização por impacto de elétrons.
- Programação de temperatura do forno: temperatura inicial de 40 °C, permanecendo por 5 minutos; elevação de temperatura a 300 °C na razão de 20 °C/min. permanecendo por 20 minutos.
- Tempo total da corrida: 38 minutos.

#### **3.4.1.3. Teor de Enxofre.**

O equipamento e a metodologia de análise do teor de enxofre foi o Analisador de enxofre por dispersão de raio X, marca Oxford.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

### **4.1. Equipamentos e Acessórios Desenvolvidos.**

#### **4.1.1. Reator.**

Nas reações com microondas, todo o conjunto de catalisador deve estar num contínuo e em maior grau possível em contato direto com as ondas, proporcionando um aumento do aproveitamento de energia eletromagnética disponível do sistema. Assim, ao se desenvolver um reator para o estudo, três aspectos foram avaliados na escolha do modelo:

- Operação.
- Grau de mistura e contato com as ondas.
- Separação do catalisar dos produtos de reação.

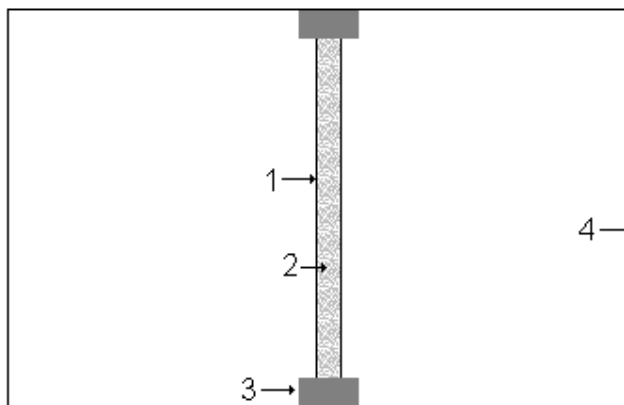
O aspecto de operação está relacionado com a praticidade nos seguintes itens: na construção do reator, na limpeza, na reposição e retirada de catalisador e também no encaixe e desencaixe do reator na tubulação metálica, sem o comprometimento do sistema de vedação.

Diferente do craqueamento catalítico convencional, onde existe um sistema de ciclones para a captação e separação das finas partículas de catalisador, nas reações com o microondas, as partículas devem ser separadas do produto internamente na pequena cavidade do forno de microondas.

O material de construção do reator foi o quartzo, pois além de ser capaz de suportar temperaturas exigidas pela reação e ser resistente, sua principal característica é de ser transparente às ondas eletromagnéticas, permitindo assim que o catalisador contido dentro do reator seja atingido pelas ondas.

Quatro modelos foram construídos e seguem suas características, vantagens e desvantagens apresentadas:

O primeiro modelo proposto foi um reator em formato de um tubo com leito fixo e processo contínuo, diâmetro interno em torno de 1 cm, representado de acordo com a figura 4.1:



**Figura 4.1 – Primeiro modelo Reator Construído.**

Onde: 1 – Reator.

2 – Catalisador.

3 – Vedação.

4 – Forno microondas.

#### **Vantagens:**

- Baixo custo
- Fácil construção e limpeza.

#### **Desvantagens:**

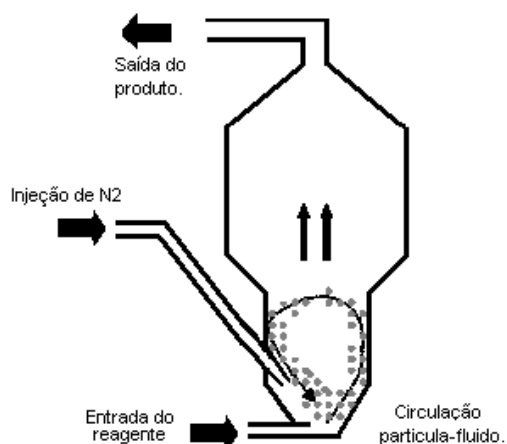
- Como a onda atinge apenas uma pequena profundidade da superfície do catalisador, não atravessando o leito, apenas a primeira camada externa de partículas de catalisador, absorverá ondas eletromagnéticas. Assim não haverá reação em todo o restante interno do leito.
- Devido à pequena dimensão das partículas de catalisador, em torno de 90  $\mu\text{m}$ , a porosidade do meio ficou muito baixa, impossibilitando e praticamente selando a passagem do fluido pelo reator.

- Outra desvantagem relacionada à dimensão da partícula, foi de evitar que partículas saíssem do meio reacional para a tubulação fora da cavidade do forno de microondas, tanto na base quanto no topo, descaracterizando a quantidade de catalisador inicialmente colocada.
- A cada troca de catalisador para uma nova análise, é necessário desmontar todo o sistema de vedação e conexão com a estrutura metálica, o que demanda um grande tempo.

Após as análises do leito fixo, propôs-se para o 2º modelo, fluidizar o leito aproveitando as mesmas estruturas físicas do reator da figura 4.1, porém com uma menor quantidade de catalisador para que possam existir condições propícias ao desenvolvimento da fluidização. Novamente o sistema apresentou entupimento na base do leito, que continha uma fina tela de sustentação, impedindo o prosseguimento dos testes.

Assim a pequena dimensão do catalisador tornou-se o principal obstáculo para se desenvolver um reator que não apresentasse as dificuldades descritas acima, produzisse de forma contínua e apresentasse boa agitação no meio reacional sem levar por arraste o catalisador para fora do forno de microondas.

Um terceiro modelo foi um reator que produzisse um leito de Jorro. Um estudo sobre os regimes em reatores de leito de jorro efetuado por Piskova (34), para partículas acima de 470  $\mu\text{m}$  em um sistema gás/sólido, foi referência para se construir um que operasse na faixa de partículas demonstrado na figura 3.6, com média em torno de 90  $\mu\text{m}$  em um sistema trifásico, pois as reações ocorreram em fase líquida junto com a injeção de nitrogênio.



**Figura 4.2 – Terceiro Modelo Reator. Leito de Jorro.**

O modelo demonstrado na figura 4.2 solucionou todas as desvantagens que o primeiro modelo apresentou, inclusive um novo sistema de montagem e desmontagem para a troca de catalisador foi implantado e será abordado no tópico 4.1.2.3.

O terceiro modelo não apresentou nenhuma saída de catalisador em sua base, entretanto emergia para fora do reator uma pequena quantidade de reagente junto com catalisador durante as reações, fator este que além de perder a massa de catalisador do meio reacional, também descaracterizava o produto obtido. Assim um sistema de captação foi implantado, permitindo apenas a saída dos gases produzidos na reação e retornando o gasóleo e o catalisador ao meio reacional. O quarto modelo foi utilizado para a coleta do produto a ser analisado, demonstrado na figura 4.3.

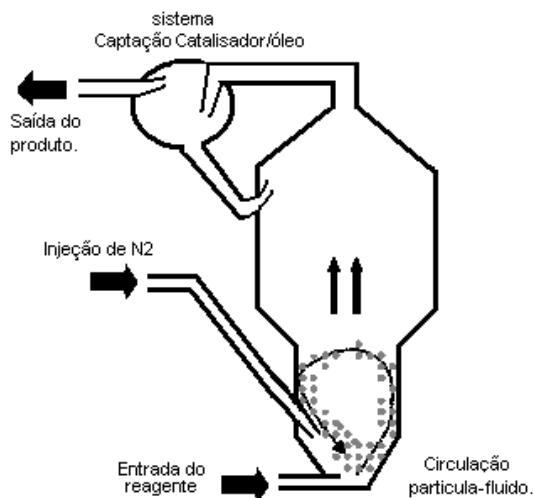


Figura 4.3 – Quarto Modelo Reator com sistema de Captação.

#### 4.1.2. Cavity do Forno Microondas.

Um estudo mais detalhado foi necessário para se desenvolver uma cavidade multi-modal para a realização dos ensaios. No mercado este acessório não se encontra disponível no Brasil, e adaptado às necessidades de nossas análises o custo para sua implantação é de aproximadamente U\$ 10.000 dólares apenas a cavidade.

