



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1102029-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1102029-6

(22) Data do Depósito: 03/05/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 18/06/2013

(51) Classificação Internacional: B01D 17/04; B01D 11/00.

(54) Título: PROCESSO E SISTEMA PARA DESSALGAÇÃO DE ÓLEOS UTILIZANDO UMA DESSALGADORA MANUAL

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES. CGC/CPF: 32479123000143.
Endereço: Av. Fernando Ferrari, 514- Campus das Goiabeiras, Goiabaeiras, Vitória, ES, BRASIL(BR), 29075910

(72) Inventor: CRISTINA MARIA DO SANTOS SAD; MILTON KOITI MORIGAKI; EUSTÁQUIO VINICIUS RIBEIRO DE CASTRO; EDNA FARIA DE MEDEIRO.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 03/05/2011, observadas as condições legais

Expedida em: 05/04/2022

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



Relatório Descritivo

"PROCESSO E SISTEMA PARA DESSALGAÇÃO DE ÓLEOS UTILIZANDO UMA DESSALGADORA MANUAL"

CAMPO DA INVENÇÃO

- 5 A presente invenção pertence ao campo de separação de líquidos, especificamente, ruptura de emulsões, para processamento primário de petróleo, principalmente petróleos pesados, podendo ser utilizados para óleos leves e médios. Em especial, a presente invenção extrai sais presentes na emulsão água-óleo
- 10 (A/O) em escala laboratorial com o auxílio de uma unidade dessalgadora manual (UDM) (100). Após a ruptura de emulsões A/O na fase aquosa, o teor de sais é simultaneamente determinado por medida do sinal da condutividade dos íons, com o auxílio de uma sonda condutimétrica, que indica o ponto final da lavagem do
- 15 óleo e a completa remoção dos sais.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

- O petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) e geralmente se apresenta associado à água que provoca uma série de problemas nas etapas de
- 20 produção, transporte e refino (MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; SAD, C. M. DOS S.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. DE; DIAS, J. C. M. Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo. Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 607-612, 2010). Além de
- 25 onerarem os custos de produção e transporte de petróleo, as águas produzidas e oriundas de formações produtoras de hidrocarbonetos apresentam sais dissolvidos (ou sob a forma de pequenos cristais) que variam de concentração em função das características do reservatório.

No refino, a presença de cloretos de cálcio e magnésio dissolvidos na água provoca corrosão, causando redução de espessuras e furos nas linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor. Já os sais de sódio diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores, conduzindo a produtos finais (combustíveis) de qualidade inferior (FILHO, A. C.; SANTOS, A. F.; MELO R. L. F. V. Avaliação de Propriedades de Correntes Oleosas da Indústria de Petróleo Via Condutivimetria, Dissertação - Mestrado em Engenharia de Processos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - PEP/UNIT, Aracajú, SE, 2007).

Nos campos de produção, após a separação dos gases e da água livre que é removida por decantação, o óleo sofre desidratação no equipamento conhecido como tratador de óleo. A dessalgação normalmente é feita em uma refinaria de petróleo. A água salgada apresenta-se predominantemente sob a forma de gotas dispersas no petróleo, constituindo emulsões do tipo água em óleo. Uma emulsão é um sistema heterogêneo líquido que consiste de dois líquidos não miscíveis, um dos quais intimamente disperso na forma de gota; a emulsificação tanto pode ocorrer durante a própria formação do óleo como nos equipamentos mecânicos, tais como bombas, tubulações e separadores.

Apesar do tratamento que o óleo sofre nos campos de produção reduzir consideravelmente os teores de água, sais e sedimentos, os requisitos de altas vazões de óleo produzido impedem a remoção total da água salgada do petróleo. Por esta razão, o óleo minimamente processado é transportado através de oleodutos e navios até as refinarias, onde é novamente dessalgado e desidratado, de modo a atingir teores de água e sais suficientemente baixos para as operações de refino.

A porcentagem de sal existente no petróleo deve ser mantida abaixo de certos limites. O teor salino máximo aceito na

produção é de 570 mg/L e pelas refinarias é de 285 mg/L, sendo geralmente expresso como a massa de cloreto de sódio, em mg, dissolvida em 1 L de petróleo, ao passo que o teor de água e sedimentos máximo possível é de 1% BSW (*Basic Sediments and*
5 *Water* - teor de água e sedimentos) (THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Interciência: Rio de Janeiro, 2004**). Assim, para atingir as especificações da refinaria, o petróleo é submetido ao processo de desidratação/dessalgação antes de ser transportado dos campos produtores. Por fim, o petróleo recebido
10 pelas refinarias é novamente dessalgado com a finalidade de reduzir o teor de sais para níveis inferiores a 5 mg/L.

Nas refinarias, o petróleo com excesso de sal afeta a carga das unidades, ocasionando a sua redução, diminuindo o tempo de campanha (período compreendido entre a partida e a parada de uma
15 unidade para limpeza, inspeção e reparos), aumentando excessivamente o tempo de parada e acarretando substituição mais frequente de equipamentos, devido à corrosão provocada pelo sal. Além disso, produzir óleos com boa qualidade com baixa quantidade de sal também ajuda a minimizar a energia requerida
20 para o seu bombeamento e transporte (ABDUL-WAHAB, S.; ELKAMEL, A.; MADHURANTHAKAM, C. R.; AL-OTAIBI, M. B.; **Chemical Enginheering and Processing 2006, 45, 568**).

Além das dificuldades citadas anteriormente, em escala laboratorial faz-se necessária a caracterização e cálculo da
25 valoração do petróleo através de algumas propriedades físico-químicas tais como densidade, ponto de fluidez, acidez, viscosidade, teor de enxofre, ° API, dentre outros. Amostras de óleos com elevado teor de água de formação e sedimentos (BSW), impossibilitam uma eficaz caracterização, haja visto que
30 elevados teores de sais presentes na água de formação são interferentes para a avaliação das propriedades físico-químicas dos óleos.

