

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

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

ESTUDOS POR ANÁLISE TÉRMICA DA INFLUÊNCIA DOS ASFALTENOS NO CRAQUEAMENTO DE RESÍDUO DE DESTILAÇÃO ATMOSFÉRICA DE PETRÓLEOS BRASILEIROS

Daniel André Ribeiro¹, Maria Luisa Aleixo Gonçalves¹, Ana Maria Rangel de Figueiredo Teixeira²,
Deusa Angélica Pinto da Mota², Marco Antonio Gomes Teixeira³

¹Universidade Federal Fluminense, IQ/GQA/CNPq/PROSET, Outeiro de São João Batista
s/n, cep 24020-150, Centro, Niterói, RJ, dani.uff@globo.com

² Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Química, Outeiro de
São João Batista s/n, cep 24020-150, Centro, Niterói, RJ, anamaria@chemist.com

³ Petrobras/CENPES, Av. Hum, Quadra 7, Cidade Universitária, cep 21949-900, Rio de
Janeiro, RJ, marcoa@petrobras.com.br

Resumo – A termogravimetria e a análise térmica diferencial foram utilizadas para a avaliação de cinco resíduos de destilação atmosférica obtidos a partir de diferentes petróleos Brasileiros. Os asfaltenos foram extraídos de cada uma das amostras e avaliados pelas mesmas técnicas. Por termogravimetria foi observado que tais componentes pesados contribuem para formação de coque. Quanto mais pesada a amostra maior é influência de outros componentes pesados. Foram medidas as energias de craqueamento térmico das amostras originais por análise térmica diferencial e das obtidas após a extração dos asfaltenos. Entretanto não foi verificada uma diferença significativa nas energias de craqueamento térmico entre as amostras originais e as aquelas após a extração dos asfaltenos.

Palavras-Chave: resíduo pesado; coque, análise térmica, entalpia de craqueamento

Abstract – Thermogravimetry and differential thermal analysis techniques were applied to evaluate the thermal behavior of five refinery atmospheric distillation residues obtained from different Brazilian crude oils. The asphaltenes were extracted of each sample and their influence on coke formation was studied by these techniques. It was observed that they have a great contribution on carbonaceous residues formation during the thermal cracking but as heavier as the RAT sample, higher is the contribution of other heavy components present in it. The cracking enthalpy of each sample was measured by differential thermal analysis. It was not verified some differences in the results of cracking energy of each sample.

Keywords: heavy residue, coke, thermal analysis, cracking enthalpy

1. Introdução

Os petróleos nacionais, por serem petróleos ricos em espécies aromáticas de elevado peso molecular, geram grandes quantidades de frações pesadas após seu refino (resíduos de destilação).

Com o processamento cada vez maior de óleos pesados e com o aumento da demanda de produtos nobres (gasolina e diesel), os resíduos de fundo provenientes das unidades de destilação - antes utilizados apenas como combustíveis suplementares e impermeabilizadores - dependendo do mercado, podem compor a mistura de cargas processadas nas unidades de craqueamento catalítico (FCC-*Fluid Catalytic Cracking*).

As altas temperaturas processadas na unidade de FCC acarretam a formação de coque - material de alto teor de carbono - que se deposita, ao longo da unidade e na superfície do catalisador. O coque depositado sobre o catalisador é previsível e desejável uma vez que a energia gerada pela sua queima, durante a regeneração do catalisador da unidade, é

usada para aquecimento da carga. Entretanto a formação de uma grande quantidade desse coque, passa a ser indesejada, podendo prejudicar o balanço energético da unidade.

O componente mais pesado presente nos resíduos de destilação – asfaltenos – são os principais responsáveis pela formação de coque (Speight, 1994). De um modo geral, a definição mais aceita de asfaltenos é a de uma fração caracterizada por critérios de solubilidade, constituída de materiais insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos e solúveis em hidrocarbonetos aromáticos (Speight, 1984). O método IP-143 é o método padronizado para isolar e quantificar os asfaltenos de um petróleo e define o n-heptano como hidrocarboneto alifático e o tolueno como o hidrocarboneto aromático.

