Cinética de formação de coque durante o craqueamento térmico de um resíduo pesado de petróleo

Joyce R.C.Barreto (IC)^{1*}, Maria Luisa A. Gonçalves (PQ)² e Ana Maria R.F. Teixeira (PQ)³

*joyce.rcb@gmail.com

¹ Departamento de Química Analítica, IQ, UFF- Bolsista PIBIC

² LAPAT, Departamento de Química Analítica- Pesquisador

³ Departamento de Química Analítica – Dr. Prof. Adjunto, Instituto de Química, Univ. Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista sn, CEP 24020-070, Niterói, RJ

Palavras Chave: resíduo pesado de petróleo, SARA, termogravimetria, cinética

Introdução

O petróleo após ser extraído é transportado para uma refinaria, onde é submetido a uma destilação sob pressão atmosférica seguida de uma destilação a vácuo com o objetivo de produzir derivados com maior valor agregado como gasolina, óleo diesel, lubrificantes, etc... O resíduo das destilações é enviado para a unidade de craqueamento catalítico (FCC) ou para a unidade de coqueamento retardado que objetivam maior retirada dos combustíveis. Um grande problema das unidades de FCC é a deposição de material carbonáceo (coque) sobre o catalisador, provocando desativação reversível do mesmo. Conhecer o comportamento de cada componente do resíduo utilizado nas unidades de FCC agrega informações ao processo.

Este trabalho tem a proposta de separar os constituintes de um resíduo pesado de petróleo (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) por cromatografia de coluna e avaliar a cinética de formação de coque de cada um separadamente e em misturas 1:1 dos mesmos. O objetivo principal é o de conhecer a contribuição de cada componente na cinética na formação de coque.

Resultados e Discussão

Os componentes do resíduo pesado de petróleo (RAT-12) foram isolados usando-se metodologia SARA padrão² com algumas modificações. Por ser um resíduo pesado de petróleo este foi eluído com solventes, em gradientes de polaridade, a quente em uma coluna recheada com sílica e alumina. Cada componente, eluído da coluna, foi analisado por espectrofotometria na região do infravermelho para caracterização da fração separada. Cada componente em separado e misturas foram avaliados por termogravimetria sendo a cinética de formação de coque obtida pelo método relatado por Kissinger¹ através da T_{max} obtidas nas curvas de termogravimetria derivada (DTG)³.

As condições analíticas usadas na termogravimetria foram: 10mg de amostra, cadinhos de alumina com

capacidade de 300 μ L, em atmosfera de nitrogênio até 700°C e de 700 a 1000°C em ar, nas taxas de aquecimento de 10°C, 15°C e 20°C.

Observou-se que os componentes saturados e aromáticos apresentavam curvas DTG com ponto de inflexão nítido entre 400 e 420°C e com energias de ativação menores que 150KJ no primeiro seguimento e 200KJ no segundo segmento. Enquanto que as resinas e os asfaltenos apresentam apenas um seguimento de perda de massa acima de 300°C e energia de ativação acima de 200KJ. O RAT que contém os quatro constituintes juntos apresenta dois segmentos de perda de massa, entretanto com energias de ativação para conversão a temperaturas acima de 320°C menores do que as observadas para as resinas e asfaltenos separadamente. A mistura 1:1 de saturados+aromáticos segue a tendência dos saturados e dos aromáticos puros. Entretanto as misturas saturados+resinas, saturados+asfaltenos, aromáticos+resinas, aromáticos+asfaltenos e resinas+asfaltenos, seguem a tendência das resinas e asfaltenos com energias de ativação maiores que 200KJ.

Conclusões

Observou-se que tanto os aromáticos quanto as resinas e asfaltenos, aumentam o resíduo carbonáceo quando misturados aos saturados. Na mistura de saturados com aromáticos observa-se uma diminuição na velocidade de craqueamento. O aumento na velocidade de craqueamento é maior quando se misturam aos saturados, as resinas e asfaltenos.

Agradecimentos

Petrobrás por ceder a amostra estudada e ao CNPq/PIBIC pelo financiamento da bolsa de Iniciação Científica.

¹ Kissinger, F. *Anal Chem.* **1957**, 29 (11), 1702-1706.

² Karacan, O.; Kok. M.V. *Energy and Fuel.* **1997**, 11,385.

³ Dweck, J., J. *Therm. Anal. and Cal.*, **2001**, 64, 1163-1169.