



ESTUDO TÉRMICO E CARACTERIZAÇÃO DE CARGAS DE FUNDO DAS TORRES DE DESTILAÇÃO A VÁCUO E ATMOSFÉRICA

Regineide de Oliveira¹, Camila Gisele Damasceno Peixoto², Amanda D. Gondim³, Antonio S. de Araujo⁴, Valter José Fernandes Júnior⁵

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Ciência e Engenharia de Petróleo-
reginha_lima@yahoo.com.br

^{2,3,4,5} Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química e Química do Petróleo

RESUMO

Este trabalho trata de um estudo de caracterização de resíduos de petróleo, os quais são comumente denominados como cargas de alimentação, que por sua vez são gerados dentro do processo de refino. O resíduo atmosférico (RAT) é uma carga proveniente da torre de destilação atmosférica e o resíduo de vácuo (RV) é uma carga oriunda da torre de destilação à vácuo. Os resíduos foram caracterizados pela análise elementar, SARA e estudo termogravimétrico. Através das análises realizadas foi possível constatar que estes resíduos ainda apresentam grande potencial econômico, podendo assim recuperar frações desejáveis para a indústria de petróleo.

Palavras-chave: resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, caracterização e termogravimetria.

1. INTRODUÇÃO

O refino do petróleo consiste em uma série de beneficiamentos pelos quais passa o óleo bruto para a obtenção de derivados de grande interesse comercial, englobando etapas físicas e químicas de separação que originam diversas frações de destilação. Estas são então processadas através de outra série de etapas de separação e conversão para fornecer os derivados finais. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos com maior valor agregado [SZKLO; ULLER, 2008].

Os resíduos da indústria de petróleo podem ser provenientes de exploração, ou podem ser gerados a partir do processamento do óleo cru durante as etapas do refino. Na torre de destilação atmosférica é formado um produto de fundo (RAT), o qual segue como uma

carga de alimentação para a torre de destilação a vácuo. Sendo este submetido à zona de vácuo, ocorre um aproveitamento de boa parte deste subproduto. A carga de fundo gerada na torre de destilação a vácuo é denominado como resíduo de vácuo (RV) [LIMA, 2011].

De acordo com Szklo e Uller [2008], esses resíduos, além de apresentarem peso molecular elevado, também contém compostos aromáticos polinucleares (PNA) e contaminantes inorgânicos.

Segundo Meng et al. [2009], os resíduos de maneira geral são de difícil conversão devido o requerimento elevado de energia durante o processamento e refinamento, porém ainda se encontram nestes tipos de resíduo frações de hidrocarbonetos com grandes valores comerciais. Os principais constituintes dos resíduos são asfaltenos, aromáticos, resinas e saturados.



Surge assim, a necessidade de estudos e caracterizações destes resíduos para torná-los viáveis quando submetidos aos processos de conversões.

A determinação dos teores de CHNS ocorre pela combustão da substância orgânica na presença de ar (que entra no reator no momento da injeção da amostra no mesmo). O reator contendo óxido de cobre finaliza a combustão do material. O teor de oxigênio é calculado segundo a equação 1.

$$\text{Teor de O} = 100 - (C + H + N + S) \quad [1]$$

A cromatografia em camada fina (TLC-FID) é um caso particular da cromatografia líquida, que é uma técnica de separação de substâncias em função da afinidade diferenciada por uma fase sólida estacionária e uma fase líquida móvel. A cromatografia em camada fina, quando aplicada a petróleo, é uma ferramenta que tem como objetivo a determinação semiquantitativa das proporções de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

A análise térmica é uma técnica que tem sido utilizada para o estudo e caracterização dos petróleos, seus derivados e resíduos. Essa técnica é normalmente empregada para avaliar o craqueamento, como também a combustão.

Como foi estudado por Gonçalves et. al. [2010], a termogravimetria (TG) auxilia o estudo do efeito da composição do petróleo e a cinética de degradação, sendo os resultados correlacionados com as propriedades físico-químicas.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar os resíduos RAT e RV por análise elementar e SARA. Além de realizar o estudo térmico com objetivo de verificar suas pontencialidades.