Adquiriu-se um microondas comercial demonstrado na figura 4.8, para a adaptação e desenvolvimento do trabalho. Os estudos abordados sobre a cavidade multi-modal do microondas comercial e todas as adaptações efetuadas para a instalação de seus acessórios, seguem descritos nos itens abaixo.

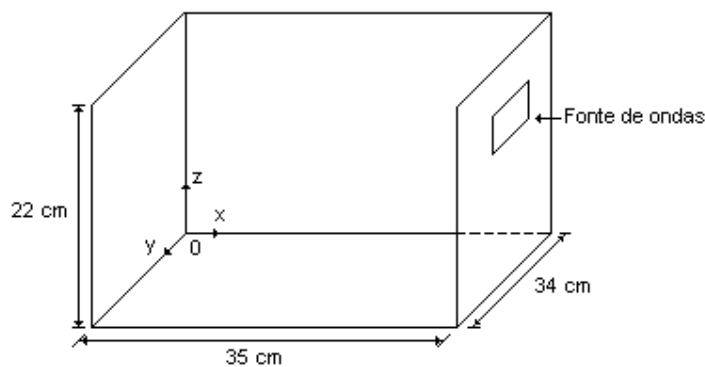
##### 4.1.2.1. Potência local.

Conforme já abordado no item 2.2.3.3, a distribuição de energia dentro de uma cavidade multi-modal não é uniforme. Assim é necessário conhecer a região



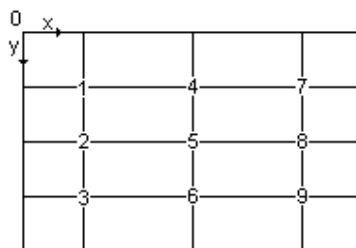
interna onde se concentra a maior intensidade de energia, para que se possa alocar o reator neste ponto.

As dimensões da cavidade do forno de microondas comercial utilizado, junto com o eixo das coordenadas que servirá como orientação da posição dos pontos analisados, seguem na figura 4.4 e figura 4.5,



**Figura 4.4 – Dimensões Cavidade Forno Microondas.**

A malha do plano x-y localizado em  $z = 0$  que se determinou a potência ( $w/cm^3$ ), está indicado na figura 4.4 junto com suas coordenadas na tabela 4.1.



**Figura 4.5 – Malha da cavidade.**

TABELA 4.1 – COORDENADAS DOS PONTOS NA MALHA.

Ponto	Localização (x ; y) cm
1	(6,5 ; 6,5)
2	(6,5 ; 17)
3	(6,5 ; 27,5)
4	(17,5 ; 6,5)
5	(17,5 ; 17,0)
6	(17,5 ; 27,5)
7	(28,5 ; 6,5)
8	(28,5 ; 17,0)
9	(28,5 ; 27,5)

Utilizando um Becker de 25 mL, pois este apresenta dimensões similares à região do reator que ocorrerá as reações, adicionou-se água no Becker e o introduziu no forno de microondas nas coordenadas de cada ponto.

Conhecendo, a temperatura da água antes e após o processo de aquecimento é possível se determinar a energia cedida ao sistema pelas ondas eletromagnéticas através da equação 4.1.

$$P = \frac{\rho \cdot c_p \cdot (T_f - T_i)}{t} \quad (4.1)$$

Onde:  $P$  - Densidade de Potência ( $W/cm^3$ )

$\rho$  - Densidade da água ( $1 g/cm^3$ ).

$C_p$  - Calor Específico ( $4,18 J/g \cdot ^\circ C$ )

$T_f$  - Temperatura Final. ( $^\circ C$ )

$T_i$  - Temperatura Inicial. ( $^\circ C$ )

$t$  - tempo de ação das microondas. (s)

Fez-se nove análises, com quantidades similares em massa (m) de amostra, e os resultados estão demonstrados na tabela 4.2.

TABELA 4.2 – DISTRIBUIÇÃO ENERGÉTICA NO MICROONDAS COMERCIAL.

Ponto	m (g)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	t(s)	P(W/cm <sup>3</sup> )
1	40,716	22	52	20	6,27
2	41,333	22	46	20	5,02
3	44,989	22	56	20	7,11
4	42,830	22	72	20	10,45
5	42,434	22	86	20	13,38
6	39,816	22	70	20	10,03
7	41,183	22	52	20	6,27
8	40,815	22	48	20	5,43
9	41,571	22	58	20	7,52

Projetando os resultados em forma de barra posicionada sob os pontos, de forma simétrica à figura 4.4 e à figura 4.5, obtém-se o gráfico demonstrado na figura 4.6.

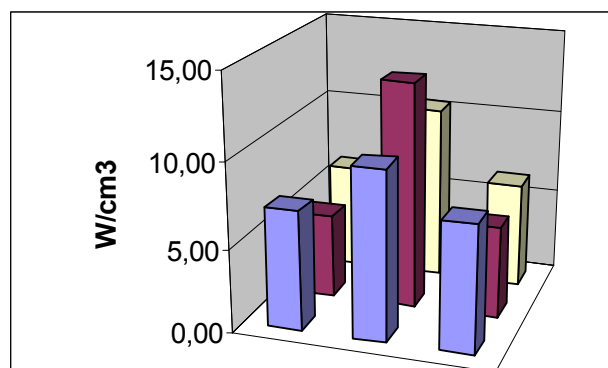


Figura 4.6 - Distribuição Energética na Cavidade do Microondas Comercial.

O local onde o leito de partículas deverá estar posicionado interno à cavidade é no ponto 5, no centro da cavidade, pois é neste ponto que se fornece a maior potência ao sistema. Assim, se consegue um aproveitamento energético em torno de 166 pontos percentuais maior em relação ao ponto 2, devido a não uniformidade energética.

Estas análises energéticas servirão de referência para o posicionamento do leito no aspecto qualitativo, pois quantitativamente os valores de potência absorvida

pelo material serão proporcionalmente diferentes, isto devido às propriedades dielétricas do sistema catalisador óleo serem diferentes às da água. A influência das propriedades dielétricas na potência absorvida é demonstrada na equação 2.3 e 2.4.

#### 4.1.2.2. Influência do Volume da Cavidade na Potência Local.

Com o objetivo de aumentar a densidade de potência interna à cavidade, propôs-se diminuir seu volume alterando a dimensão x de 35 cm para 26 cm.

O critério para a escolha da dimensão 26 cm foi devido proporcionar uma menor quantidade de modos possíveis na faixa de comprimento de ondas de  $12,0 \text{ cm} < \lambda < 12,5 \text{ cm}$ , tornando a cavidade mais próxima à mono-modal, pois esta proporciona um maior aquecimento. Seguindo os mesmos critérios apresentados nos estudos de VOLLMER (30), os possíveis modos gerados no microondas comercial com dimensões representadas na figura 4.4 (35 cm ; 34 cm ; 22 cm), e na nova cavidade com dimensões de (26 cm ; 34 cm ; 22 cm), estão demonstrados na tabela 4.3 e na tabela 4.4 respectivamente.

TABELA 4.3 – MODOS GERADOS NA CAVIDADE COM DIMENSÕES (35 cm ; 34 cm ; 22 cm).

$\lambda$ (cm)	l	m	n
12,22	3	1	3
12,42	5	2	1
12,31	0	3	3
12,13	1	3	3

TABELA 4.4 – MODOS GERADOS NA CAVIDADE COM DIMENSÕES (26 cm ; 34 cm ; 22 cm).

$\lambda$ (cm)	l	m	n
12,26	4	1	1
12,31	0	3	3

O novo dimensionamento apresentou a distribuição de densidade de potência demonstrados na tabela 4.5 e na figura 4.7.

TABELA 4.5 – DISTRIBUIÇÃO ENERGÉTICA NA CAVIDADE COM DIMENSÕES (26 cm ; 34 cm ; 22 cm).

