



2º Congresso Brasileiro de
P&D em PETRÓLEO & GÁS

2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

APLICABILIDADE DE TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS A ESTUDOS DE PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE PETRÓLEOS NACIONAIS

Maria Luisa Aleixo Gonçalves¹, Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira¹, Marco Antonio Gomes
Teixeira²

¹ LAPAT-GQA-UFF, anamaria @chemist.com

² PETROBRAS/CENPES-Química, marcoa@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – A pirólise e a formação de coque residual foram estudados por técnicas termogravimétricas. Os resultados permitiram cálculos de resíduo de carbono e do tempo de conversão. Exemplos de aplicações dos dados gerados são citados

Palavras-Chave: resíduos; coque; pirólise; caracterização, cinética

Abstract – Pyrolysis of resids and coke formation were studied by thermogravimetric techniques. The results allowed calculations for carbon residue and conversion time. Examples of application of the data are cited.

Keywords: naphthenic acids, corrosion, ion-exchange, characterization; isolation

1. Introdução

O entendimento dos mecanismos de pirólise de frações pesadas de petróleo é um assunto de grande interesse para as possíveis rotas de conversão de fundo de barril, como coqueamento retardado e viscorredução. No entanto, devido à multiplicidade de componentes presentes nestes resíduos, ao desconhecimento sobre os aspectos fundamentais da conversão térmica e às dificuldades experimentais de avaliação, o assunto é normalmente encaminhado de maneira empírica.

Entre as variáveis que necessitam de estabelecimento, a cinética da reação e, como consequência, a energia de ativação são parâmetros dos mais críticos para a obtenção de previsibilidade em relação à conversão.

É sabido que a cinética de reações de pirólise pode ser estudada por termogravimetria, mas é também sabido que trabalhos distintos levam a valores diferentes para a energia de ativação e o termo pré-exponencial de Arrhenius. Os motivos para isto são inúmeros. Há diferenças entre os sistemas termogravimétricos e entre condições de análise que podem influenciar, mas há ainda o tratamento de dados por diferentes *softwares* cinéticos comerciais, que seguem considerações ou aproximações distintas a depender da empresa que desenvolveu o sistema. Estas diferenças são suficientes para, mesmo em sistemas muito mais simples que os resíduos de petróleo, serem verificadas diferenças muito significativas, como mostrado por Brown et al. (2000).

A pirólise de resíduos de petróleo leva estes resíduos a frações mais leves e, como subproduto, a coque. Os principais precursores deste coque, que é na verdade uma fração rica em carbono, são os asfaltenos (Speight, 1992), estruturas poliaromáticas presentes originalmente no petróleo (Bestougeff & Byramjee, 1994) e que se concentram nos resíduos.

Um trabalho anterior (Gonçalves, 2002) efetuou estudo da pirólise destes asfaltenos em um petróleo brasileiro, utilizando a termogravimetria para tal. A aplicação dos estudos cinéticos mostrou como se pode utilizar tais dados para uma inferência sobre a conversão destes asfaltenos a coque a várias temperaturas. Um dos objetivos deste trabalho foi a transposição dos estudos com tais asfaltenos para resíduos.

A partir de tal objetivo, foram exploradas outras possibilidades de obtenção de dados relevantes ao conhecimento do processo de pirólise a partir de técnicas termogravimétricas. Foi determinado que a principal resposta que deveria ser perseguida seria o rendimento de coque. Este pode ser estimado a partir de um ensaio chamado resíduo de carbono (ASTM D4530-93), que consiste de uma pirólise em retorta de bancada do material em estudo. Não se obtém, no entanto, dados sobre o caminho de conversão por este ensaio. A técnica de termogravimetria permite um acompanhamento de todos os passos da pirólise até a geração do coque. Portanto, foi estudado este coque como um resíduo de carbono, de forma a se obter novas inferências sobre a formação deste resíduo. Os resultados deste estudo são também aqui narrados.