A crescente busca por qualidade, produtividade e eficiência dos processos de desidratação/dessalgação tem exigido o uso de técnicas e estratégias para o monitoramento e a otimização desses processos. Ainda agora, com a descoberta e exploração de petróleo na camada pré-sal que exige um alto custo de produção, o processo aqui descrito vem ao encontro da necessidade de diminuição dos custos operacionais do óleo produzido nesta nova modalidade. Ressaltando ainda, diante de relatos da dificuldade de quebra de emulsões A/O de óleos pesados e a ineficiência de instrumentos existentes para o tratamento e monitoramento do teor de sais em correntes oleosas, fazem-se necessários esforços que busquem tornar a extração de sais um processo eficiente e de baixo custo econômico e ambiental.

Vários métodos são comumente utilizados para monitorar e determinar a salinidade em petróleo, como o método de Möhr (titulação de precipitação com nitrato de prata), método fundamentado na técnica de condutivimetria em óleo, segundo a Norma ASTM D 3230 e o método de extração e titulação potenciométrica (ASTM D 6470).

A literatura científica e de patentes sobre metodologias para a extração de sais de petróleo será discutida a seguir no presente relatório. Vale salientar que a remoção de sais utilizando uma unidade dessalgadora manual em escala laboratorial, não foi relatada em outros trabalhos. Desta forma, na matéria presente neste invento, até a presente data, não foi encontrado relatos de trabalhos semelhantes, sendo considerado o estado da técnica. Os demais inventos abaixo relacionados apresentam-se como metodologias distintas para a extração de sais.

Estudos foram realizados utilizando as microondas para monitorar o teor salino. A técnica é baseada na lavagem do óleo pesado vigorosamente com água até formar uma emulsão, ocorrendo desemulsificação posterior com irradiação de energia microondas

durante alguns minutos e análise do teor salino na fase aquosa utilizando o método clássico da Möhr (FORTUNY, Montserrat; Silva, E. B.; Filho, A. C.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; C.COUTINHO, R. C.; Santos, A. F. (2008). **Measuring Salinity in crude oils: Evaluation of methods and an improved procedure. Fuel (Guildford)**, v. 87, p. 1241-1248).

O trabalho acima foi depositado na forma da patente **PI0700642-0 A2 "MÉTODO PARA O TRATAMENTO DE EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO COM MICROONDAS"** na qual é descrito o método para o tratamento de emulsões com microondas para determinar, dentre outras variáveis o teor de sal, de forma a retroalimentar as informações ao melhor ajuste das condições do processo para aplicação das microondas e utilizar adicionalmente as análises do efeito do método como monitoramento da eficiência da quebra da emulsão A/O. É importante observar na patente citada que é proposto um método para desemulsificação do petróleo e a determinação de sais é feita por outros métodos posteriormente elencados.

YE, G.; LU, X.; HAN, P; PENG, F.; WANG, Y.; SHEN, X. **Application of ultrasound on crude oil pretreatment.** Chemical Engineering and Processing, 47, 2346-2350, 2008 utilizaram a irradiação ultrassônica como pré-tratamento do petróleo para aumentar o processo de dessalinização. Os resultados dos trabalhos demonstraram que após o tratamento as taxas de desidratação e dessalinização aumentaram em 92,6% e 87,9% respectivamente.

Complementarmente, recentemente pesquisadores investigaram o efeito de radiação ultrassônica na dessalinização e desidratação de óleos brutos. Utilizando também o processo de desemulsificação obtiveram resultados que comprovaram que, o efeito do campo de ondas combinado com o efeito desemulsificante foi melhor do que o quando era aplicada apenas a desemulsificação nos óleos (YE, G.; LU, X.; HAN, P; SHEN, X. **Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing**

wave field. Journal of Petroleum Science and Engineering, 70, 140-144, 2010).

A patente **US 7.323.342** apresenta um método para melhorar a dessalinização de óleo, formando emulsões instáveis de água em
5 óleo. Tal método teria menor custo efetivo para a desemulsificação e dessalinização de água em emulsões de petróleo, em que o óleo é adsorvido em colunas de sílica gel, tratado com solventes e misturado à água em uma faixa de 1-20%. Após emulsificação, a água é separada do óleo bruto,
10 dessalinizando-o.

Com relação a métodos eletrostáticos para a quantificação de sais em petróleo o documento **US 7.008.536 B2**. A invenção inclui uma melhoria no método eletrostático e aparelho para tratamento de emulsões de água e óleo, secagem, dessalinização, ou ambos. A
15 emulsão é introduzida em um campo eletrostático onde a água da emulsão é separada do petróleo.

Na patente **PI0004612-4 A2 "PROCESSO, UNIDADE PILOTO E CÉLULA ELETROSTÁTICA PARA AVALIAÇÃO DA DESIDRATAÇÃO/DESSALGAÇÃO DE PETRÓLEOS"** é apresentado um processo, unidade piloto e célula
20 eletrostática para avaliação da desidratação/dessalgação de petróleos onde a emulsão petróleo/água é preparada em uma unidade de geração de emulsão e adicionada à corrente de produto desemulsificante, homogeneizada e aquecida formando a corrente. A corrente aquecida de emulsão petróleo/água/desemulsificante é
25 dirigida para a célula eletrostática da unidade piloto de tratamento eletrostático, onde será separada por ação de um campo eletrostático, em uma corrente de petróleo tratado e uma corrente de água/salmoura. A célula eletrostática da citada invenção compreende eletrodos móveis de modo a simular
30 diferentes configurações eletrostáticas. A invenção permite ainda, a avaliação de produtos desemulsificantes e o

levantamento das condições operacionais necessárias para o processamento de diferentes tipos de petróleos.

Nos documentos **US 6.168.702 B1** e **US 6.228.239 B1** é utilizado um desemusificante para quebrar a emulsão óleo/água para
5 determinação do sal em petróleo em processo de tratamento do petróleo para posterior refino. A separação do sal proposta é pelo método eletrostático a 80°C.

