

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EVOLUÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO EM PETRÓLEOS POR TG-MS

AUTORES:

Marcílio P. Ribeiro, Edjane F. B. Silva, Antonio S. Araujo,
Valter J. Fernandes Jr., Sonia M. B. M. Iorio, Maria F. P. Santos

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

EVOLUÇÃO DE GÁS SULFÍDRICO EM PETRÓLEOS POR TG-MS

Abstract

Sulfur is the third most abundant element found in petroleum, and its medium concentration is 0.65% by mass, with values between 0.02 and 4.00%. The sulfur compounds are undesirable, therefore contributing to increase the oil polarity (increasing the stability of emulsions), are responsible for corrosion products of oil, contaminates the catalysts used in processes and determine color and smell of products end. Among these compounds are the hydrogen sulfide, a colorless gas, more dense than air and highly toxic. Currently, the determination of the evolution curve of the hydrogen sulfide in oil is carried out according to PETROBRAS N-1633/79, which is based on the procedure of CHEVRON (H₂S Evolution from crude oils). This determination presents operational difficulties, with frequent interruptions and loss of efficiency, requires high quantities of oil (500g), and it is a very lengthy analysis. In this work it is proposed a new method based on thermogravimetry coupled to mass spectrometry (TG-MS) for characterization of oil samples containing sulfur. From TG data, it was verified that oils presents mass loss in the temperature ranges of 100-400°C and 400-600 °C, due to distillation and cracking, respectively. The TG-MS analysis provides data on the composition and distribution of boiling point of oil, as well as the determination of EGA curves (Evolved Gas Analysis) for the hydrogen sulfide, present in oil samples, by monitoring signs of HS fragments ($m/z = 33$) and HSH ($m/z = 34$).

Introdução

Nos campos de óleo e gás, o gás sulfídrico pode ocorrer sob a forma de gás livre ou dissolvido na água de formação. Atualmente não se pode afirmar com precisão a origem do H₂S na corrente de petróleo, porém existem três mecanismos propostos para explicar sua ocorrência nos mais variados ambientes naturais, são eles: o craqueamento térmico da matéria orgânica, a redução dos íons sulfato por bactérias ou por reações termoquímicas (Rodriguez, 1993). O craqueamento térmico da matéria orgânica se dá nos estágios iniciais da formação do hidrocarboneto, produzindo pequenas quantidades de H₂S, que servem como catalisadores para reações de oxidação mais efetivas. Ele acarreta a dessulfurização do petróleo, ou seja, formação do H₂S a partir do enxofre orgânico presente no óleo, em uma ampla faixa de temperaturas (Orr, 1974). O sulfato dissolvido, pré-existente no reservatório, é reduzido nos mecanismos de BSR e TSR. São processos mutuamente exclusivos, uma vez que a indicação de valores das composições isotópicas do gás sulfídrico sugere diferentes níveis de temperatura, profundidade e maturação térmica para ambos. Ocorrem através de reações de redução do sulfato por hidrocarbonetos com concomitante oxidação de compostos orgânicos, seja por bactérias (BSR), seja de forma inorgânica (TSR.). Assim, a identificação, a quantificação, a evolução com a temperatura e o tratamento do H₂S na corrente do petróleo são de fundamental importância para a indústria petrolífera, desde os primeiros estágios da exploração até seu processamento e especificação de produtos, visando proteger a vida dos seus trabalhadores, as instalações e, quando possível, explorar comercialmente esse composto.

Para a identificação e quantificação do enxofre total, sulfeto de hidrogênio e enxofre mercaptídico, a Petrobrás utiliza normas brasileiras como a NBR 14533 – Determinação de enxofre por espectrometria de fluorescência de raios X (energia dispersiva), além de normas internas baseadas em metodologias internacionais. Já quanto à evolução do H₂S com a temperatura, atualmente se utiliza

uma metodologia em que o petróleo é destilado em vários cortes de temperaturas pré-estabelecidas, e as concentrações de H_2S e enxofre mercaptídico são mensuradas, gerando a curva de evolução desses compostos. Essa metodologia requer elevada quantidade de amostra (500g), apresenta dificuldades operacionais, freqüentes interrupções e perdas de rendimento, além de ser uma análise demorada, levando cerca de 8 horas.