2. METODOLOGIA

2.1. Análise elementar

A análise elementar foi realizada para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio nas amostras dos resíduos. Para a realização desta análise foi pesado cerca de 3 mg em uma capsula de estanho de cada amostra de resíduo e em seguida foi colocada no amostrador automático do equipamento, conforme é mostrado na Figura 1.

O equipamento utilizado foi um analisador modelo EACHNS-O 1110 series, da marca Thermo Quest CE Instruments, com as seguintes condições de operação:

- Gás de arraste: He – 130 ml/min;
- Gás de queima: O₂ – 300 ml/min;
- Temperatura do reator: 1000 °C;
- Tempo de corrida: 420 segundos;
- Ar sintético

2.2. Análise SARA

Através desta análise foram determinados os compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Foi pesado 0,1 g da amostra e diluído em 10 ml de diclorometano. Logo em seguida, com auxílio de uma seringa, as amostras diluídas foram filtradas (Figura 2) em filtros miliporosos (0,45µm). O *spot* de cada amostra filtrada foi realizado com uma quantidade de 1 µL e a origem foi definida pela linha branca do suporte de acrílico (Figura 3). Depois de *spotado*, foi lavada a seringa 6 vezes antes de utilizar outra amostra.





Figura 2 - Processo de filtração com filtros miliporosos



Figura 3 - Suporte metálico para spotação das amostras.

Em diferentes cubas (Figura 4) foram colocados 60 mL de cada um dos solventes nas cubas de eluição (cuba 1 - hexano; cuba 2 - tolueno). Foram colocados também 60 mL do solvente da terceira cuba, sendo uma mistura de solventes com diferentes proporções (diclorometano e metanol - 57:3). O suporte metálico com os rods foi colocado dentro da cuba 1 (Hexano) e deixou-se eluir por 40 minutos. Após este tempo, o suporte metálico com os rods é retirado da cuba e colocado em um forno a uma temperatura de 175°C durante 2 minutos.

O suporte metálico com os rods foi colocado na cuba 2 (Tolueno) e deixou-se eluir até 60 cm (escala de medida no suporte metálico). Em seguida foi levado ao forno por 2 minutos. Por último, o suporte metálico com rods foi colocado na cuba 3, deixou-se eluir até 25 cm, levou-se para o forno e em seguida para o latroscan da Marca Mitsubishi Kagaku Iatron modelo MK-6s.

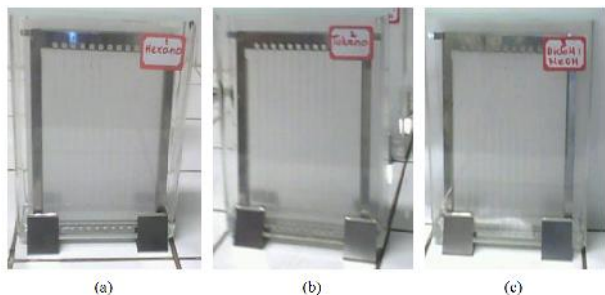


Figura 4: (a) Cubas de Hexano, (b) Tolueno, (c) Diclorometano com Metanol.

2.3. Análise Termogravimetria TG/DTG

A análise de TG e DTA foi utilizada com intuito de avaliar a degradação térmica dos resíduos atmosféricos e de vácuo. O equipamento utilizado foi uma termobalança TGA/SDTA 851 - Mettler Toledo. A faixa de temperatura foi de 35 a 900 °C, a uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio a 50 mlmin⁻¹. As análises foram feitas utilizando cadinhos de alumina abertos com uma quantidade de amostra de aproximadamente 32 mg.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise elementar

Através da análise elementar foi observado que não houve modificações significativas em termos das % de carbonos para os resíduos estudados. Os RV's estudados apresentaram menor percentual de hidrogênio e maior porcentagem de nitrogênio e oxigênio quando comparados com os RAT'S analisados, conforme mostrado na Tabela 1 e Figura 5. Os resíduos atmosféricos apresentaram uma maior quantidade percentual de hidrogênio acarretando em uma maior relação H/C.