Com relação à extração e determinação de sais o método fundamentado na técnica de condutivimetria em óleo (**ASTM D 3230**)
10 e o método de extração e titulação potenciométrica (**ASTM D 6470**) são amplamente utilizados atualmente e assemelham-se à metodologia da patente proposta.

A **ASTM D 3230** propõe a determinação de sais medidos por eletrodos diretamente no óleo. Este método baseia-se na medida
15 condutimétrica dos sais presentes na água emulsionada no óleo. Para a realização da medida é utilizada uma alíquota de petróleo em um béquer, sendo adicionados solventes orgânicos, para a solubilização da emulsão. A técnica é aplicada para concentrações de sais na faixa de 0 a 500 ppm de cloretos,
20 expressos principalmente na forma de cloreto de sódio, sendo utilizado uma mistura alcoólica para homogeneização.

A metodologia proposta pela norma ASTM D 3230 requer que, para ser aplicado a petróleos devem ser utilizados solventes orgânicos tóxicos, gerando resíduos químicos associados ao
25 petróleo. Este método é destrutivo, ou seja, específico para análise de sais em petróleos, não sendo possível a utilização da amostra após a análise. Além disso, a técnica apresenta deficiências para óleos pesados, devido à alta estabilidade da emulsão água-óleo, tanto com altas como baixas concentrações de
30 sais.

A norma **ASTM D 6470** propõe a extração e determinação de sais por titulação potenciométrica. Trata-se de um método volumétrico no qual o potencial entre os eletrodos é medido em função do volume de reagente adicionado. Nela, é utilizado um frasco extrator de 500 mL, que é aquecido a temperaturas de ebulição em tempos de 2 e 15 minutos. A medida é obtida pela diferença de potencial entre um eletrodo de referência (de potencial conhecido) e um eletrodo indicador cujo potencial depende da concentração de uma espécie iônica em solução. A ASTM D 6470 apresenta faixa de aplicação entre 5 ppm a 1500 ppm.

No caso particular da caracterização do teor de sais, as análises realizadas com base na ASTM D 6470 fornecem resultados com alta incerteza, fruto das dificuldades da avaliação da salinidade em petróleos, principalmente em petróleos pesados. Isto ocorre pelo fato de tal técnica ser fundamentada em procedimentos de extração por solvente além de ter sido desenvolvida em países que apresentam petróleos predominantemente leves e de baixo teor de sal.

A extração de sais segundo a norma ASTM D 6470 depende fortemente do grau de contato ou mistura do solvente com a amostra. Para óleos muito viscosos, a eficiência da mistura é prejudicada e os procedimentos de extração tendem a fornecer resultados com baixas eficiências. Assim, o uso da norma ASTM D 6470 para determinação de salinidade, na maioria das vezes, não serve de garantia de sucesso para a análise, já que tal norma não são universais para qualquer tipo de petróleo. O sucesso do uso deste método padronizado depende certamente de adaptações para cada tipo de petróleo, que surgem com a experiência prática de analistas. Os métodos padronizados em geral, têm sido alvos de discussões e atualizações periódicas, de modo a atender convenientemente um bom número de situações.

A utilização do sistema extrator conforme método padrão ASTM D 6470 tem mostrado grandes dificuldades e prejuízos na execução das extrações, uma vez que causa projeções ou inundações do condensador, resultando em perda da análise. Outro ponto a se
5 considerar é a segurança do processo, devido às violentas projeções que podem provocar acidentes com riscos para o analista. Além dos problemas causados pela metodologia, o sistema proposto no método padrão utiliza frascos de 500 mL e este pequeno volume possibilita explosões da mistura provocando
10 perda de material e perda da análise. Outro aspecto negativo é o alto valor da técnica, já que as vidrarias propostas pela ASTM são muito onerosas e exigem fabricante especializado para sua confecção.

Com relação ao método fundamentado na técnica de condutivimetria
15 em óleo (ASTM D 3230) e método de extração e análise potenciométrica (ASTM D 6470), a presente patente apresenta características diferenciadas, tais como: trata-se de um processo não destrutivo, cujo objetivo é realizar um pré-tratamento, ou seja dessalgar o óleo, com vistas à
20 caracterização de propriedades físico-químicas, tais como densidade, °API, viscosidade, acidez, ponto de fluidez e teor de enxofre. Os métodos citados anteriormente (ASTM D 3230 e 6470) são específicos para determinação do teor de sais em petróleos e apresentam-se como destrutivos, devido à utilização de solventes
25 orgânicos (tolueno, xileno, acetona, álcool isopropílico e nitrato de bário como sal inorgânico). Desta forma, não se faz possível a caracterização das propriedades físico químicas do óleo citadas anteriormente após a determinação do teor de sais.

O invento em questão proporciona a obtenção de um teor de sais
30 diminuto, quando comparado aos teores obtidos em outros métodos de extração. Nos métodos constantes no estado da técnica, o teor de sais finais encontram-se na faixa de 500 ppm, enquanto na presente invenção os teores de sais finais estão abaixo de 10

ppm. Desta forma, é possível constatar que, além das vantagens econômicas e ambientais, a presente invenção apresenta-se como um grande salto no estado da arte, considerando a melhoria de 98% na eficiência da extração de sais, comparando-se com os
5 métodos anteriormente citados.

Além das vantagens já descritas, o método proposto apresenta-se como uma alternativa ambientalmente viável, já que, diferentemente dos métodos existentes, o presente invento não utiliza solventes orgânicos e reagentes inorgânicos durante a
10 etapa de dessalgação. Desta forma, a geração de resíduos químicos é inexistente, o que torna o método diferenciado e em consonância com as expectativas da política ambiental atual. Tais vantagens ambientais se dão devido à utilização de uma sonda condutimétrica que permite medir a condutividade iônica
15 dos sais removidos da emulsão durante o período de lavagem, sendo que o único resíduo gerado é a água salina.