A proposta deste trabalho é caracterizar o petróleo por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e, principalmente, apresentar uma metodologia para determinação da curva de evolução do H_2S com a temperatura utilizando uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas (TG-MS). Assim, a determinação dos compostos de enxofre presentes em amostras de petróleo pode ser realizada através da seleção do valor do sinal m/z (massa/carga) para esses compostos, objetivando a determinação de curvas de evolução em função da temperatura, conhecidas como curvas de análise de gás gerado, EGA (*Evolved Gas Analysis*). As principais vantagens dessa técnica são a diminuição significativa do tempo de análise (entre 45 min e 1,5 h); maior precisão; utilização de uma pequena quantidade de amostra (entre 10 e 100 mg); os produtos de decomposição gerados podem ser monitorados simultaneamente (W. Xie & W. P. Pan, 2001), e sem interrupções.

Metodologia

Foram analisadas quatro amostras de petróleo por termogravimetria, e termogravimetria acoplada à espectrometria de massas (TG-MS) utilizando o método MID (*Multiple Ion Detection*).

As amostras

As amostras analisadas foram fornecidas pela Petrobrás e compreendem quatro tipos diferentes de petróleos. Elas foram analisadas na ordem crescente do seu °API e receberam nomenclatura de PETA, PETB, PETC e PETD. Foi também fornecida a caracterização de cada petróleo por métodos convencionais, sendo de fundamental importância para a análise dos resultados experimentais. Dentre as informações recebidas, a Tabela 1 mostra os tipos de hidrocarbonetos que constituem as amostras, seus respectivos percentuais de enxofre, fator de caracterização, resíduo de carbono micro, entre outros dados.

Termogravimetria

A análise termogravimétrica se deu em uma termobalança TGA/SDTA 851 – Mettler Toledo. Amostras com massas de aproximadamente 30 mg foram colocadas num cadinho de alumina de 900 μL . O gás de arraste escolhido foi o hélio a uma vazão controlada de 25 mL/min. O método de análise consistiu em submeter cada tipo de petróleo a três razões de aquecimento não isotérmicas, da temperatura ambiente até 900°C: 5, 10 e 20°C/min. No final de cada corrida, o fluxo de gás de arraste continuava por mais cinco minutos, enquanto a balança resfriava, para arrastar impurezas existentes no forno. Os dados de DTG foram obtidos pelo próprio software do equipamento e calculados através da razão de perda de massa em relação à variação da temperatura.

Termogravimetria acoplada à Espectrometria de Massas (TG-MS)

Os estudos de decomposição e evolução de gases foram realizados em uma termobalança acoplada a um espectrômetro de massas. As amostras, de aproximadamente 30 mg, foram submetidas a uma razão de aquecimento não isotérmica de 20°C/min a partir da temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de hélio a 15 mL/min. Visando aperfeiçoar o método de análise, foram definidas algumas mudanças na metodologia, a principal delas foi a mudança do tempo de detecção, que era de 0,2 segundos, para 0,5, 1,0 e 2,0 segundos, objetivando eliminar o ruído e gerar um sinal mais visível.

Resultados e Discussão

O estudo consistiu em estabelecer relações e conclusões entre os resultados encontrados na caracterização dos petróleos fornecida pela Petrobrás, tabela 1, com a análise térmica. Para isso, foi escolhida uma curva padrão (20°C/min) de todos os petróleos e, em seguida, plotados os gráficos de TG e DTG que representam o comportamento geral das amostras.

Tabela 1 Caracterização geral dos petróleos

	PETA	PETB	PETC	PETD
DENSIDADE (°API)	11,0	15,4	25,2	32,7
Resíduo de carbono micro (% m/m)	14,0	9,7	5,3	3,2
Fator de caracterização	11,5	11,7	11,8	12,1
Hidrocarbonetos (% m/m)				
saturados	39,50	41,20	48,30	72,10
aromáticos	27,50	26,30	31,00	16,00
resinas	21,90	28,70	18,79	11,10
asfaltenos	11,10	3,84	1,91	0,85
Enxofre (% m/m)	0,510	0,770	0,568	0,226
Enxofre mercaptídico (mg/kg)	360	194	14	10
Nº de acidez total (mg KOH/g)	3,14	1,60	0,25	0,08
Água e sedimentos (% v/v)	14,0	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Pode-se perceber nas curvas de TG, Figura 1, que elas possuem uma inclinação que praticamente coincide com a ordem do °API, sendo que o petróleo mais leve (maior °API) apresenta perdas de massa maiores do que os petróleos mais pesados num primeiro momento da degradação, em uma região chamada de região de destilação que vai da temperatura ambiente até em torno de 388°C. A segunda região, denominada de região de craqueamento e *visbreaking*, (Kök, 1993; Kök & Karacan, 1998), ocorre entre 388 e 527°C. Após 527°C as perdas de massa permanecem em valores muito baixos até 900°C, onde termina a pirólise e os resíduos formados foram medidos, como mostra a Figura 2.