Na conversão de resíduos pesados em produtos, a química envolvida é extremamente complexa e influencia enormemente a conversão. Sobre a conversão em produtos de viabilidade comercial a pouca química conhecida é absolutamente especulativa e a chave para o aumento da eficiência de conversão é o desenvolvimento de um melhor entendimento sobre a formação de coque.

A decomposição térmica de petróleo tem recebido alguma atenção e tem sido estudado por técnicas de análise térmica. Karacan and Kok, 1997 estudaram o craqueamento de petróleos e suas frações isoladas (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por termogravimetria (TG) e sugeriram que cada fração segue um caminho reacional, independente da presença de cada componente. Ranjbar et al (1991), pelas mesmas técnicas, avaliou a influência dos hidrocarbonetos leves, resinas e asfaltenos na cinética de craqueamento térmico de um óleo cru. Mais recentemente, Yasar *et al* (2000) sugeriu que a reatividade dos hidrocarbonetos saturados era fortemente afetada pela presença dos asfaltenos durante o craqueamento térmico de óleos pesados.

Este trabalho propõe, uma complementação aos estudos de cargas pesadas, realizando avaliações de resíduos oriundos da destilação em pressão atmosférica (RAT) de diferentes petróleos brasileiros. Foram aplicadas as técnicas de análise térmica, ferramenta já aplicada e com metodologia pré estabelecida em trabalhos anteriores (Gonçalves, 2005).

De cada amostra foram extraído os asfaltenos e verificada, por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), sua influência na formação de coque. Os conteúdos de coque foram determinados por TG e as energias de craqueamento térmico por DTA.

2. Experimental

2.1. Amostras

A tabela 1 descreve as características principais das amostras de resíduo da destilação atmosférica (RAT) dos diferentes óleos. Para facilitar a discussão dos resultados durante o desenvolvimento do projeto, foram denominadas de acordo com a sua gravidade API.

Tabela1. Características principais das amostras de resíduos de destilação atmosférica

Resíduos da destilação atmosférica	Densidade 20°C	°API	Resíduo de carbono Ramsbottom* (%p)	C/H**
RAT 12	0.9884	11.6	9.9	0.56
RAT 13	0.9751	13.0	9.7	0.57
RAT 16	0.9574	15.7	7.3	0.57
RAT 19	0.9391	18.6	8.0	0.55
RAT 28	0.8840	28.0	1.9	0.53

*ASTM 524 ** Análise elemental Perkin Elmer 240C

2.2. Equipamento

Para a obtenção de dados de análise térmica foi utilizado um analisador marca *Netzsch* modelo STA-409 *Luxx* provido sensores para análise simultânea de TG/DTA e termopares tipo S (1500°C). A calibração da balança térmica (TG) foi avaliada com oxalato de cálcio. A temperatura do sistema foi calibrada com sais RbNO_3 , KClO_4 e CsCl . Todas as análises de padrões foram realizadas a 10°Cmin^{-1} e vazão de 50mLmin^{-1} de N_2 . A calibração das temperaturas acima de 600°C foram extrapolada pelo *software* do próprio fabricante. A resposta calorimétrica do DTA (J/g) foi calibrada determinando-se a área dos sinais endotérmicos de fusão dos metais, índio, estanho e zinco.