A busca por elevadas eficiências nos processos e sistemas de dessalgação e desidratação nas plantas de produção e refino de óleos, em especial óleos pesados, é um desafio da indústria
20 petrolífera. Em países como o Brasil, que apresenta uma grande reserva de óleos pesados, o fechamento do balanço de massa de sais não vem sendo satisfatório há bastante tempo. As técnicas atuais de caracterização utilizadas na determinação da concentração de sais apresentam deficiências, devido à
25 complexidade dos variados tipos de petróleos brasileiros. Diante do exposto, na presente invenção se propõe a solução dos problemas relatados por meio de adaptações a partir do estado da técnica, buscando eficiência na dessalgação e determinação do teor de sais em óleos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo a presente invenção trata de um processo e um sistema de processamento primário de petróleo, especificamente de extração dos teores de sais de petróleos pesados com densidade API inferior a 17, podendo também serem utilizados para óleos leves e médios. A presente invenção extrai sais presentes na emulsão água-óleo (A/O) em escala laboratorial com o auxílio de uma unidade dessalgadora manual (100), na qual é adicionada água deionizada, que atua como carreadora dos sais presentes na água de formação emulsionada no óleo. O teor de sais é simultaneamente determinado pela medida do sinal da condutividade dos íons extraídos e detectados em uma sonda condutimétrica, que indica o ponto final da lavagem e a completa remoção dos sais.

Nesta invenção, o processo compreende a extração e a determinação de sais via agitação repetida e acréscimo de água deionizada, acrescentada com diminuta quantidade de desemulsificante, para completa remoção do sal contido no petróleo. O desemulsificante tem a função de quebrar a estabilidade da emulsão A/O, facilitando o processo de remoção do sal. O processo de remoção do sal é monitorado por uma sonda condutimétrica que indica o ponto final da extração e a completa remoção dos sais. A solução salina é analisada pela técnica condutimétrica (condutância dos íons em solução). O sinal condutimétrico medido é aplicado a uma curva de calibração salina (Figura 2), o teor de sais versus condutividade iônica. O sistema é eficiente para remoção de sais de óleos pesados com elevado teor de sal.

O sistema utilizado para o processo de extração trata-se de uma Unidade Dessalgadora Manual (UDM) (100). A UDM consiste em um balão com capacidade volumétrica de 3 L (100), com três aberturas superiores, formando 3 bocas justapostas (107). A UDM possui uma

- válvula de vazão (torneira) (121) agregada a um bico curto para escoamento do líquido e uma resistência em torno do balão (127) ligado a um regulador de voltagem (vari-volt). Na abertura superior mais ao meio (113) da UDM foi acoplado um agitador mecânico (112) com agitação controlada, provido de uma palheta de agitação em forma de meia lua (117), uma sonda condutimétrica (124) e um condensador com fluxo de água (103) à temperatura ambiente, para evitar a perda de hidrocarbonetos leves. Na outra extremidade foi colocado um suporte para termômetro (110).
- 5
- 10 O processo para a extração de sais em petróleos de acordo com a invenção compreende as etapas de:
- 1) Homogeneização mecânica do petróleo com água deionizada e desemulsificante;
 - 2) Decantação da amostra até completa separação das fases água-
15 óleo; e
 - 3) Medida da condutimetria da fase aquosa e correlação em uma curva de calibração com a concentração de sal removida.
- O processo e sistema propostos destacam-se dos já existentes devido à sua eficiência em petróleos, especialmente em petróleos pesados; diminuição do risco de acidentes; diminuição dos riscos de degradação ambiental; aumento da eficácia na extração de sais, dentre outros. O diferencial do invento também se faz em relação à facilidade, à rapidez, ao baixo custo e devido à possibilidade de dessalgação e quantificação dos sais removidos
- 20
- 25 pela técnica da condutimetria em escala laboratorial de óleos pesados, emulsões estáveis sem perda de compostos voláteis do óleo, elucidando a eficácia do método. Após a dessalgação do óleo, o método proposto proporciona a caracterização das propriedades físico-químicas do óleo sem a interferência do sal.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS/DESENHOS

A estrutura e operação da invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser mais bem explanadas e compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a
5 seguinte descrição:

A **Figura 1** anexa mostra todas as partes relevantes da Unidade Dessalgadora Manual (UDM).

A **Figura 2** anexa mostra o gráfico da Curva de Calibração de Salinidade (PPM) versus Condutividade média em $\mu\text{S/cm}$, numa
10 escala de 0 a 400.000 $\mu\text{S/cm}$. O eixo y do gráfico indica a Condutividade Média, medida em $\mu\text{S/cm}$, enquanto o eixo x indica a concentração de sal (NaCl), numa escala de 0 a 200.000 ppm. A curva de calibração Salinidade (PPM) versus Condutividade média em $\mu\text{S/cm}$ apresentou coeficiente de correlação de 99,9% na
15 seguinte equação linear da reta: $2442 + 1,745 \times \text{Concentração de NaCl}$.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção contempla um processo e um sistema para a extração e determinação do teor de sais em petróleo. As emulsões água-óleo
20 presentes no petróleo são lavadas a fim de retirar a água de formação rica em sais, diminuindo, desta forma, o teor de sais no petróleo.

A invenção é aplicável a qualquer tipo de emulsão A/O, inclusive emulsões de óleo cru que compreendem componentes que podem
25 incluir sólidos, sulfetos, asfaltenos, ácidos orgânicos, compostos com nitrogênio básico e misturas dos mesmos.

A extração de sais pelo processo e sistema propostos na presente invenção apresenta resultados eficientes, sendo justificados principalmente com base nos mecanismos listados a seguir:

- O método proposto utiliza água deionizada aquecida acrescida de desemulsificantes, para promover a desestabilização da emulsão com maior velocidade;
- O método proposto utiliza-se de agitação constante da amostra, proporcionando um maior contato da emulsão com a água de extração (água deionizada com desemulsificante);
- Ocorre a troca da água de extração constantemente, facilitando o gradiente de remoção de sais.