Ponto	m (g)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	t(s)	P(W/cm <sup>3</sup> )
1	39,3464	24	70	20	9,61
2	42,4639	24	74	20	10,45
3	43,1717	24	70	20	9,61
4	40,6429	24	64	20	8,36
5	41,3123	24	76	20	10,87
6	41,3776	24	58	20	7,11
7	41,8231	24	38	10	5,85
8	45,0157	24	58	20	7,11
9	41,8231	24	68	20	9,20

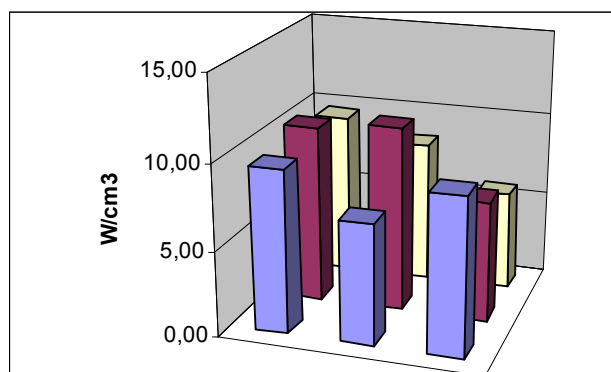


Figura 4.7 - Distribuição Energética na Cavidade com dimensões (26 cm; 34 cm; 22 cm).

Percebe-se uma distribuição energética mais uniforme da cavidade de menor volume, que é interessante em análises onde a amostra ocupe todo o volume da cavidade, porém sem pontos de maior densidade de potência. O não aumento da densidade de potência deve-se provavelmente pela não sintonia de impedâncias no sistema, o que ocasionou um retorno das ondas ao magnetron. Assim, manteve-se o dimensionamento original da cavidade comercial para as análises.

#### 4.1.2.3. Sistema de conexão da cavidade com Acessórios.

O sistema de conexão do reator de quartzo com a tubulação externa à cavidade do microondas, deve conter as seguintes características:

- Prático sistema de encaixe com o reator para limpeza, que não danifique a frágil estrutura de quartzo a cada ensaio.
- Não contenha materiais metálicos no interior da cavidade do forno microondas, pois resulta na geração de raios e faíscas que danificam o equipamento e geram perdas de energia armazenada.
- Resistentes a temperaturas presentes elevadas, 350 °C a 500 °C.
- Evite vazamento dos gases de reação e das microondas.

Reações de desalquilação de Alquil-aromáticos ou craqueamento de compostos que contenham enxofre, geram gases tóxicos como Benzeno e o H<sub>2</sub>S, sendo este em baixas concentrações letal à vida humana e aquele altamente cancerígeno. Outras reações de craqueamento geram também gases inflamáveis como o hidrogênio, devido à desidrogenação de alguns hidrocarbonetos que, se imergirem no interior de alta tensão do gerador de microondas, podem provocar explosões.

O desenvolvimento de um eficiente sistema de conexão é uma etapa restritiva no prosseguimento do trabalho.

Nenhuma conexão para temperaturas superiores a 400 °C foi encontrado no mercado, e que também evite o escape das ondas, pois estas além de penetrar na pele humana, também geram interferência nos termopares (28). Sensores de temperatura de fibra ótica seriam uma solução por não sofrer interferências pelas microondas, porém optou-se pelos termopares, devido ao menor custo. Criou-se uma conexão composta por tela de aço para evitar a passagem das ondas, e com uma gaxeta de amianto grafitado para altas temperaturas, vedando qualquer saída de gases ao meio externo.

Segue na figura 4.8 a fotografia do sistema montado.



Figura 4.8 – Fotografia do Sistema Montado.

#### 4.2. Resultados da Reação de Craqueamento com Microondas.

Para verificar o efeito de cada variável na reação, a tabela 4.7 demonstra as condições empregadas para cada análise.

Segue na tabela 4.6 a lista de variáveis junto com sua sigla de identificação:

TABELA 4.6 – VARIÁVEIS CONTROLADAS.

Variável	Sigla	Unidade
Temperatura de entrada no forno de microondas.	$T_e$	°C
Efeito das Microondas	$E_M$	Ligado/Desligado
Tempo de reação sob ação de microondas.	$t_r$	minutos
Massa de catalisador.	$m_c$	gramas
Injeção de Nitrogênio.	$I_n$	Ligado/Desligado.

Testes de fluidização com vapor de água a 110 °C foram realizados. Sua utilização acarretou no resfriamento do meio reacional, impossibilitando seu uso nas demais análises. Uma razão catalisador óleo de 3:1 e 4:1 foi utilizada nas análises.

TABELA 4.7 – CONDIÇÕES DAS ANÁLISES.

Análise	T <sub>e</sub>	E <sub>M</sub>	t <sub>r</sub>	m <sub>c</sub>	I <sub>n</sub>
1 <sup>a</sup>	20	Ligado	30	30	Ligado
2 <sup>a</sup>	200	Ligado	60	30	Ligado
3 <sup>a</sup>	200	Desligado	60	30	Ligado
4 <sup>a</sup>	200	Ligado	60	30	Ligado
5 <sup>a</sup>	200	Ligado	60	30	Desligado
6 <sup>a</sup>	200	Ligado	60	45	Ligado
7 <sup>a</sup>	200	Ligado	60	20	Ligado

Também se efetuou a medida e o acompanhamento dos seguintes dados:

- Temperatura Média de saída dos gases do reator.
- Temperatura média do meio reacional.
- Massa de óleo craqueado produzido (Condensado).
- Massa de óleo residual que não reagiu.

### 1<sup>a</sup> Análise.

A temperatura da alimentação da carga estando a 20 °C, não se verificou a formação de produto condensado. Após 20 minutos de ação de microondas a temperatura média do meio reacional registrada foi de 80 °C, condições estas não favoráveis à reação. A temperatura do leito é medida com o auxílio de um sensor de infravermelho, pois termopares sofrem interferência com as microondas.

A Temperatura média de saída dos gases do reator foi de 40 °C

A massa de óleo residual foi de 10 g.

### 2<sup>a</sup> Análise.

Com o acréscimo na temperatura da alimentação da carga de gasóleo leve para 200 °C, próxima a sua temperatura de bolha (204 °C), e bem abaixo da que ocorre no craqueamento catalítico convencional (350 °C), propiciou-se o início das reações de craqueamento, gerando produtos condensáveis na saída do resfriador.



A Temperatura média de saída dos gases do reator manteve-se em 90 °C durante os 60 min de reação.

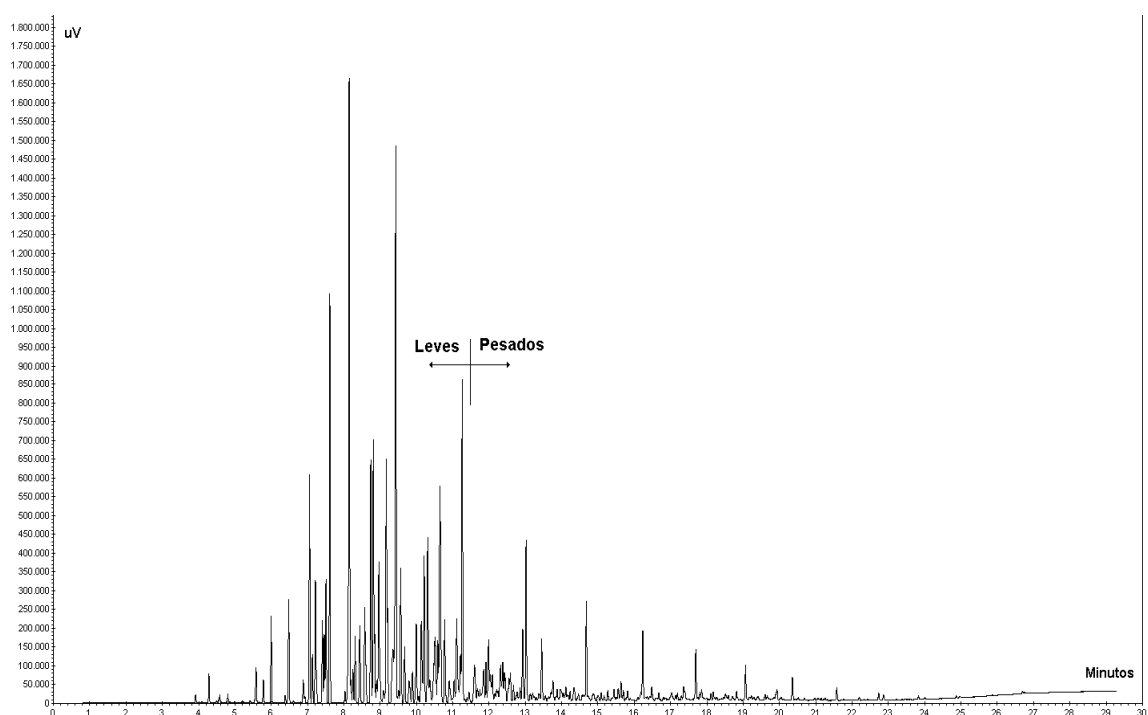
Temperatura média do meio reacional (20 min.): 180 °C

A massa de óleo residual foi de 9 g.