2. Experimental

Os dados termogravimétricos foram obtidos em aparato Netzsch STA-Luxx 409, usando calibração como recomendada pelo fabricante. Foi utilizado nitrogênio ultra-puro como gás de arraste.

Foram estudados várias frações pesadas de um petróleo nacional, a saber gasóleo pesado, óleo decantado oriundo do craqueamento catalítico deste gasóleo, resíduos de destilação industrial atmosférica e sob vácuo, e resíduo asfáltico. Os dados de cinética de pirólise aqui discutidos foram os avaliados especificamente no resíduo asfáltico, que consiste de uma fração em que se concentram apenas espécies não voláteis (ponto inicial de ebulição verdadeiro, pelo ASTM D-1160, de cerca de 390°C e com apenas 10% destilado até 480°C).

3. Resultados

Em relação aos resíduos obtidos, foi efetuada uma varredura de condições. A Figura 1 mostra como se comportaram os gráficos de análise termogravimétrica sob fluxo de gás inerte obtidos para a variação de uma dada condição, a taxa de aquecimento, para uma dada amostra, o resíduo asfáltico. Não se obteve variação significativa nos teores de resíduos gerados.

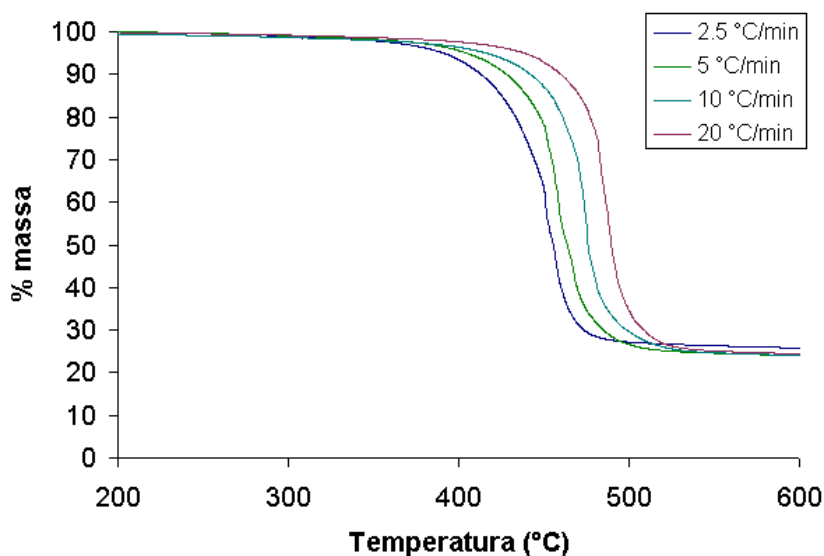


Figura 1. Curvas termogravimétricas de pirólise de resíduo asfáltico de um petróleo nacional a diferentes taxas de aquecimento.

Foram ainda efetuados aquecimentos com patamares intermediários de temperatura (de 1 a 5 patamares), uma vez que, se houvesse possibilidades de seguir a pirólise diferentes cursos a depender da história térmica, fossem tais possibilidades detectadas. Foi variado o fluxo de gás inerte (entre 70 a 210 mL/min), o que permitiria que diferenças em relação à dispersão dos produtos gasosos de pirólise interferissem numa possível realquiação dos produtos sólidos da reação. O tamanho da amostra foi também variado, entre 5 a 50 mg, o que propiciou variação no tempo de liberação dos produtos do meio, assim como na distribuição de calor (embora o pouco tamanho da amostra não permita maiores inferências neste aspecto em particular). Nenhum destes testes evidenciou qualquer diferença significativa na quantidade de resíduo gerado. A conclusão que se obtém daí é que a pirólise se dá por um mecanismo unívoco, e que há independência entre o produto final e o caminho que a reação segue, desde que se dê tempo suficiente para que seja verificada a pirólise de todos os componentes que puderem sofrer tal processo.