2.3. Extração dos asfaltenos

O conteúdo de asfaltenos foi extraído e quantificado em cada amostra de resíduo atmosférico baseando-se no método IP-143, padrão para extração e quantificação desta fração pesada em petróleos. O método consistiu em agitar 10 g de cada resíduo, em 400 mL de heptano com bastão magnético por 2 horas. A mistura foi, assim, deixada em repouso por 60 horas. Em seguida o material foi filtrado em papel de filtro quantitativo de 20 cm de diâmetro. O material retido no filtro foi lavado com n-heptano até que o solvente filtrado aparentasse sua cor original. A partir daí o papel foi fechado como se fosse um cartucho de extração e colocado em um extrator Soxhlet. No extrator foi adicionado n-heptano para extração a quente, de tal forma que se garantisse a retirada do material solúvel nesse solvente. Quando o solvente não mais apresentava cor, era trocado pelo tolueno. A extração era tida como finalizada quando esse último

solvente não mais apresentava cor no extrator. O balão contendo tolueno os asfaltenos dissolvido, era submetido a evaporação em rota-vapor a pressão reduzida e temperatura de no máximo 50°C. O balão contendo os asfaltenos sem tolueno era levado a peso constante e a massa extraída denominada de asfaltenos.

3. Resultados e Discussões

3.1. Avaliação das amostras de resíduo de destilação atmosférica (RAT) por termogravimetria

A quebra térmica das cadeias de hidrocarbonetos presentes nos resíduos de destilação produz material leve constituído de hidrocarbonetos de menor número de carbono e um material sólido carbonáceo denominado de coque.

A primeira etapa do trabalho tem como objetivo o de conhecer o comportamento térmico de cada uma das amostras de resíduo da destilação atmosférica – conteúdo de material volátil e o potencial de formação de coque.

Em trabalho anterior (Gonçalves, 2005), foi verificado que as melhores condições para a análise de frações pesadas de petróleo por termogravimetria seria a de trabalhar com 20mg de cada amostra. Essa quantidade de amostra não causava projeção do material durante o aquecimento da amostra e, por conseguinte uma melhor repetibilidade nas medidas de conteúdo de materiais voláteis e coque.

Cada um dos resíduos foi analisado por TG em atmosfera inerte de nitrogênio na vazão de 50 mLmin⁻¹. Nessa atmosfera seria garantido a ocorrência apenas do craqueamento térmico dos componentes de cada um dos resíduos com a possibilidade de quantificação do conteúdo de coque formado durante o craqueamento.

As curvas de TG (%perda de massa x Temperatura) fornecem informações tais como: temperatura inicial (T_{onset}) e temperatura final (T_{end}) de perda de massa quando a amostra é analisada a uma taxa de aquecimento constante. O material liberado por destilação ou por craqueamento térmico e o coque formado ao final do tratamento são determinados por essa técnica. As temperaturas T_{onset} e T_{end} são determinadas pelo encontro das tangentes traçadas da linha base inicial e linha base final da análise (Figura 1). A perda de massa ocorre entre as T_{onset} and T_{end} , que pode indicar perda por evaporação de material leve como também liberação de material leve produzido durante o craqueamento térmico. Ao final da análise, quando a curva se torna paralela ao eixo x, é a indicação de que todo material leve foi liberado deixando um conteúdo coque. A curva da derivada primeira da perda de massa em função do tempo ou temperatura (DTG) representa a velocidade da perda de massa e o vale dessa curva a temperatura onde ocorre a taxa máxima de velocidade (T_{max}).