Tabela 1: Análise elementar dos resíduos

Amostra	% C	% H	% N	% S	% O
RAT-2	86,0	12,5	0,26	0,42	1,1
RAT-4	87,0	10,6	0,30	0,52	1,5
RV-A	85,5	9,6	0,97	<L _D	3,9
RV-D	87,0	9,4	1,0	<L _D	2,6

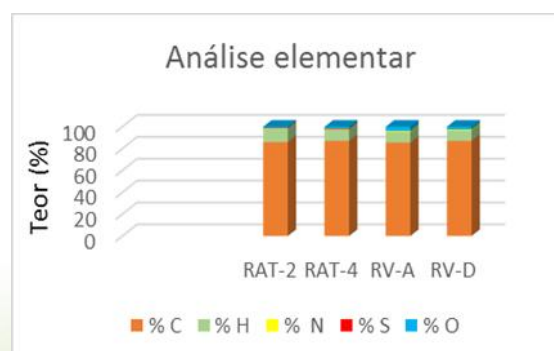




Figura 5: Análise elementar dos resíduos estudados

3.2 Análise SARA

Os resíduos de petróleo são constituídos de frações consideravelmente pesadas, resultando em uma composição química complexa.

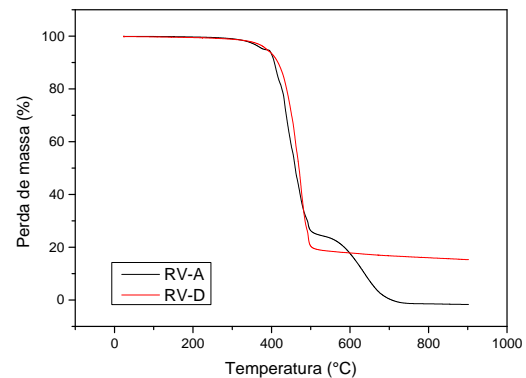
Esta afirmação ficou evidenciada através dos resultados mostrados na Tabela 2, observando-se um alto teor de aromáticos e resinas. Como o RV é uma fração de um processo no qual já foram retiradas frações mais leves, quando comparado com o RAT, já esperava-se este conter uma elevada quantidade de compostos asfálticos, os quais apresentam alto peso molecular em sua composição.

Tabela 2: Análise SARA dos resíduos RV-A e RV-4

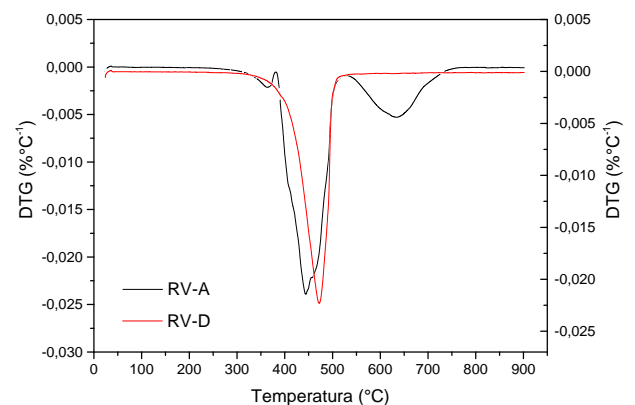
	Frações	Tr	H	Ap	A (%)
RV-A	Saturados	0,046	2,5	4,8	7,7
	Aromáticos	0,240	6,4	14,4	22,9
	Resinas	0,406	24,0	20,7	32,8
	Asfaltenos	0,458	11,5	23,1	36,6
RAT-4	Saturados	0,010	0,98	1,5	6,4
	Aromáticos	0,250	3,8	7,8	33,9
	Resinas	0,381	17,2	9,6	41,9
	Asfaltenos	0,461	4,8	4,1	17,8

3.3 Análise de TG/DTG

Através dessa análise foi possível fazer um estudo termogravimétrico. Avaliando as curvas TG/DTG dos resíduos de vácuo e atmosférico, conforme apresentadas na Figura 6 e 7, respectivamente, foi possível determinar: as etapas, a faixa de temperatura em que ocorre a perda de massa, o percentual de perda de massa, o resíduo gerado no final do processo térmico e uma análise de remoção das frações leve, média e pesadas contidas em cada resíduo estudado, segundo apresentado na Tabela 3.