Estes mecanismos permitiram maior extração do sal em petróleos quando comparado com os métodos presentes nas literaturas estudadas. As metodologias padrão, como já salientado, apresentam uma série de desvantagens, sendo a principal a falta de eficiência, especialmente quando aplicadas a petróleos pesados, os quais estão distribuídos por todo o território brasileiro. O processo e o sistema propostos na presente invenção apresentam-se como vantajosos perante os já existentes, já que podem ser amplamente utilizados em petróleos pesados.

A metodologia proposta não requer uso de solventes orgânicos tóxicos, como nas metodologias propostas pela ASTM D 6470 e ASTM D 3230. Desta forma, a presente invenção destaca-se pela não geração de resíduos químicos, subprodutos indesejáveis e ambientalmente degradantes.

A utilização do processo e sistema da UDM possibilita a dessalinização do óleo por extração aquosa, sem alterar as propriedades do óleo, ou seja, o método apresenta-se como não destrutivo. Desta forma, a presente invenção não provoca interferências nas propriedades físico-químicas do óleo, tais como: viscosidade, acidez, densidade ($^{\circ}$ API), enxofre, ponto de fluidez, nitrogênio e metais. A metodologia permite efetuar o procedimento de dessalgação capaz de quebrar a emulsão do tipo A/O removendo a água e o sal simultaneamente, sem provocar

alteração das propriedades intrínsecas do óleo. Desta forma, o petróleo dessalinizado poderá ser utilizado para a averiguação de outras propriedades físico-químicas, não sendo perdido após a extração e determinação de sais.

- 5 A caracterização de petróleos pesados apresenta-se como uma tarefa de execução muito difícil e os resultados podem não ser representativos se os contaminantes (água emulsionada, os sais dissolvidos e os sedimentos) não forem retirados, o que impacta na qualidade dos resultados e afeta os diversos segmentos da
- 10 indústria petroquímica. No caso, de novos campos de petróleo, sua caracterização rápida dá subsídios à declaração de comercialidade do campo junto à ANP e estas informações são utilizadas nos simuladores, que são utilizados no planejamento da produção e na alocação de petróleo. Devido à rapidez com que
- 15 novos sistemas de produção podem entrar em operação é importante antecipar para a área de refino as características de um óleo, mesmo quando ele ainda não está sendo produzido. Para o refino a caracterização do petróleo e seus derivados permite ajustar as condições operacionais dos processos de forma a produzir os
- 20 derivados em quantidade e com a qualidade exigida pelo mercado.

Dessa forma, a presente invenção se faz vital já que trata-se de uma metodologia rápida e eficiente para dessalgar petróleos sem provocar alterações nas suas propriedades físico-químicas possibilitando assim, realizar a caracterização dos óleos com

25 resultados representativos.

Ainda, a caracterização de petróleos ocorre de forma mais eficaz em petróleos leves a médios dessalgados e desidratados, ou seja, com teor de água e sedimentos (BSW) inferior a 1% e teores de sais inferior a 570 ppm respectivamente. As mesmas metodologias

30 aplicáveis a óleos leves e médios, não apresentam eficiência para óleos pesados. Devido à ausência de normas técnicas aplicáveis a óleos pesados e até extrapesados, são muitos os

desafios dos laboratórios para avaliar as propriedades físico-químicas de emulsões estáveis do tipo A/O. Tal deficiência no estado da técnica é sanada pela presente patente, que apresenta-se como um método simples, já que o sal é removido pela afinidade com a água de forma rápida e com baixo custo.

A metodologia estudada em questão permite a remoção de sais na emulsão água - óleo na concentração média de inicial de aproximadamente 57.000,00 ppm à concentrações médias finais de aproximadamente 10,00 ppm.

10 Descrição Detalhada do Processo para Extração e Determinação de Sais de Petróleo

O processo objeto da presente invenção contempla a extração e determinação do teor de sais utilizando uma unidade dessalgadora manual em escala laboratorial.

15 Inicialmente, antes do início do processo de dessalgação, para o preparo da amostra de óleo pesado, com °API inferiores a 17, homogeneiza-se as amostras com agitador mecânico Ultra Turrax T 25 com haste dispersora S25N-25G, na rotação de 12000-17000 rpm por 3-6 minutos. Para óleos médios e leves, não é necessária a etapa de homogeneização mecânica inicial, que ocorre fora da UDM. Em seguida, transfere-se um volume de 100 a 1500 mL de petróleo pesado para a UDM. Adiciona-se um volume de água de extração correspondente a 50% do volume da amostra a ser dessalgada. É estabelecida uma voltagem inicial de 40-100 V e a agitação de 80-150 rpm e assim que o sistema atinge a temperatura de 50-70 °C, a voltagem é diminuída para 30-40 V, na qual a temperatura é mantida constante. O sistema é mantido sob agitação contínua, com velocidade constante de 3-15 rpm, e assim permanece por até 15 minutos. Após repouso de 30 minutos para total separação das fases, retira-se a água de extração pela torneira e simultaneamente uma sonda efetua a medida do sinal

condutimétrico. Na sequência, a água de extração é removida tendo o cuidado de fazer a filtração através de folhas duplas de papel de filtro, recolhendo-se a amostra em um erlenmeyer. A água de extração é armazenada à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo
5 então submetida às análises de condutivimetria para monitoramento da dessalgação.

O processo em questão é realizado com Múltiplas Lavagens, ou seja, em várias etapas (de 2-6 lavagens), com troca da água de extração entre as etapas.

10 Para a água de extração é utilizada água deionizada acrescida com 100-250 $\mu\text{L/L}$ de desemulsificantes comerciais, normalmente utilizados no processamento primário dos óleos, diluídos ao tolueno num percentual de 0,25%.