A massa de condensado produzido foi de 1,7 g.

Realizou análise cromatográfica em um diesel comercial metropolitano, no condensado produzido e no gasóleo leve utilizado como reagente. Seguem, respectivamente, os cromatogramas na figura 4.9, figura 4.10 e figura 4.11, todos na mesma escala.

Nas análises, a amostra líquida foi aquecida a 200 °C e a fase vapor presente em equilíbrio que foi injetada na coluna cromatográfica. A técnica é conhecido como HeadSpace.



**Figura 4.9 – Diesel 2ª análise.**

FONTE: LACAUT (2010)

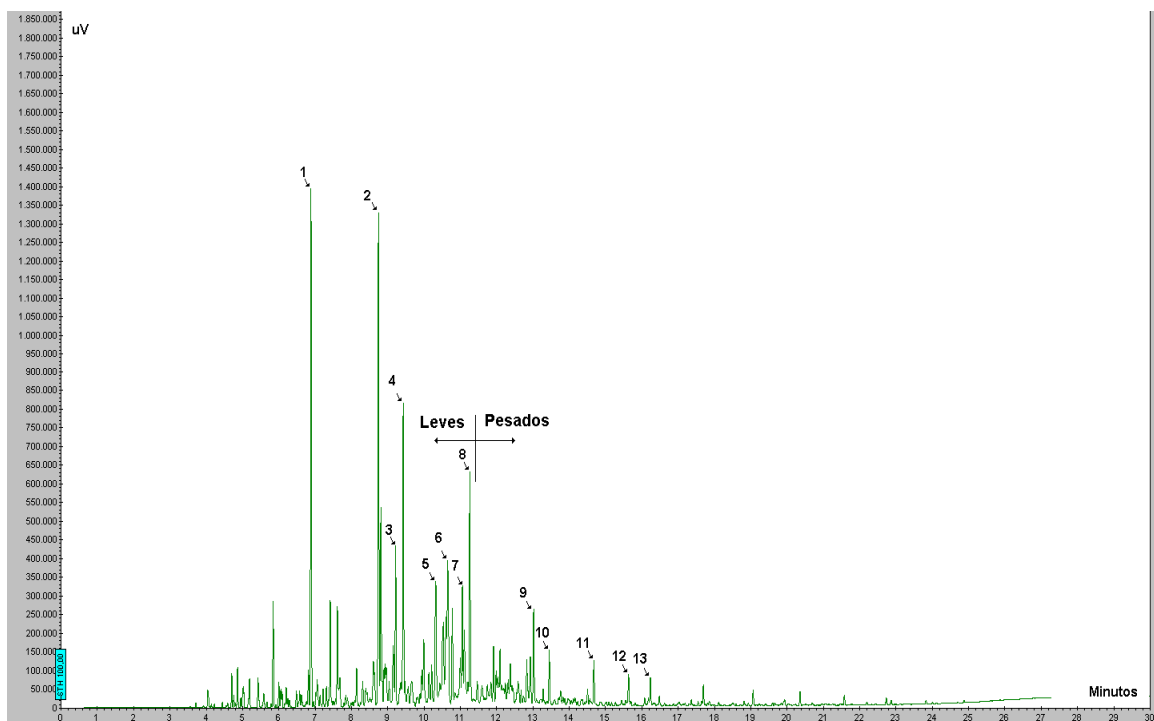


Figura 4.10 - Condensado 2ª análise.

FONTE: LACAUT (2010)

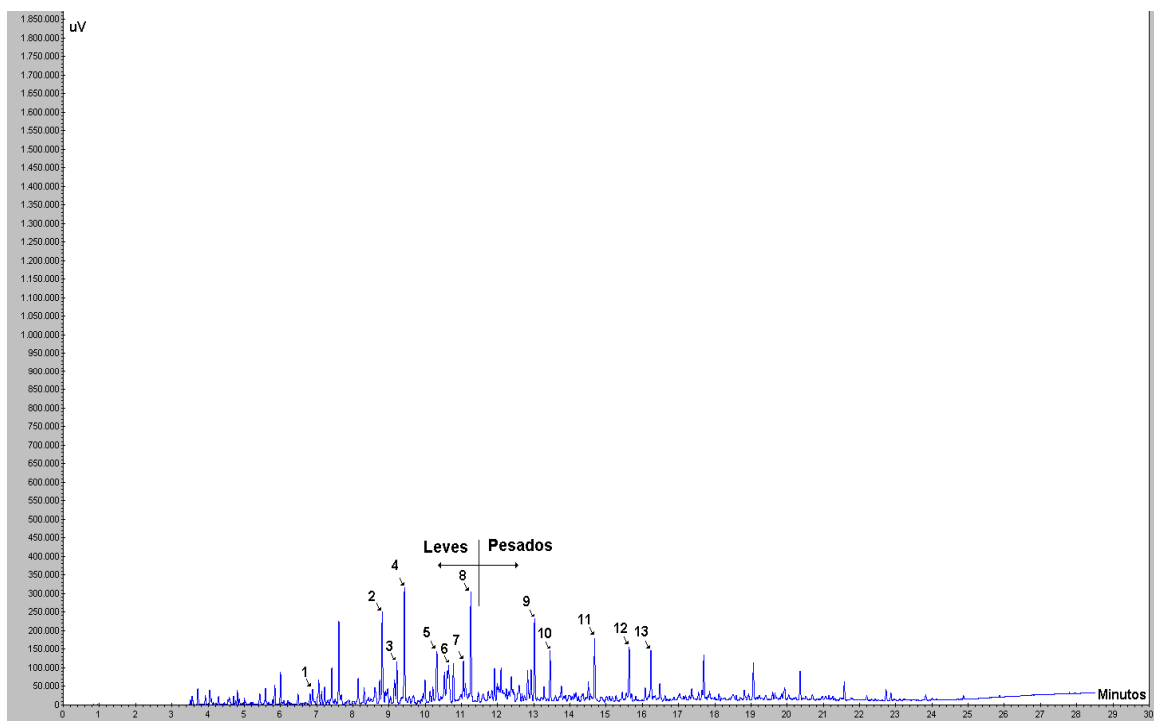


Figura 4.11 - Gasóleo leve 2ª análise.

FONTE: LACAUT (2010)

Para fins comparativos, dois grupos foram atribuídos aos compostos presentes no diesel, figura 4.9, o grupo dos Leves, presentes até o tempo de corrida de 11,4 min, e os Pesados, no intervalo de tempo restante. O critério da escolha dos leves baseou-se no intervalo de tempo onde saiu da coluna cromatográfica o maior número de componentes. Segue na tabela 4.8 o percentual de cada grupo.

