

Decomposição de coque, resíduo de vácuo e atmosférico e petróleo extrapesado por piroidrólise para a determinação de cloro

Fabiane G. Antes(PG)¹, Luiz Frederico Rodrigues(PG)¹, Érico M.M. Flores(PQ)¹, José Neri G. Paniz(PQ)¹, Maria de Fátima P. dos Santos(PQ)², Regina C. L. Guimarães(PQ)², Valderi L. Dressler(PQ)^{1*}

*valdres@quimica.ufsm.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900, Santa Maria, RS.

² Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES-PETROBRAS.

Palavras Chave: piroidrólise, cloro, coque, petróleo extrapesado, resíduo de vácuo, resíduo atmosférico.

Introdução

Os sais de Cl presentes no petróleo causam sérios problemas nas unidades de refino, pois podem formar depósitos salinos nos sistemas de pré-aquecimento do petróleo, nos tubos dos fornos e nas unidades de produção de coque. Isto prejudica a transferência de calor e, além disso, durante a vaporização do petróleo, os cloretos são hidrolizados e o HCl formado causa corrosão nas torres de destilação. Portanto, o sal deve ser removido do petróleo para concentrações inferiores a 30 mg l⁻¹. Sendo assim, baixas concentrações de Cl precisam ser determinadas. No entanto, para petróleos pesados e extrapesados, o método oficial utilizado (ASTM D 6470) é de difícil aplicação e não é adequado para a determinação de Cl em resíduo atmosférico (RAT) e de vácuo (RV) e no coque. Neste trabalho foi desenvolvido um método para a determinação de Cl em coque, RV, RAT e no petróleo extrapesado. Para tal, foi avaliada a piroidrólise, cujo processo consiste da pirólise da amostra, na presença de vapor d'água. O Cl, liberado da amostra e hidrolizado a HCl, é coletado em uma solução alcalina. A determinação do Cl foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com cela dinâmica de reação (DRC).

Resultados e Discussão

O sistema de piroidrólise utilizado consiste de uma bomba para geração do ar carreador, fluxômetro para o ajuste da vazão de ar, sistema para a geração do vapor d'água, suporte para a amostra, reator de quartzo, condensador dos vapores gerados na reação e frasco coletor dos vapores liberados da amostra. Os principais parâmetros que influenciam na piroidrólise, tais como a temperatura, tempo de aquecimento, massa de amostra, uso de um auxiliar de oxidação [HNO₃ e Mg(NO₃)₂] e solução absorvedora, foram estudados. Um tempo de 10 min, a cerca de 1000 °C, foi necessário para a decomposição de até 200 mg de petróleo extrapesado, RV e RAT e 250 mg de coque. Para auxiliar na decomposição do petróleo e dos resíduos

(RV e RAT) foi necessário adicionar 200 µl de HNO₃ concentrado a amostra. O mesmo efeito foi observado quando da presença de Mg(NO₃)₂. Soluções de NH₄OH a 50 (para a piroidrólise de coque) e 750 mmol l⁻¹ (para a piroidrólise dos demais materiais) foram empregadas como soluções absorvedoras. O limite de quantificação obtido para o Cl foi de 1,5 µg g⁻¹, para 200 mg de amostra e diluição final para 20 ml. Material de referência certificado e comparação com outros métodos foram usados para avaliar a exatidão do método proposto. Concordância em torno de 100% foi obtida. Os resultados da análise de amostras estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos para Cl por piroidrólise e determinação por DRC-ICP-MS

Amostra	Cl, µg g ⁻¹
Coque	21,1 ± 1,6
RV	206 ± 19
Petróleo	70,3 ± 8,2
RAT	< 1,5

Conclusões

Conforme demonstrado neste trabalho, o sistema de piroidrólise desenvolvido foi adequado para a decomposição de coque, petróleo extrapesado, RAT e RV. Com o método proposto é possível determinar concentrações de Cl nestes materiais em concentrações inferiores às exigidas para processamento do petróleo e suas frações. Além de ser adequado para monitorar a concentração de Cl nas refinarias, é um método fácil de ser implementado, de baixo custo, robusto e rápido se comparado a outros métodos sugeridos para o preparo destas amostras para a determinação de Cl.

Agradecimentos

PETROBRAS/CENPES, CNPq.