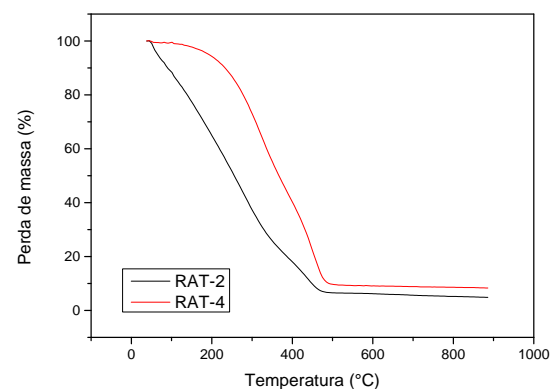


(a)

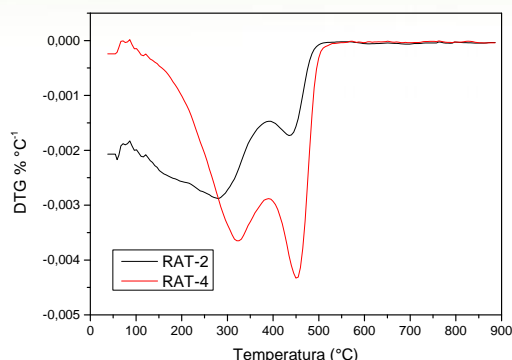


(b)

Figura 6: (a) Análise de TG e (b) de DTG dos resíduos de vácuo



(a)



(b)

Figura 7: (a) Análise de TG e (b) de DTG dos resíduos atmosféricos

Tabela 3: Atribuições TG/DTG dos resíduos

		T (°C)	Tp (°C)	Perda m(%)	Anal. Fração	Rs (%)
RV-A	I	35-382	364	4,96	leve	
	II	382-521	445	70,3	média	
	III	523-749	635	24,7	pesada	
RV-D	I	35-526		81,1	média-pesada	18,9
RAT-2	I	35-385	279	79,8	leve	6,5
	II	385-525	436	13,7	média-pesada	
RAT-4	I	35-388	324	56,9	leve	9,3
	II	388-535	453	33,8	média-pesada	

4. CONCLUSÕES

Por meio deste estudo foi possível constatar a grande importância das caracterizações SARA e teor elementar das amostras em estudo, bem como estimar o grande potencial energético dos resíduos de vácuo e atmosférico gerados no processo de refino. Através da análise termogravimétrica foi possível averiguar os eventos de perda de massa, os quais mostram a remoção das frações leves, médias e pesadas. Estas frações são referentes a composição química dos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos contidos em cada amostra. O

alto teor de carbono, seguido da presença de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio. Mostra os constituintes elementares de um óleo fóssil com potencial energético. Portanto, os resultados apresentados neste trabalho comprovam que tanto o resíduo atmosférico quanto o resíduo de vácuo apresentam constituintes de interesse comercial.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise e Petroquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e a UFPE.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GONÇALVES, M. L. A.; MOTA, D.A.P.; TEXEIRA, A.M.R.F.; TEXEIRA M.A.G. **Pyrolysis of petroleum fractions: kinetic investigation by thermogravimetry.** *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v.91,2, p.341-346, 2010.

LIMA, R.O. **Pirólise Térmica e Catalítica de Resíduos de Vácuo Gerados no Refino de Petróleo.** 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal-RN.

MENG, X.; XU, C.; GAO, J.; Li, L.; Liu, Z. **Catalytic and thermal pyrolysis of atmospheric residue.** *Energy & Fuels*, v.23, p.65–69, 2009.

SZKLO, A.; ULLER, V.C. **Fundamentos do Refino de petróleo,** Rio de Janeiro: Interciência,2008.