TABELA 4.8 – FRAÇÃO DE LEVES E PESADOS 2ª ANÁLISE

	<b>Leves (%)</b>	<b>Pesados (%)</b>
<b>Diesel Comercial</b>	72,50	27,50
<b>Condensado</b>	76,19	23,81
<b>Gasóleo Leve.</b>	42,33	57,67

Além do cromatograma do condensado produzido, figura 4.10, apresentar características similares ao do óleo diesel, figura 4.9, também apresenta grande percentual de Leves, 76,19 %. Estes fatos o confirmam como produto resultante das reações de craqueamento do Gasóleo Leve sob efeito das microondas, reações estas, vistas no item 2.1.2, onde se demonstrou que são favoráveis termodinamicamente.

Para evitar que o aumento da quantidade de leves não seja resultado de um possível craqueamento térmico que ocorreu no aquecimento do gasóleo, a linha foi isolada e a temperatura do gasóleo mantida em 200 °C, temperatura esta insuficiente para gerar reações de craqueamento térmico.

Outra hipótese é de o produto condensado ser resultante de uma destilação do gasóleo no momento de seu aquecimento no forno, gerando gases condensáveis que passem direto pelo reator sem sofrer ação das microondas no leito catalítico.

### **3ª Análise.**

Averiguou-se a existência ou não de destilação no forno de aquecimento do reagente, e também já reforçando a não ocorrência de craqueamento térmico, efetuando-se uma 3ª Análise com as mesmas condições empregadas na segunda, porém sem a emissão de ondas de microondas. Como resultado desta nova análise,

não se observou a formação de nenhum produto condensado na saída do reator, confirmando a não ocorrência da destilação no aquecimento e também a de não haver craqueamento térmico. Concluiu-se assim, que todo o condensado obtido é resultante da ação das microondas no leito catalítico.

No cromatograma do condensado produzido, figura 4.10, e do gasóleo leve, figura 4.11, foram caracterizados 13 grupos de compostos com o auxílio de um espectrômetro de massa. Cada grupo está identificado por um número, e segue na tabela 4.9 o teor que cada um representa.

TABELA 4.9 - TEOR DE ALGUNS GRUPOS DE COMPOSTOS PRESENTES NO GASÓLEO E CONDENSADO, 2ª ANÁLISE

Id.	Compostos do Grupo	Gasóleo	Condensado
1	n-Parafínicos + Isoparafínicos	0,50	7,56
2	n-Parafínicos + Isoparafínicos +Aromáticos	2,63	7,70
3	n-Parafínicos + Isoparafínicos	1,05	2,45
4	n-Parafínicos + Isoparafínicos	3,12	5,17
5	n-Parafínicos	2,14	2,89
6	n-Parafínicos	1,66	3,67
7	n-Parafínicos	1,23	1,97
8	n-Parafínicos	3,29	3,77
9	n-Parafínicos + Isoparafínicos	2,29	1,55
10	n-Parafínicos	1,48	0,93
11	n-Parafínicos	1,88	0,78
12	n-Parafínicos	1,71	0,55
13	n-Parafínicos	1,78	0,46

A tabela 4.9 demonstra a formação de compostos predominantemente parafínicos no condensado produzido. O grupo de Id 1 e Id 2 tiveram um incremento de em seus teores de 7,04 e 5,07 pontos percentuais, respectivamente.

#### 4ª Análise.

Repetiram-se as condições operacionais aplicadas na 2ª análise, tanto na reação quanto nas condições cromatográficas.

A Temperatura média de saída dos gases do reator manteve-se em torno de 98 °C durante os 60 min de reação.

A massa de óleo residual foi de 9,2 g.

Temperatura Média do Meio Reacional (20 min.): 190 °C

A massa de condensado produzido foi de 1,8 g.

O teor de enxofre contido no condensado foi de 2850 ppm. Se comparado com o gasóleo (6751 ppm), houve um decréscimo de 58 pontos percentuais no teor de enxofre.

Realizou análise cromatográfica em um diesel comercial metropolitano, no condensado produzido e no gasóleo leve utilizado como reagente. Seguem, respectivamente, os cromatogramas na figura 4.12, figura 4.13 e figura 4.14, todos na mesma escala.

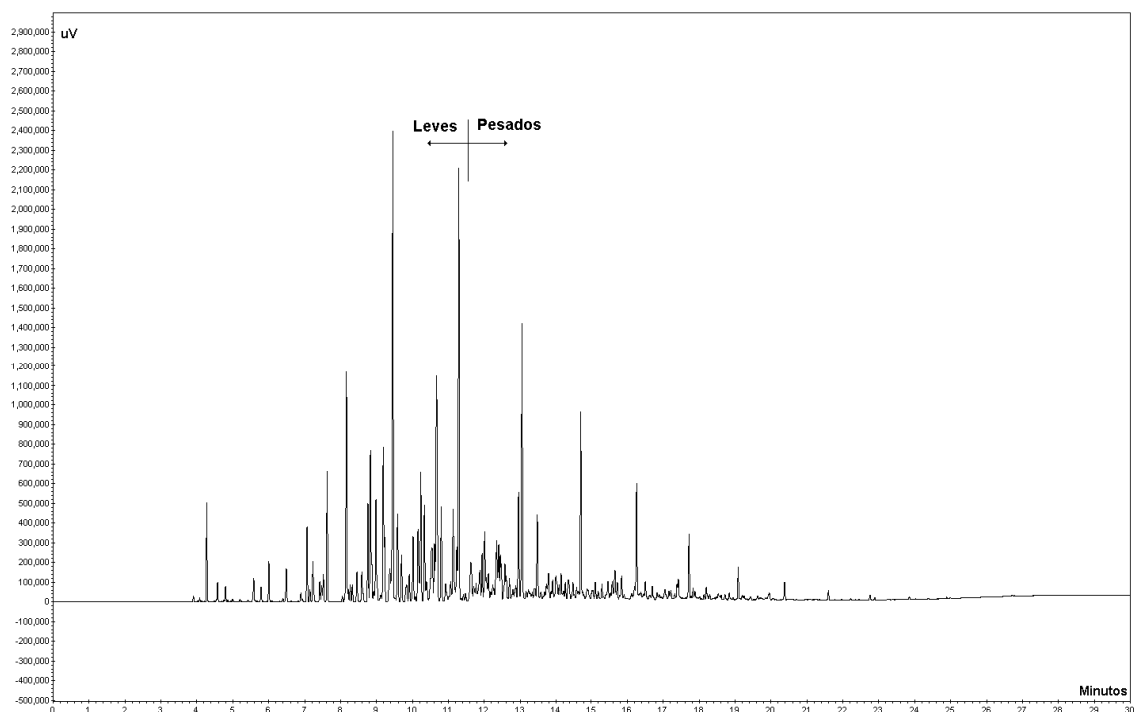


Figura 4.12 – Diesel 4ª análise.

FONTE: LACAUT (2010)