Na primeira região, a perda de massa é principalmente atribuída à destilação, onde os hidrocarbonetos leves e médios se vaporizam devido ao aquecimento. Foi observado que uma relação aproximada pode ser feita entre a quantidade de perda de massa inicial e a proporção de hidrocarbonetos saturados no petróleo.

Nas reações de pirólise, conforme a temperatura vai aumentando, começam a ocorrer reações químicas como craqueamento e *visbreaking*. Nesta região se inicia a recuperação de asfaltenos e a formação de coque quando essa recuperação chega a um valor máximo. Nessa região de craqueamento, as ligações C-C, C-H e C-heteroátomo são quebradas, produzindo radicais livres e reativos. Esses radicais podem não só continuar seu próprio craqueamento, como também contribuir na separação de materiais de carbono com baixa relação H/C (Kök, 1993). Foi observado que a

quantidade de material consumido nessa região está diretamente relacionada com a quantidade de resinas mensuradas na caracterização, porém não foi possível realizar uma boa relação entre o material consumido e a quantidade de asfaltenos.

Ao final da pirólise, a quantidade de resíduo de carbono obtida foi comparada com as informações da caracterização e se observou uma relativa concordância, levando em consideração que os valores são muito próximos. Foi possível também obter uma boa relação entre a quantidade de asfaltenos e o coque formado. Além disso, a massa da amostra a 600°C foi comparada com o resíduo de carbono micro, sendo observada uma relação muito próxima (Gonçalves, 2008), como mostra a Tabela 2.

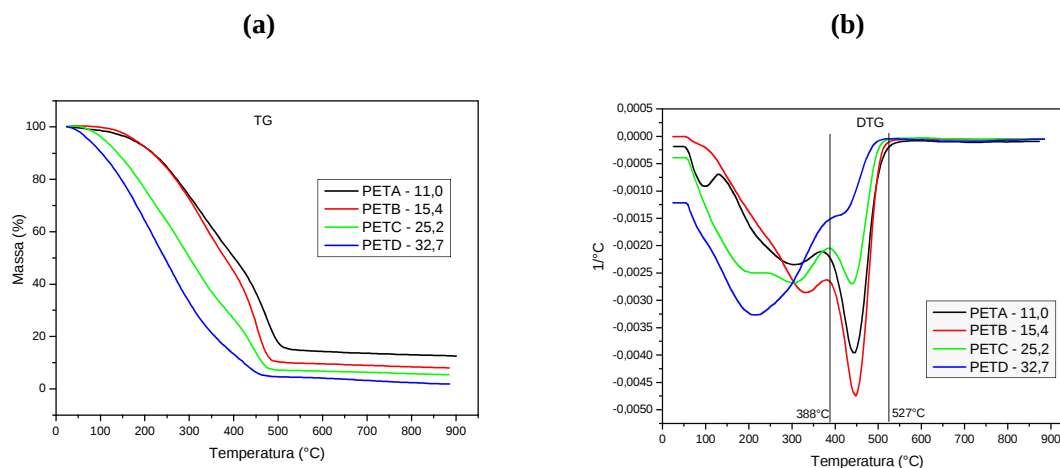


Figura 1. (a) TG e (b) DTG das amostras de petróleo

Com análise de cada petróleo através do estudo comparativo dos resultados de TG/DTG nas três razões de aquecimento: 5, 10 e 20°C/min, foi possível não só delimitar os dois eventos de perda de massa, as regiões de destilação e de craqueamento, como também agrupar esses dados de cada razão de aquecimento em tabelas.

Tabela 2. Relação entre a massa a 600°C e o resíduo de carbono micro

Amostra	Massa a 600°C	Resíduo de carbono
PETA	14,20	14,0
PETB	9,5	9,7
PETC	6,7	5,3
PETD	4,0	3,2

Concluindo que apesar desses eventos ocorrerem em faixas de temperaturas diferentes, os valores de perda de massa do primeiro evento tendem a se manter próximos, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Valores médios de perda de massa por região das quatro amostras.