15 A eficiência da dessalgação deve ser monitorada através da medida de condutividade dos íons presentes nas águas de extração. Para a realização das medidas de condutividade é utilizado uma sonda condutimétrica acoplada a um condutivímetro com sensor de temperatura ajustável. As amostras que apresentam uma condutividade inicial da água de extração maior que 1000
20 $\mu\text{S/cm}$ são diluídas. A temperatura ambiente e da amostra são monitoradas entre $22,5^\circ\text{C}$ e 25°C .

Após a dessalgação, as amostras podem ser submetidas às seguintes análises de caracterização do petróleo: viscosidade cinemática (ASTM D 445-06), densidade (ASTM D 5002-99), $^\circ\text{API}$
25 (ASTM D 1298-99) e Índice de Salinidade Total (IST), (ASTM D 6470-99), Teor de Enxofre (ASTM D 4294-99), e Número de Acidez Total (NAT) (ASTM D 664-09), dentre outras.

Descrição Detalhada do Sistema para Extração de Sais de Petróleo

30 A estrutura e operação da invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma podem ser mais bem explanadas e

compreendidas mediante referência aos desenhos em anexo e a seguinte descrição:

A UDM (Figura 1) consiste em um balão de vidro de borossilicato incolor com capacidade volumétrica de 3-6 L (100) e com três
5 bocas na porção superior do sistema, apresentando juntas esmerilhadas 24/40 (107), e um estrangulamento (108), com 26-30 mm de largura. A UDM apresenta na porção inferior uma válvula de vazão (torneira) (121) de 30-45 mm de comprimento agregada a um bico curto (118) com medidas externas de 20-30 mm, com um
10 estrangulamento (119) de 18-20 mm para escoamento do líquido e uma resistência em torno do balão, com resistência Ni-Cr (127). A referida resistência de Ni-Cr (127), com composição 80/20, diâmetro de 22 AWG e resistência de 3,3 a 3,5 Ohm/m apresenta-se circundante em torno do balão com 3,5-6,2 m de comprimento. Na
15 abertura superior mais ao meio da UDM existe um agitador mecânico com agitação controlada (112), apresentando dimensões de 190 mm de comprimento e 100 mm de largura, provido de uma palheta em teflon (117) dimensões de 40-55 mm de comprimento por 25-35 mm de largura, em forma de meia lua para agitação, presa a
20 uma haste de teflon (115) com 13,5-16,5 mm de altura por 7,5-10,5 mm de largura ligada a um tubo de vidro (114) apresentando 13-15 mm de altura por 7-10 mm de largura.

Para evitar a perda de hidrocarbonetos leves, em uma das extremidades superiores existe um condensador de refluxo tipo
25 bola (103), com dimensões de 40-50 mm de largura e 65-105 mm de comprimento, acoplado a uma das bocas (107), com fluxo de água a temperatura 20 ± 5 °C. O condensador está localizado na parte superior do frasco e apresenta em sua porção superior um tubo interno (104) de 35-50 mm de largura, cabeça de acoplamento
30 (102) com 40-55 mm de largura por 20-30 mm de altura e tubos de entrada e saída de água (101) apresentando 20-30 mm de comprimento por 5-7 mm de diâmetro interno. O petróleo acrescido da água de extração entra no sistema a partir da cabeça superior

mais externa (107) onde está acoplado o termômetro. Na porção inferior do condensador (103) existe um estrangulamento (105) com diâmetro de 18-23 mm e uma cabeça de conexão (106), com dimensões de 23-27 mm de largura e juntas esmerilhadas 24/40. Na
5 outra extremidade superior do balão (100) existe uma boca (107) acoplada a uma vidraria suporte para termômetro (110) calibrado com 350-430 mm de comprimento por 7,5-10 mm de largura. Na boca mais ao centro (107) existe uma cabeça (113) de 22-27 mm de largura que está acoplada a uma haste metálica (109) com 32-37
10 mm de comprimento por 35-40 mm de largura, existindo na parte superior (111) com dimensão de 9-10 mm de comprimento por 3,5-6,5 mm de largura, que está acoplada a um agitador mecânico (112). A resistência que circunda o aparato extrator (127), apresentando-se ligada a um regulador de voltagem (Vari-Volt) de
15 127 ou 220 Volts. Esta resistência está presa ao balão (100) a esferas de vidro (116), com dimensões de 2-5 mm de largura por 2-5 mm de comprimento. A passagem de corrente aquece a resistência (127), que conseqüentemente aquece o balão (100).

Na porção inferior do balão existe uma sonda condutimétrica
20 (124) com dimensões de 5-10 mm de largura por 5-10 mm de altura, que mede o sinal da condutividade dos íons removidos durante a extração.

O distanciamento interno das duas bocas extremas do balão é de 162-190 mm de largura (125). Já a largura do balão é de 192-200
25 mm (126). A distância da boca do meio ao bico (ponteira) é de 315-325 mm (122) e a distância da base do balão à ponteira (120) mede 50-75 mm de comprimento (123).

EXEMPLOS

Eficiência na Dessalgação das Amostras

Foram realizadas avaliações com nove amostras (Tabela 1) nomeadas como, I, II, III, IV, V, VI, VII VIII e IX de petróleos pesados ($^{\circ}\text{API}$ inferior a 17,0) com BSW $>1\%$ (v/v) (ASTM D 4007-02) provenientes de três poços (1, 2 e 3) distintos e pertencentes a um mesmo campo de produção. Nas avaliações utilizando a UDM analisou-se o teor de sal pelo método ASTM D 6470-99 e comparou-se os resultados antes e depois do processo de dessalgação na UDM. Os resultados estão na Tabela 1 abaixo.

Para avaliar a eficiência da UDM, comparou-se por correlação o teor de sais antes e depois do processo de dessalgação.

A eficiência média percentual de dessalgação entre as amostras foi de 88,77% (Tabela 1). Observa-se que as amostras foram submetidas a dessalgação com 4-6 repetições de extração (múltiplas lavagens), apresentou uma boa eficiência de dessalgação (acima de 99,8%). De acordo com os resultados, percebe-se a eficiência da UDM desenvolvida para a dessalgação de óleos pesados com BSW $>1\%$ (v/v) (Tabela 1).