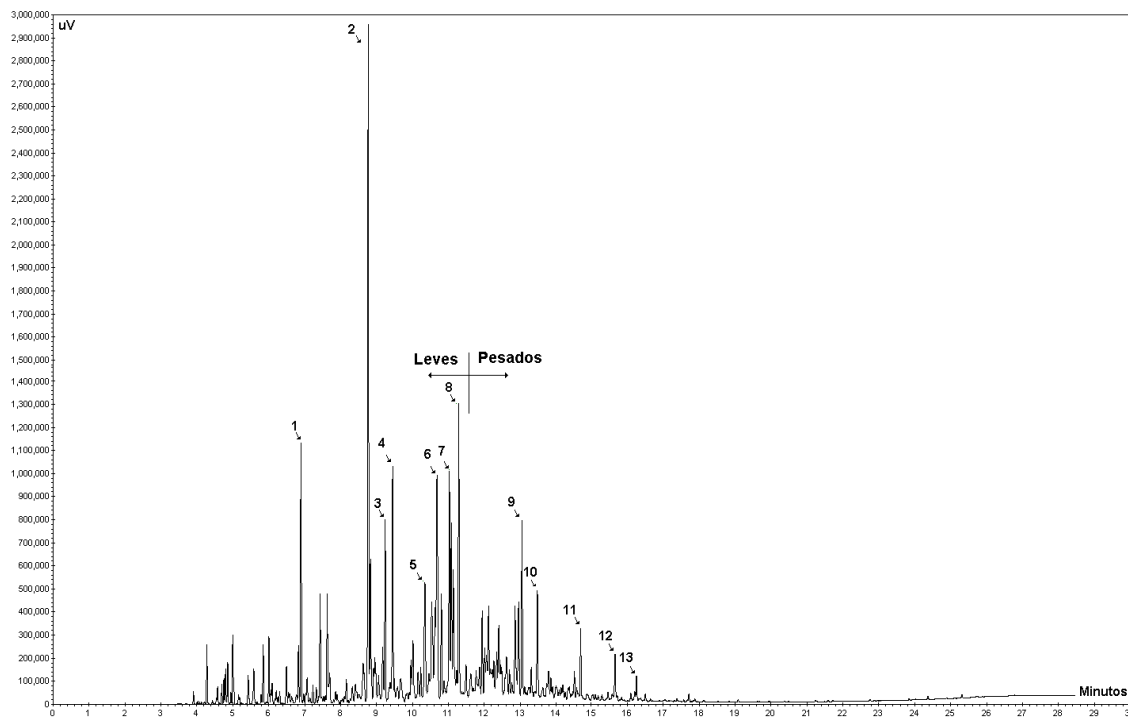


Figura 4.13 - Condensado 4ª análise.

FONTE: LACAUT (2010)

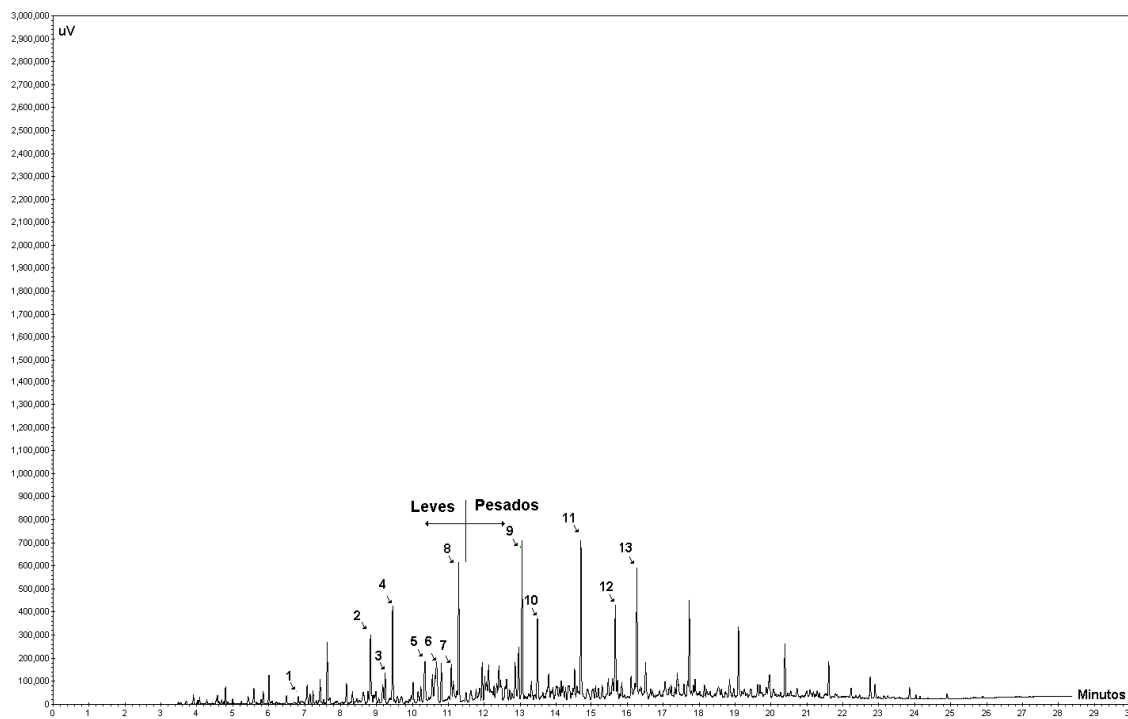


Figura 4.14 - Gasóleo leve 4ª análise

FONTE: LACAUT (2010)

O condensado produzido na quarta análise, cromatograma figura 4.13, teve as mesmas características do cromatograma do condensado produzido na 2ª análise (figura 4.10), e também com o diesel comercial (figura 4.12), porém a massa do condensado, do diesel comercial e do Gasóleo leve inseridos no HeadSpace para a 4ª análise, foi de 1 grama para cada amostra, já na 2ª análise é de 1,7 gramas. Assim, as intensidades dos picos em cada análise foram diferentes devido à quantidade de vapores em equilíbrio, produzidos pelo aquecimento no HeadSpace, também serem diferentes.

TABELA 4.10 – FRAÇÃO DE LEVES E PESADOS, 4ª ANÁLISE

	Leves (%)	Pesados (%)
<b>Diesel Comercial</b>	57,43	42,57
<b>Condensado</b>	68,22	31,78
<b>Gasóleo Leve.</b>	28,84	71,16

A tabela 4.10 mostra os teores de leves e pesados obtidos. O condensado contém teores de leves maiores que o gasóleo. Confirma-se novamente que ocorreu o craqueamento do Gasóleo Leve. O teor dos 13 grupos de compostos da 4ª análise, os mesmos já identificados na 2ª análise, segue na tabela 4.11.

TABELA 4.11 - TEOR DE ALGUNS GRUPOS DE COMPOSTOS PRESENTES NO GASÓLEO E CONDENSADO, 4ª ANÁLISE

Id.	Compostos do Grupo	Gasóleo	Condensado
1	n-Parafínicos + Isoparafínicos	0,17	2,89
2	n-Parafínicos + Isoparafínicos + Aromáticos	1,67	8,33
3	n-Parafínicos + Isoparafínicos	0,65	2,11
4	n-Parafínicos + Isoparafínicos	1,85	3,16
5	n-Parafínicos	1,58	2,40
6	n-Parafínicos	2,29	4,40
7	n-Parafínicos	0,90	3,30
8	n-Parafínicos	3,40	3,98
9	n-Parafínicos + Isoparafínicos	3,59	2,36
10	n-Parafínicos	1,94	1,55
11	n-Parafínicos	3,78	1,02
12	n-Parafínicos	2,48	0,68
13	n-Parafínicos	2,36	0,17

Apesar das massas das amostras da 2ª análise (1,7 g) e da 4ª análise (1,0 g) que foram inseridas no HeadSpace serem diferentes, a comparação entre a razão do Teor Condensado/ Teor gasóleo é pertinente, e está demonstrado na figura 4.15. Observa o surgimento de grupos onde o seu teor ficou em média 16 vezes maior que o existente no gasóleo, devido às reações de craqueamento.

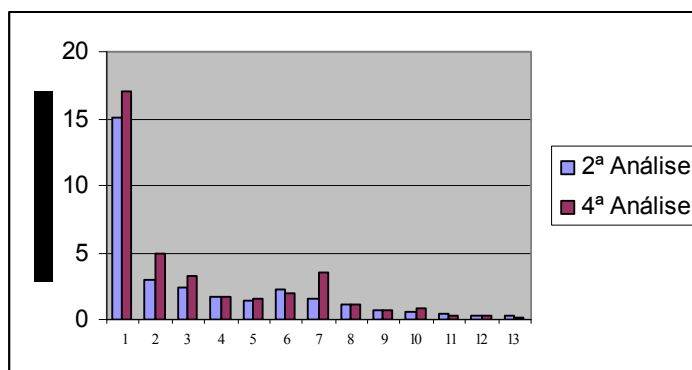


Figura 4.15 - Razão do Teor Condensado/ Teor Gasóleo.

### 5ª Análise.

Nas análises anteriores uma pequena quantidade de nitrogênio era injetada a 180 °C para promover a agitação do meio reacional e o maior contato do catalisador com as ondas eletromagnéticas. Por se tratar de um gás inerte na reação, também tinha a função de deixar o meio ausente de oxigênio. O pré-aquecimento do nitrogênio é essencial para não resfriar o leito de partículas.