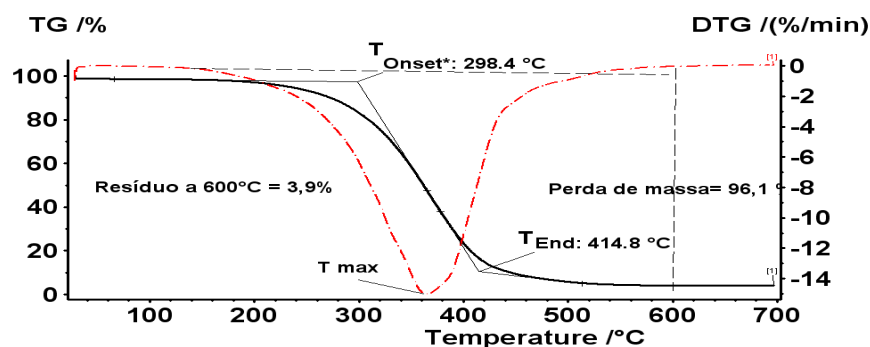


Figura 1 Informações retiradas de uma curva de TG e DTG

As figuras 2 e 3 apresentam as curvas de TG e DTG de cada um dos resíduos nas condições acima descritas. Observa-se que o perfil de cada uma das curvas de TG é semelhante. As curvas de DTG mostram, com mais nitidez, que ocorrem dois eventos um na faixa de 150 e 400°C, e outro entre 400 e 600°C. Alguns autores assumem que antes de 400°C ocorre apenas a destilação de material leve ainda presente na amostra e após 400°C tem início a liberação de material leve produzido durante o craqueamento térmico do resíduo.

O RAT 28, o de maior o grau API, apresenta temperatura inicial de perda de massa (T_{onset}) menor do que as outras amostras. Entretanto finaliza o craqueamento na mesma faixa de temperatura dos outros resíduos. Na curva de DTG, a mesma amostra apresenta temperaturas onde é máxima a reação de decomposição térmica (T_{max}) menores do que as outras amostras.

A tabela 2 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de TG e DTG das amostras dos resíduos da destilação atmosférica analisados.

Tabela 2. Informações obtidas da curva de TG de cada amostra original

Samples	TG		DTG	
	Coque a 600°C (%)	T_{onset} (°C)	T_{1max} (°C)	T_{2max} (°C)
RAT 12	9.6	273	346	464
RAT 13	8.5	287	346	466
RAT 16	7.3	283	350	467
RAT 19	7.3	277	353	468
RAT 28	3.4	228	306	461

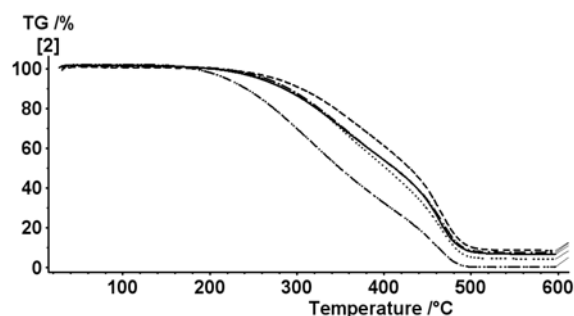


Figura 2 Curvas de TG dos RAT (20mg) a 10°Cmin⁻¹ e 50mLmin⁻¹ de N₂:(—) RAT 12, (-----)RAT 13, (.....)RAT 16, (-.-.-) RAT 19 (-.-.-) RAT 28

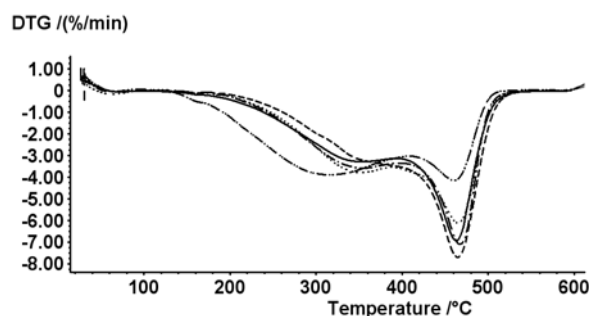


Figura 3 Curvas de DTG dos RAT (20mg) a 10°Cmin⁻¹ e 50mLmin⁻¹ de N₂:(—) RAT 12,(-----)RAT 13, (.....)RAT 16, (-.-.-) RAT 19 (-.-.-) RAT 28

3.2. Avaliação dos asfaltenos extraídos das amostras de resíduo da destilação atmosférica por termogravimetria.

Os asfaltenos foram isolados e quantificados como descrito no item 2.2. Foi observado (Tabela 3) que as amostras de menor grau API apresentaram maior quantidade de asfaltenos. A amostra de RAT 28 apresentou a menor concentração deste constituinte e é a amostra com maior grau API, ou seja, amostra considerada mais leve de todas.