Os teores de sal após a dessalgação por múltiplas extrações (múltiplas lavagens) ficaram abaixo de 10,6 mg/L de NaCl, indicando que a previsão de dessalgação monitorada por condutivimetria pode ser utilizada com segurança no processo.

Para verificar a perda de frações de hidrocarbonetos leves durante o processo de extração de sais no óleo, foi monitorado o teor de óleos e graxas (TOG) na água de lavagem após o processo de extração. O valor médio encontrado foi de 2 mg/L de óleo. Este resultado é promissor, porque denota que o referido método não provoca a remoção de hidrocarbonetos leves, dessa forma, não altera as propriedades físico-químicas do óleo e também não causa impacto ambiental pelo descarte da água de lavagem com óleo no ambiente.

Tabela 1. Eficiência percentual de dessalgação das amostras.

Amostras	Sais Antes UDM	Sais Depois UDM	Eficiência
	(ppm)	(ppm)	%
I	48431,10	10,59	99,97
II	17335,00	10,39	99,94
III	49917,87	10,42	99,97
IV	56795,00	8,36	99,98
V	3456,40	10,11	99,70
VI	3456,40	10,01	98,71
VII	19856,00	9,86	99,95
VIII	56795,00	8,40	99,98
IX	3500,00	9,93	99,71

5 As condições de operação das UDM propostas pela presente patente apresentam-se como condições ótimas requeridas para o processo de dessalgação de óleos pesados, uma vez que há eficiência de dessalgação e não promove alterações das características físico-químicas analisadas.

Monitoramento da Dessalgação por Condutimetria

10 Para determinar o teor de sais durante o processo de dessalgação, construiu-se uma Curva de Calibração (Tabela 2, Figura 2) condutividade dos sais versus teor de cloreto de sódio em ppm de NaCl. O coeficiente de correlação obtido entre as medidas foi de 99,9%.

15 Efetuando-se a medida da condutividade das águas de extração monitorou-se o processo de dessalgação dos óleos, visto que a condutividade está relacionada aos íons dissociados em solução, nesse caso Cl^- e Na^+ , e à concentração dos mesmos. Sendo assim,

observou-se que quanto mais salina a água de extração, maior a condutividade e, maior eficiência de dessalgação.

Tabela 2 Concentração de sal (ppm) NaCl versus Condutividade ($\mu\text{.cm}^{-1}$)

Sal NaCl		Condutividade
Padrão	(ppm)	($\mu\text{.cm}^{-1}$)
1	10000	20630
2	20000	40770
3	40000	73140
4	60000	108500
5	80000	141300
6	100000	177500
7	120000	218200
8	150000	272600
9	180000	312200
10	200000	361700

- 5 Para a realização das medidas de condutividade foi utilizado um condutivímetro digital com sensor de temperatura. Tomou-se o cuidado de diluir as amostras em 50 ou 100 vezes quando estas apresentavam condutividade maior que 1000 $\mu\text{S/cm}$, com a finalidade de minimizar o erro nas medidas condutiviméticas. O
- 10 sinal de condutividade medido foi aplicado a uma curva de calibração (Figura 2) de condutividade versus teor dos sais para o cálculo da concentração de sal extraída nas lavagens.

- Todas as amostras dessalgadas com múltiplas extrações apresentaram um decaimento da condutividade proporcional ao
- 15 decaimento da salinidade do óleo. Notou-se que a uma condutividade menor que 1000 $\mu\text{S/cm}$, a extração de sais do óleo poderia ser interrompida, pois a essa condutividade, o teor de sal, atinge concentração inferior a 10,6 mg/L (Tabela 1).

Reivindicações

"PROCESSO E SISTEMA PARA DESSALGAÇÃO DE ÓLEOS UTILIZANDO UMA DESSALGADORA MANUAL"

1. Sistema desenvolvido denominado uma dessalgadora manual (UDM) para tratamento de petróleos, com objetivo de dessalgação, caracterizado por compreender as etapas de:

a) Apresentar homogeneização mecânica de 80-150 rpm do óleo com água deionizada aquecida, de forma indireta, acrescida de baixas concentrações de desemulsificante (100-250µ/L ou 100-250 ppb) e de temperatura (50-70 °C);

b) Apresentar um balão de vidro adaptado circundado externamente com uma resistência de Ni-Cr para aquecimento da mistura água/óleo, de forma controlada, durante a dessalgação;

c) Apresentar na parte superior do balão, três bocas (107) que permite o acoplamento de um condensador para resfriamento de gases, um termômetro para a verificação da temperatura e um agitador mecânico (112) para homogeneização contínua;

d) Apresentar uma palheta em teflon(117)de dimensões 40-55 mm de comprimento por 25-35 mm de largura, formato de meia lua, presa a uma haste de teflon (115) com 5-16,5 mm de altura e 7,5-10,5 mm de largura ligada a um tubo de vidro (114) com 13-15 mm de altura por 7-10 mm de largura, que favorece uma agitação suave e contínua da mistura água-óleo.

e) Promover durante o processo de lavagem, uma homogeneização contínua da mistura água/óleo de 80 a 150 rpm, a partir de uma palheta de terflon (117) acoplada a

haste (115) do agitador mecânico (112) favorecendo a estabilização da temperatura e um maior contato da água com o óleo;

f) Promover a dessalgação, sem alteração das propriedades do óleo, por apresenta um condensador (103) acoplado em uma das bocas, na parte superior, com fluxo de água a temperatura de 20-25 °C que assegura o resfriamento e condensação dos hidrocarbonetos leves evaporados durante o processo de lavagem;

g) Promover um aquecimento uniforme e constante da mistura água/óleo na temperatura de 50-70 °C, por apresentar circundado em torno do balão, um fio metálico Ni-Cr (127) com composição 80/20, com 3,5-6,2 metros de comprimento, resistência de 3,3-3,5 Ohm/m e diâmetro 22 AWG.

h) Apresentar a resistência de Ni-Cr ligada a um regulador de voltagem de 127 a 220 volts que permite manter o controle de temperatura garantindo a segurança durante o processo de lavagem;

i) Apresentar a visualização da mistura durante as lavagens até completa separação gravitacional das fases água/óleo;

j) Avaliar a eficiência do processo de dessalgação pela determinação direta do teor de sais, pela medida da condutividade dos íons na água de lavagem removida do óleo, sem uso de solventes químicos.