Com o nitrogênio desligado durante a análise, a massa de catalisador ficou empacotada na base do reator, não ocorrendo a mistura com o gasóleo. Assim, nessas condições não houve a formação de produtos.

### 6ª Análise.

Com a adição de 45 gramas de catalisador, não ocorreu formação de nenhum condensado. O gasóleo residual da reação alterou seu odor originalmente desagradável e ficou com odor característico de combustíveis de automóveis. Sua cor também apresentou mudanças e pode ser comparado na figura 4.16.





**Figura 4.16 – Comparação da Cor entre Gasóleo residual e Gasóleo Leve.**

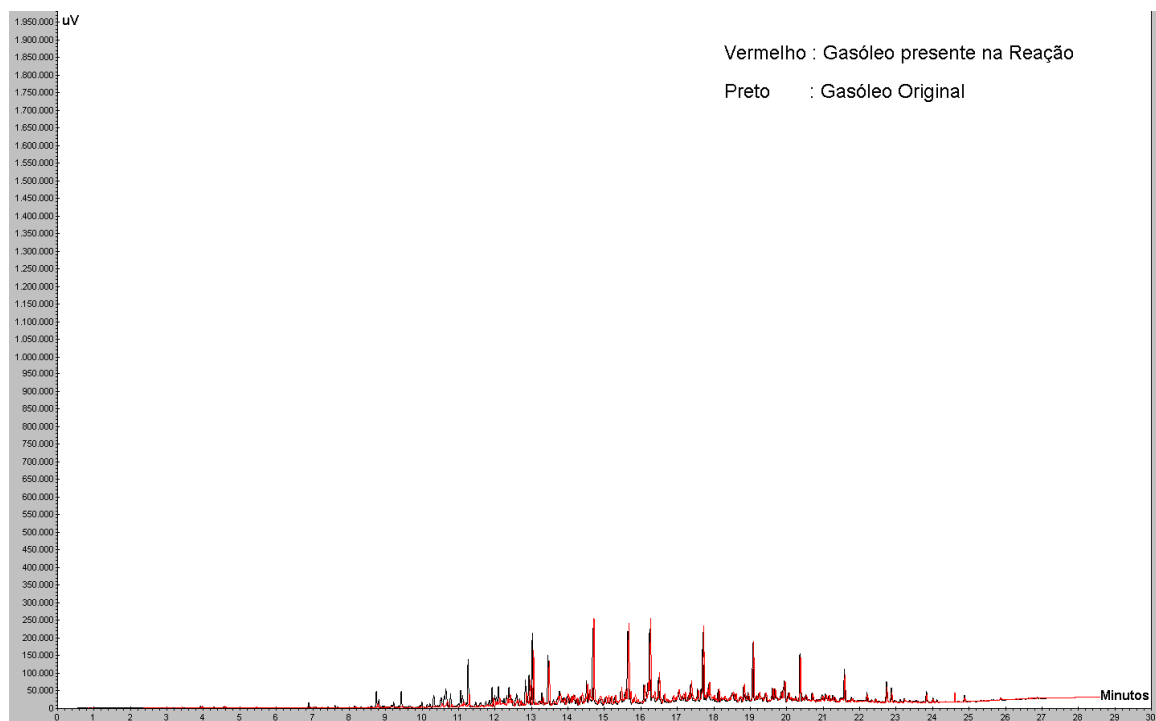
Devido às alterações na cor e odor do gasóleo presente na reação (residual), efetuou-se um ensaio de HeadSpace e comparou-se com o cromatograma do gasóleo original, demonstrado no cromatograma da figura 4.17. Os dados estão sobrepostos, sendo em Vermelho o do Gasóleo residual e em Preto o do Gasóleo original.

Com a análise dos cromatogramas conclui-se que não ocorreu o craqueamento de nenhum composto detectável pela análise. O motivo foi provavelmente a maior quantidade de catalisador e energia eletromagnética não suficiente a este aumento.

Temperatura Média do Meio Reacional (20 min.): 122 °C

A massa de óleo residual foi de 10,3 g.

A massa de condensado produzido foi de 0 g.



**Figura 4.17 – Cromatograma com 45 gramas de catalisador.**

FONTES: LACAUT (2010)

### **7ª Análise.**

Os resultados da sexta análise indicam que um aumento de catalisador proporciona seu menor aquecimento. Adicionando 20 gramas de catalisador, mantendo as mesmas proporções catalisador/óleo que na 6ª análise, verificou-se condições de reação, porém a quantidade de condensado produzida foi insuficiente para se efetuar análise, ficando retida nas paredes da tubulação de saída do reator.

Temperatura Média do Meio Reacional (20 min.): 183 °C

A massa de óleo residual foi de 5 g.

## 5. CONCLUSÕES.

Para a utilização das ondas de microondas como fonte de energia às reações de craqueamento catalítico, que na sua grande maioria são endotérmicas, foram realizados experimentos preliminares para se determinar qual o melhor modelo de reator que se enquadraria às características operacionais do sistema trifásico. Os reatores de leito fixo, fluidizado e de leito de jorro foram avaliados, e o de jorro foi o que promoveu o melhor grau de mistura do meio e um maior contato das microondas com o leito. Assim, o mesmo foi construído para operar com partículas de zeólitas, um catalisador comercial com diâmetros de partículas na faixa de 90  $\mu\text{m}$ .

A temperatura média do meio reacional manteve-se na ordem de 185 °C durante o tempo de reação com microondas, e devido à existência de pontos quentes (“Hot Spots”) causado pela ação das ondas, ocorreram as reações de craqueamento do gasóleo leve. A reação ocorreu em fase líquida, alimentando o reator com gasóleo a 200 °C e injetando nitrogênio para a agitação do meio reacional. O produto obtido apresentou um cromatograma similar ao do óleo diesel comercial, chegando a obter um incremento na ordem de 15 vezes no teor de um grupo de hidrocarbonetos parafínicos e isoparafínicos, de 0,50 % presentes nos voláteis do reagente (gasóleo leve) a 200 °C, para 7,56 % nos do condensado (produto de reação).

Para fins comparativos, dois conjuntos foram atribuídos aos compostos, o dos Leves e dos Pesados. O critério da escolha dos leves baseou-se no intervalo de tempo onde saiu da coluna cromatográfica o maior número de compostos do diesel. Manteve-se este mesmo intervalo encontrado tanto para o condensado quanto para o gasóleo. O percentual de leves presente no gasóleo leve numa das análises foi de 42 % e após o seu craqueamento catalítico sob ação das microondas, o produto obtido apresentou 76 % de leves, próximo ao do óleo diesel comercial que foi de 73 % . O teor de enxofre teve uma significativa redução de 58 pontos percentuais, indo de 6751 ppm para 2850 ppm, e com um maior fornecimento de potência no gerador de ondas, estudos demonstram que é possível uma redução ainda maior.

Em substituição à importação de equipamentos e acessórios necessários à realização do trabalho, e que teria uma grande demanda de custos, desenvolveu-se

uma tecnologia própria, que inclui a cavidade do forno de microondas, o sistema de vedação e medida de temperatura, e o vaso de inserção das amostras (reator), suprimindo as necessidades técnicas apresentadas pelo trabalho. Diminuiu-se assim a dependência técnico-econômica<sup>3</sup> do exterior.

O aquecimento dielétrico mostrou-se capaz em promover as reações de craqueamento catalítico, e com seu uso na indústria petrolífera, prevê-se que haverá um significativo benefício ambiental por ser uma tecnologia mais limpa.

---

<sup>3</sup> Entende-se por dependência Técnico-Econômica a toda ação que demande um custo para a realização do trabalho, seja ela na compra de um equipamento ou na contratação de um serviço de técnico especializado.