Amostra	1ª Região 30 - 388°C	2ª Região 388 – 527°C	527 - 900°C	Resíduo 900°C
PETA	45,0	35,0	2,5	11,6
PETB	52,1	37,5	2,5	7,9
PETC	71,0	22,0	1,7	5,3
PETD	88,0	8,0	2,2	1,8

O PETA é o petróleo mais denso, ou seja, de menor °API (11,0), considerado um óleo pesado. Seus altos valores de resíduo de carbono micro (14% m/m), de resinas (21,9%) e asfaltenos (11,1%) apontam um alto potencial na formação de coque, já que sua massa a 600°C é de 14%. Seu fator de caracterização (KUOP) de 11,5 e seu número de acidez total de 3,14 mg KOH/g indicam uma natureza naftênica do petróleo e uma alta acidez naftênica. Como possui uma grande quantidade de água e sedimentos 14%, muito maior do que os outros petróleos, o PETA apresentou uma primeira perda de massa entre 30 e 120°C, evento que não foi observado em nenhum outro óleo. Ocorreu uma perda de massa média de 51% na primeira região de destilação, sendo observado que desses 51%, 6% em média foram perdidos até 130°C, o que indica a perda de água nesse intervalo. Já no evento de craqueamento, a perda média foi de 35%.

O PETB possui grau API de 15,4, o que o caracteriza também como um petróleo pesado. Por possuir um alto número de resíduo de carbono micro (9,7% m/m), de resinas principalmente (28,7%), e de asfaltenos (3,84%), pode-se perceber uma tendência à formação de coque em sua massa a 600°C de 9,7%. Os valores de fator de caracterização de 11,7 e de acidez total, 1,6 mg KOH/g, indicam uma natureza naftênica do petróleo e também uma acidez, porém não tão acentuada quanto o PETA. Essa natureza naftênica pesada dos petróleos PETA e PETB revelam propriedades como a de resistência à oxidação, e de produzir derivados como gasolina, diesel e lubrificantes com média qualidade. Nos gráficos de TG e DTG foram observadas perdas um pouco maiores nas duas regiões se comparadas às do PETA. De 52% durante a destilação, possivelmente causada pela maior quantidade de hidrocarbonetos saturados; e de 37,5% na segunda, indicando que as resinas têm influência no craqueamento, já que o PETB possui 28,7% desse tipo de hidrocarboneto, enquanto que o PETA possui 21,9% e perdeu 35%.

O PETC, segundo o *American Petroleum Institute*, é um petróleo do tipo médio, já que seu grau API é de 25,2. Seu fator de caracterização revela que sua natureza não é nem naftênica, nem parafínica, além disso, apresenta uma baixa acidez naftênica. Por possuir aromáticos em grandes quantidades, o PETC se destaca por produzir gasolina de ótima qualidade. Os gráficos de TG e DTG, e sua considerável composição de hidrocarbonetos saturados mostram uma destilação com maior intensidade se comparada aos dois primeiros petróleos, já que o PETC perde em média 71% de massa nessa região, enquanto que perde apenas cerca de 20% na fase de craqueamento. Além disso, sua massa a 600°C de 6,7% indica uma fraca tendência à formação de coque, representada também pelo baixo valor de asfaltenos, 1,91%.

O PETD é o menos denso de todos, com °API de 32,7, e é classificado como petróleo leve. Seu fator de caracterização de 12,1 indica um material predominantemente parafínico, o que é ratificado pela sua composição de hidrocarbonetos saturados, 72%. Os parafínicos tendem a produzir QAV e diesel de boa qualidade. É um óleo com poucos contaminantes e uma acidez naftênica desprezível, 0,08 mg KOH/g. Assim, era de se esperar que o PETD fosse quase todo consumido

durante a destilação, em torno de 88% de sua massa. Ainda é observado um discreto evento de craqueamento, volatilizando cerca de 8% da massa; e um resíduo de 4% a 600°C comparável ao resíduo de carbono micro.