Tabela 3. Teor de asfaltenos isolados das amostras de RAT

Amostras	Asfaltenos (%)
RAT 12	7,3
RAT 13	7,0
RAT 16	6,8
RAT 19	4,3
RAT 28	0,2

Os asfaltenos extraídos, de cada uma das amostras de RAT foram também analisados por TG nas mesmas condições que as amostras originais. Observou-se que todos os asfaltenos extraídos das diferentes amostras de RAT apresentavam perda de massa entre 400 e 600°C.

As curvas de TG obtidas de cada amostra de asfaltenos extraídos dos RAT estudados são similares a de asfaltenos extraídos de um óleo pesado Brasileiro procedente da Bacia de Campos (Gonçalves, 2002). A curva de TG destes asfaltenos, anteriormente estudado, apresentou uma perda de massa inicial, até 200°C, de 8%. Uma segunda perda de massa (45%) entre 350 e 650°C devido à degradação térmica dos asfaltenos, conforme relatado por Moschopedis e Speight (1978) e mais tarde por Calemme e Rausa (1997). Não ocorreram outros eventos térmicos em atmosfera de nitrogênio e o produto final a 700°C – coque - equivalia a 47% da amostra inicial.

Todas as amostras de asfaltenos extraídos dos diferentes RAT apresentaram perdas de massa entre 100 e 400°C e algumas delas, principalmente a procedente do RAT 28, uma maior quantidade e perda de massa nessa faixa inicial de temperatura (Tabela 4).

Tabela 4. Resultados obtidos da curva de TG dos asfaltenos extraídos de cada uma das amostras de RAT

Asfaltenos dos RAT	Perda de massa (%)		Coque (%)
	100-400°C	400-600°C	600°C
RAT 12	5	45	50
RAT 13	9	44	47
RAT 16	11	42	47
RAT 19	4	43	53
RAT 28	25	35	40

Gonçalves (2002) atribuiu a pequena perda de massa entre a temperatura ambiente e 200 ao solvente da extração. Entretanto, alguns dos asfaltenos, obtidos neste trabalho, apresentam perdas de massa entre 200 e 400°C. Observou-se que em todas as amostras ocorre uma perda de massa entre 100 e 200°C sendo mais pronunciado nas curvas dos asfaltenos extraídos do RAT13 e RAT 28. Todos os asfaltenos apresentaram perda de massa entre 200 e 400°C, sendo mais pronunciada, esta perda, nas amostras de asfaltenos do RAT 28 e RAT 16. Nenhuma tendência é indicada, apenas pode-se concluir que dois eventos ocorrem nesta faixa de temperatura: um entre 35 e 200°C e outro entre 200 e 400°C.

Como reportado na literatura, por Teixeira (2000), as parafinas mais pesadas co-precipitam com os asfaltenos. Acredita-se que quanto menor a quantidade de asfaltenos presentes em uma amostra de resíduo de petróleo maior será a

co-precipitação de parafinas. Supõe-se, então, que a perda de massa intensa (25%) observada na amostra de asfaltenos do RAT 28 seja referente a co-precipitação de parafinas.

3.3. Avaliação das amostras de resíduo da destilação atmosférica após extração dos asfaltenos.

As curvas de TG de cada uma das amostras de RAT após a extração dos asfaltenos foram comparadas com as amostras dos RAT originais antes da extração dos asfaltenos. Observou-se que o perfil das curvas antes e após a extração dos asfaltenos era praticamente idêntico em todas as amostras. Como esperado, ocorreu uma diminuição do conteúdo de coque gerado durante o craqueamento térmico das amostras sem asfaltenos (Tabela 5).