## 6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.

- Associar dois geradores de microondas comercial emitidas numa mesma cavidade multi-modal. Esta associação possibilitará uma maior conversão de produtos resultante do craqueamento catalítico devido à maior potência emitida à amostra. CHAN, 1996 (36) estudou múltiplos magnetrons na mesma cavidade.
- Realizar ensaios numa cavidade mono-modal utilizando acessórios descritos na Tabela 2.15.
- Comparar a quantidade de coque gerada no catalisador no craqueamento catalítico com microondas, com o craqueamento catalítico tradicional.
- Descrever o perfil fluidodinâmico no reator desenvolvido.
- Realizar as seguintes análises para o produto gerado: Curva de Destilação, densidade, estabilidade, sendo este último um indicativo da quantidade de compostos olefínicos produzidos.

## 7. REFERÊNCIAS

- (1) MEYERS, Robert A. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill, 3<sup>a</sup> ed. Cap.:3
- (2) RASEEV, Serge. Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining. Taylor & Francis Group 2003, cap.6
- (3) NESS V. et al. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 3<sup>a</sup> Ed.
- (4) SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica. Quim. Nova, Vol. 25, No. 4, 660-667, 2002.
- (5) HAYES, B. L. Microwave Synthesis. CEM Publishing, 2002.
- (6) TOUKONIITTY, B. et al. Utilization of electromagnetic and acoustic irradiation in enhancing heterogeneous catalytic reactions. Applied Catalysis A, 2005. pag.: 1–22
- (7) MINGOS, D.M.P. et al. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry, Microwave-Enhanced Chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1997.
- (8) GEDYE, R.; SMITH, F.; WESTAWAY, K.; ALI, H.; BALDISER, L.; LABERGE, L.; ROUSELL, J.; Tetrahedron Lett. 27 (1986) 279.
- (9) ROSINI, F.; CLÉSIA, C.; JOAQUIM, A. N. Experimentos Didáticos envolvendo Radiação de Microondas. Quim. Nova, Vol. 27, No. 6, 1012-1015, 2004.
- (10) KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; ed.; Introduction to Microwave Sample Preparation, ACS Professional Reference Book: Washington, D.C., 1988.
- (11) PERREUX, L.; LOUPY, A.; Nonthermal Effects of Microwaves in Organic Synthesis, Microwaves in Organic Synthesis, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.

- (12) MIKLAVC, A.; Chem. Phys. Chem. 2 ,2001, 552.
- (13) FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S; FERREIRA A.S. Principais Aplicações do microondas na produção e refino do petróleo. Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1553-1561, 2008.
- (14) TAYLOR, M. Developments in Microwave Chemistry. Evaluesserve, 2005, 1-50.
- (15) FORTUNY, M; OLIVEIRA, CBZ; Melo, RLFV, et al. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions, ENERGY & FUELS, 2007 Vol. 21, Pag. 1358-1364
- (16) FANG, C. S.; CHANG, B. K. L.; Lai, P. M. C.; Chem. Eng. Commum. 1988, vol. 73, pág. 227.
- (17) GUNAL, O. G.; ISLAM, M. R.; J. Petrol. Sci. Eng. 2000, vol. 26, 263.
- (18) XIA, L.; LU, S.; CAO, G.; J. Colloid Interf. Sci. 2004, 271, 504.
- (19) KIRKBRIDE, C. G.; US pat. 4,234,402 1980.
- (20) PRADO, A. G. S.; Quim. Nova 2003, 26, 738.
- (21) WILL, H.; SCHOLZ, P.; ONDRUSCHKA, B. Heterogeneous gas-phase catalysis under microwave irradiation—a new multi-mode microwave applicator. Topics in Catalysis 2004, vol. 29, pág 175-181.
- (22) WAN, J. K. S.; US pat. 4,345,983 1982.
- (23) AL-MAYMAN, S. I.; AL-ZAHRANI, S. M.; Catal. Lett. 2002, 78, 331.
- (24) AL-MAYMAN, S. I.; AL-ZAHRANI, S. M. Catalytic cracking of gas oils in electromagnetic fields: reactor design and performance. Fuel Process. Technol. 2003, 80, 169

- (25) ASTM D5453, Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, EUA, 2006
- (26) SAYLES, S.; OHMES, R. Clean Fuels: What Are the Issues?, Hydrocarbon Processing, v. 84, pp. 39-43, 2005.
- (27) CÔCCO, L. C. Previsão de Propriedades Físico-Químicas e Composição Química da Gasolina a Partir de Espectros no Infravermelho. Tese Doutorado. UFPR- 2008.
- (28) ZHANG, Xunli; HAYWARD, David O. Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems. *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 3421–3433
- (29) HALLIDAY, David – Fundamentos de Física 3, 4ª Edição.
- (30) VOLLMER, Michael. Physics of the microwave oven. Food Physics. 2004.
- (31) D. GROSSIN \*, S. MARINEL, J.-G. Noudem. Materials processed by indirect microwave heating in a single-mode cavity, *Ceramics International* 32 (2006) 911–915
- (32) ZHANG, X. L. et al. *Catal. Lett.* 88 (2003) 129.
- (33) ZHANG, X. L. et al. *Catal. Lett.* 88 (2003) 33.
- (34) PISKOVA E., Mörl L. Characterization of spouted bed regimes using pressure fluctuation signals. *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 2307 – 2316
- (35) LACAUT - Laboratório de Análises de Combustíveis. Universidade Federal do Paraná.
- (36) CHAN, T.V.C.T., READER, H. C. *Modelling of Modes and Perspectives on Multiple-Feeds in Microwave Ovens. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* – Vol. 31 No.4 1996.



(37) SOLOMONS, T. W. Graham, Química Orgânica. 6ª Ed., 1996

## 8. ANEXO.

### Distribuição Granulométrica do catalisador.

% Número	% Volume	Diâmetro (µm)	% Número	% Volume	Diâmetro (µm)
8,3	0,013	0,375	0,00034	0,12	22,73
11,7	0,024	0,412	0,00049	0,23	24,95
14,4	0,039	0,452	0,00072	0,44	27,39
14,3	0,052	0,496	0,00094	0,76	30,07
12,8	0,061	0,545	0,0011	1,16	33,01
10,7	0,068	0,598	0,0011	1,61	36,24
8,39	0,07	0,657	0,0011	2,09	39,78
6,28	0,07	0,721	0,0011	2,67	43,67
4,5	0,066	0,791	0,0011	3,44	47,94
3,08	0,06	0,869	0,001	4,41	52,63
2,02	0,052	0,954	0,00097	5,54	57,77
1,27	0,043	1,047	0,00088	6,66	63,42
0,77	0,034	1,149	0,00076	7,59	69,62
0,45	0,027	1,261	0,00062	8,2	76,43
0,26	0,02	1,385	0,00049	8,48	83,9
0,15	0,016	1,52	0,00037	8,45	92,1
0,093	0,013	1,669	0,00026	8,01	101,1
0,064	0,012	1,832	0,00018	7,12	111
0,05	0,012	2,011	0,00011	5,99	121,8
0,042	0,013	2,208	0,000068	4,85	133,7
0,037	0,016	2,423	0,000042	3,89	146,8
0,033	0,018	2,66	0,000025	3,15	161,2
0,03	0,022	2,92	0,000013	2,2	176,9
0,026	0,026	3,206	0,000004	0,8	194,2
0,023	0,03	3,519	2,16E-07	0,062	213,2
0,02	0,034	3,863	0	0	234,1
0,017	0,038	4,241	0	0	256,9
0,014	0,042	4,656	0	0	282,1
0,012	0,046	5,111	0	0	309,6
0,0094	0,049	5,611	0	0	339,9
0,0075	0,052	6,159	0	0	373,1
0,0058	0,053	6,761	0	0	409,6
0,0045	0,054	7,422	0	0	449,7
0,0034	0,054	8,148	0	0	493,6
0,0026	0,055	8,944	0	0	541,9
0,002	0,057	9,819	0	0	594,9
0,0017	0,063	10,78	0	0	653
0,0015	0,072	11,83	0	0	716,9
0,0013	0,086	12,99	0	0	786,9
0,0011	0,097	14,26	0	0	863,9
0,00088	0,1	15,65	0	0	948,3
0,00061	0,092	17,18	0	0	1041
0,00039	0,078	18,86	0	0	1143
0,0003	0,078	20,71	0	0	1255