Os teores de resíduo gerados foram também concordantes com o resíduo de carbono. Foi obtido para o resíduo asfáltico exemplificado na figura 1, por exemplo, um teor de resíduo de carbono de 29%, que é um valor bem próximo ao verificado no patamar final das curvas ali citadas. E este foi o resultado mais discrepante entre todos os obtidos, pois nas outras frações houve variações inferiores. No caso específico deste resíduo asfáltico, pelas suas características, pode talvez ser atribuída esta maior discrepância à dificuldade de amostragem homogênea.

A partir daí, foram estudadas as energias de ativação. Uma vez que pode ser definido o rendimento do processo de pirólise a partir dos dados termogravimétricos, a próxima informação relevante tangia a cinética do processo. Em relação às energias de ativação, foi possível obter-se com os experimentos aqui efetuados com o resíduo asfáltico a mesma ordem de grandeza obtida em trabalho anterior (Gonçalves, 2002) para a pirólise de asfaltenos (cerca de 230kJ/mol nas conversões mais avançadas). O estudo anterior usou um aparato termogravimétrico distinto do utilizado neste, e os processamentos de dados foram também efetuados em softwares diferentes (TA Kin por Gonçalves, e o Netzsch advanced software, no caso presente, ambos utilizando os modelos de Flynn-Wall). Esta concordância foi tomada como um fato comprovador de que, uma vez dominados os fenômenos de pirólise dos precursores de coque (asfaltenos), o comportamento da pirólise de resíduos pode ser predito sem maiores dificuldades.

A principal contribuição destes dados cinéticos é em relação à inferência sobre o coqueamento em condições diversas. Em exemplos da aplicação destes dados ao refino, foi observado, por exemplo, que em condições típicas de fornos de destilação em refinarias há um tempo na ordem de hora para a conversão de 50% do coque possível de ser formado. O aumento de temperatura que pode ser perseguido para ganho em destilados pode acarretar a redução desta conversão para a ordem de minuto. Outro dado relevante é na comparação com a conversão catalítica. Foi determinado que nas condições típicas de craqueamento há um tempo de conversão de 50% do total do material que pode gerar coque numa ordem de tempo inferior a segundo, frisando ser portanto o chamado coque térmico uma variável a ser

considerada principalmente em projetos de craqueamento de resíduo, para o qual a PETROBRAS detém tecnologia própria (Baptista et al., 2000). Adicionalmente, o fato de se obter energias de ativação concordantes entre asfaltenos e resíduos mostra que os projetos de fornos para conversão de fundo de barril podem utilizar correlações estabelecidas em relação à carga térmica necessária.

4. Conclusões

Foi desenvolvido um estudo que permitiu a partir de ensaios termogravimétricos inferências sobre o comportamento térmico de frações pesadas de petróleo em unidades industriais de refino. A partir de um conjunto de dados consistente, tais inferências serão ainda apuradas na próxima fase do estudo, com a análise dos produtos voláteis nas temperaturas de pirólise.

5. Referências

- BROWN, M. E. et al., Computational aspects of kinetic analysis. Part A. The ICTAC Kinetics Project-Data, methods and results, *Thermochimica Acta*, v. 355, p.125-43, 2000
- SPEIGHT, J. G., Molecular Models for Petroleum Asphaltenes and Implications for Processing *EAST. Oil Shale Symposium Proceedings*, pp. 17-27, Kentucky University & U. S. DOE, 1992
- BESTOUGEFF, M. A. & BYRAMJEE, R. J. Chemical Constitution of Asphaltenes in YEN, T. F. & CHILINGARIAN, G.V. (Editores), *Asphaltenes and Asphalts, 1. Developments in Petroleum Science*, v. 40, pp. 67-93, 1994
- GONÇALVES, M. L. A., Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo brasileiro, Tese de doutorado, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2002
- BAPTISTA, C. M. A.; BONFADINI, P. R. G.; GILBERT, W. R.; TEIXEIRA, M. A. G. Correlation of Feedstock Chemical Properties, Conversion and Coke Yield Applied to Heavy Atmospheric Residue Cracking, Proceedings of the 2000 NPRA (National Petrochemical & Refiners Association) Annual Meeting , San Antonio, EUA, #AM - 00-23, 2000