Tabela 5. Conteúdo de coque obtido nas amostras de RAT antes e após extração dos asfaltenos por TG

Amostras	Coque a 600°C (%)	
	Antes da extração dos asfaltenos	Após extração dos asfaltenos
RAT12	9.6	2.6
RAT 13	8.5	5.6
RAT 16	7.3	6.5
RAT 19	7.3	3.5
RAT 28	3.4	2.0

Também foi observado que não existe uma tendência quanto a diminuição do conteúdo de coque após a retirada dos asfaltenos dos resíduos. Por exemplo, as amostras originais do RAT 16 e RAT 19 formaram a mesma quantidade de coque durante o craqueamento térmico (7,3%). E após a extração de asfaltenos o conteúdo de coque formado foi de 6,5% para a primeira e 3,5% para a segunda. Entretanto o RAT 16, por ser uma amostra mais pesada apresenta um teor de asfaltenos da ordem de 6,8% enquanto que a amostra de RAT 19 uma concentração de 4,3%.

Duas são as hipóteses para explicar o ocorrido: os asfaltenos não foram totalmente extraídos do RAT 16 e, portanto continuaram a contribuir para a formação de coque durante o craqueamento da amostra ou então, por ser uma amostra mais pesada, outros hidrocarbonetos contribuem para essa formação. Com esses resultados somente é possível afirmar que os asfaltenos contribuem para a formação de coque durante o craqueamento térmico de resíduos pesados de petróleo.

3.4. Avaliação da entalpia de craqueamento térmico das amostras originais e obtidas durante essa pesquisa

As curvas DTA ($\Delta T \times$ Temperatura) fornecem informações sobre a energia envolvida em um evento químico ou físico. A área do sinal endotérmico ou exotérmico é proporcional a energia em J/g envolvida no evento (Fig.4).

Todas as amostras de RAT originais, RAT sem asfaltenos e os asfaltenos extraídos de cada uma das amostras, foram submetidas à análise de DTA, em duplicata, com 20 mg de amostra, taxa de aquecimento de 50°Cmin⁻¹ e vazão de N₂ a 50mLmin⁻¹. A Fig. 5 mostra as curvas do RAT12 original, do mesmo RAT12 após a extração dos asfaltenos e de seus asfaltenos extraídos. A Tabela 6 apresenta as entalpias de craqueamento térmico determinadas por esta técnica para todas as amostras originais, extraídas e extratos de asfaltenos.

O que se pode observar, é que as energias para o craqueamento das amostras de RAT mesmo apresentando gravidade API diferente, são praticamente iguais, quando medidas por esta técnica. Outra observação é que mesmo retirando o componente mais pesado, as energias de craqueamento são similares as das amostras originais. O mesmo pode-se dizer para os asfaltenos extraídos. A hipótese foi confirmada quando foram realizadas seis replicatas da análise de DTA do RAT 12 e os resultados indicaram um valor médio de 972J/g, com desvio padrão de 144J/g e repetibilidade, entre duas replicadas, de ± 400 J/g.

O DTA não seria a técnica ideal para a quantificação da energia envolvida, por não ser considerada uma técnica térmica quantitativa, entretanto era esperada a observação de energias de craqueamento maiores para os asfaltenos dado que são constituídos de hidrocarbonetos com alta aromaticidade.

Tabela 6. Entalpia de craqueamento térmico determinada por DTA (30mg de amostra, 50°Cmin⁻¹ e 50mLmin⁻¹ de N₂.) das amostras de RAT original, RAT sem asfaltenos e dos asfaltenos extraídos de cada uma das amostras

	Entalpia de craqueamento térmico (J/g)		
	Amostras originais	Amostras sem asfaltenos	Asfaltenos extraídos de cada amostra
RAT 12	972	1065	844
RAT 16	950	1022	1142
RAT 19	1076	1274	1188
RAT 13	841	1407	1124
RAT 28	966	1281	1306