2. Processo para tratamento de petróleos na UDM, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por:

- a) Preparo da amostra de óleo pesado, com °API inferior a 17 por homogeneização com agitador mecânico Ultra Turrax T 25 com haste dispersora S25N-25G, na rotação de 12000-17000 rpm por 3-6 minutos e para os óleos médio e leves, não é necessária a etapa de homogeneização mecânica, que ocorre fora da UDM.
- b) Lavagem da amostra na UDM, transfere-se um volume de 100 a 1500 mL de petróleo e adiciona-se um volume de água de extração correspondente a 50% do volume da amostra a ser dessalgada a uma voltagem inicial de 30-40 V e agitação de 80-150 rpm e assim que o sistema atinge a temperatura de 50-70°C, a voltagem é diminuída para 30-40 V, na qual a temperatura é mantida constante, com agitação contínua na velocidade de 3-15 rpm por até 15 minutos;
- c) Separação gravitacional da água de lavagem, após repouso de 30 minutos, com total separação e fases água/óleo, retira-se a água pela torneira inferior e simultaneamente uma sonda efetua a medida do sinal condutimétrico dos íons extraídos do óleo;
- e) Filtração da água de extração, através de folhas duplas de papel de filtro, recolhendo em um Erlenmeyer e armazenada a 25 ± 1 °C, sendo então submetida as análises de condutimetria dos íons extraídos para o monitoramento de dessalgação do óleo.

FIG. 1

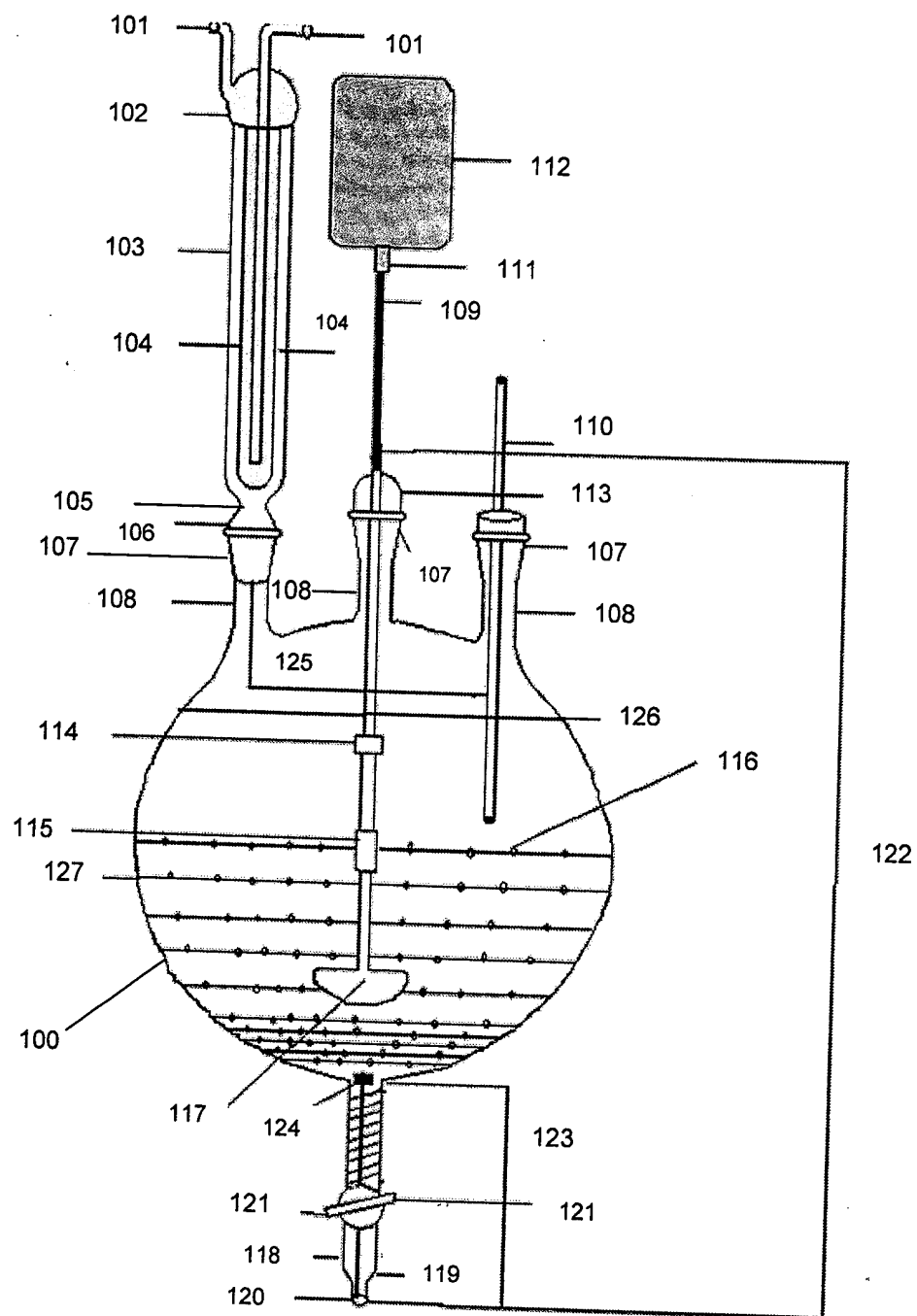


FIG. 2