A Figura 2 mostra a evolução do sinal m/z 34 do PETB em diferentes tempos de detecção. Foi observado que o tempo de detecção de 2,0 segundos foi o que apresentou a melhor relação entre o resultado e tempo gasto para se terminar um ciclo. Assim, ele foi utilizado como parâmetro para a análise das demais amostras de petróleo. Com a metodologia que apresentou os melhores resultados (tempo de detecção de 2,0 segundos), as quatro amostras foram analisadas pelo método MID (*Multiple Ion Detection*), que é empregado para massas conhecidas. No caso do H₂S foi selecionado o sinal massa/carga 34. Em todas as curvas foi observado que o H₂S aparece em maior concentração relativa da temperatura ambiente até 200°C, apresentando uma tendência de declínio com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 3. Além disso, não foi observada uma relação direta da área de cada curva de evolução com o percentual de enxofre, obtido por FRX.

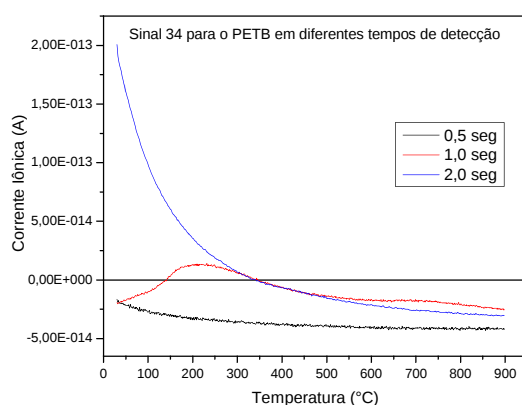


Figura 2. Comparativo de três tempos de detecção para o PETB.

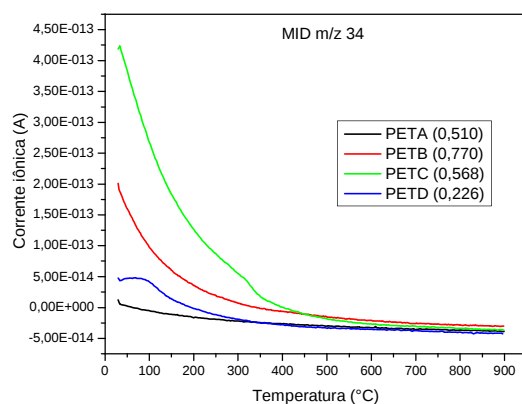


Figura 3. Evolução do sinal m/z 34 das amostras de petróleo.

Conclusões

Na análise por TG e DTG, as curvas de degradação térmica apresentaram inclinações diretamente proporcionais ao °API e foram observadas as duas regiões de perda de massa descritas na literatura, a região de destilação e a de craqueamento. A porcentagem dos tipos de hidrocarbonetos em cada amostra pode ser relacionada com essas regiões de perda de massa. A evolução H₂S indica que o composto aparece em maior quantidade da temperatura ambiente até 200°C, apresentando uma tendência de declínio com o aumento da temperatura. Além disso, não foi observada uma relação direta da área de cada curva de evolução com o percentual de enxofre, obtido por FRX. Desta forma, a técnica de análise por TG-MS se mostrou uma ferramenta potencial na caracterização de petróleo, podendo ser utilizada ora como um método complementar, ora como substituta de metodologias utilizadas, necessitando, como qualquer técnica analítica, de padrões adequados. Já que possui uma grande precisão, rápido tempo de análise, necessita de pouca quantidade de amostra, não sofre interferências nem interrupções, um alto limite de detecção, entre outras características.

Agradecimentos

A Petrobrás; Ao Laboratório de Catálise e Petroquímica – UFRN; Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo; Edjane F. B. Silva agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

SZKLO, A. S. *Fundamentos do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

RODRIGUEZ, M. R. *Caracterização dos fluidos H₂S e água em reservatórios carbonáticos*. 1993. 182f. Dissertação (Mestrado em Geoengenharia de Reservatório) – Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geoengenharia de Reservatório, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ORR, W. L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation – Study of Big Horn Paleozoic Oils. *AAPG Bull.*, v. 58, n. 11, p. 2295-2318, 1974.

XIE, W.; PAN, W. P. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 65, p. 669-685, 2001.

KOK, M. V. Use of thermal equipment to evaluate crude oils. *Thermochimica Acta*, v. 214, p. 315-324, 1993.

KOK, M. V.; KARACAN, O. Pyrolysis analysis and kinetics of crude oil. *Journal of Thermal Analysis*, v. 52, p. 781-8, 1998.

GONÇALVES, M. L. A. *et al.* Pyrolysis of petroleum fractions: kinetic investigation by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 341-346, 2008.