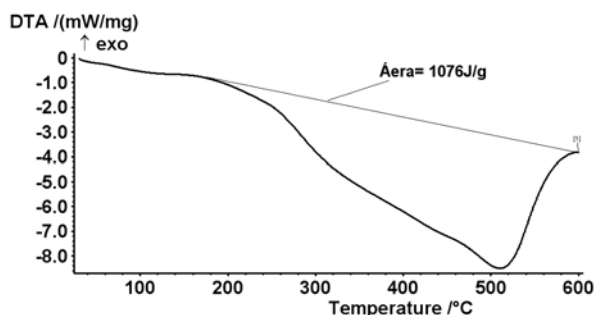


Figura 4 Informações retiradas de uma curva de DTA: área do sinal endotérmico relativo ao craqueamento térmico da amostra de RAT12 (40mg), $50^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, 50mLmin^{-1} de N_2 .

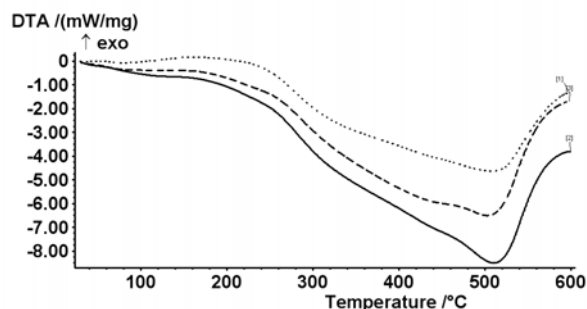


Figura 5 Curvas de DTA da amostra de (—) RAT12 original, (----) RAT12 após extração dos asfaltenos e (.....) asfaltenos extraídos do RAT12.

4. Conclusões

Tendo em vista os resultados obtidos pode-se afirmar que por termogravimetria foi possível verificar que os asfaltenos tem influência na formação de coque. Em amostras com gravidade API menores, portanto mais pesadas, outros componentes, além dos asfaltenos, contribuem para a formação desse coque. A energia de craqueamento térmico medida por DTA não apresentou diferenças perceptíveis entre as amostras originais e amostras isentas de asfaltenos. Acredita-se que a pouca repetibilidade do ensaio tenha prejudicado essa observação. Estes resultados fazem parte de uma coletânea de informações sobre o comportamento térmico de resíduos atmosféricos de petróleos brasileiros que tem como objetivo fornecer subsídios para a engenharia de processo de resíduos pesados de petróleo.

5. Agradecimentos

Plano Nacional de Ciência e Tecnologia do Setor Petróleo e Gás Natural e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CT-PETRO/CNPq/PROSET) e a Petrobrás.

6. Referências

- CALEMMA, V., IWANSKI, P., NALI, M., SCOTTI, R. E MONTANARI, L. *Energy and Fuel*, v.9, p.225, 1995.
- KARACAN, O. and KOK, M.V. *Energy & Fuel*, v.11, p.385, 1997.
- IP-143 Standart Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products - vol. 1
- GONÇALVES, M, L. A. Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo brasileiro, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- GONÇALVES, M, L. A, RIBEIRO, D. A., MOTA, D. A.P., TEIXEIRA, A. M. R. F., TEIXEIRA, M. A.G. *J. Therm. Anal. and Calorimetry*, v.80, p.81-86, 2005.
- MOSCHOPEDIS, S., PARKASH, S. E SPEIHT, J.G. (1978). *Fuel*, v.55 (10) p.431, 1978.
- RANJBAR, M. and PUSCH, G. J. *Anal. Appl. Pyrolysis*, v.20, p. 185, 1991.
- SPEIGHT, J.G. In: *Characterization of heavy crude oil and petroleum residue*, Paris: Technip, 1984, p.29-32.
- SPEIGHT, J.G, YEN, T.F. and CHILINGARIAN, G.V. (Eds), In: *Asphaltenes and Asphalts*, 1, Ch.2, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- TEIXEIRA, M.A.G. In: *Rio Oil and Gás Expo and Conference*, IBP 25000, 2000.
- YASAR, M., CERCI, F.E, GULENSOY, H. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v.56, p. 219, 2000.