

MODELAGEM E CARBONIZAÇÃO DE PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE DESTILAÇÃO DO PETRÓLEO NO LABORATÓRIO

Krishnaswamy Rajagopal¹, Renato de Carvalho Rodrigues¹, Arthur Romualdo J. M. Mattos Jr.¹ e Marcos de F. Sugaya²

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química, LATCA – Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada, Cidade Universitária,
Centro de Tecnologia, Bloco I, Sala 122, Caixa Postal 68542, Rio de Janeiro – RJ, CEP 21949-900
Tel: +55 21 25627424 – Fax: +55 21 25627424 – e-mail: raja@eq.ufrj.br

²Petrobras, Ilha do Fundão, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

Key Words: Petroleum Residues, Pyrolysis, Modeling, Solid-State NMR

Introdução

A importância da pirólise de resíduos de petróleo reside no fato de que melhorar o desempenho econômico dos processos de refino do petróleo em especial na transformação de resíduos de destilação do petróleo. Os processos de coqueamento retardado estão se tornando cada vez mais utilizados no refino de produtos pesados em produtos mais leves e de maior valor agregado. Para projetar, operar, controlar e otimizar estes processos é necessário o desenvolvimento de modelos cinéticos mecanísticos que permitam entender, explicar e representar as reações de pirólise de resíduos de destilação [1]. Portanto uma maior compreensão sobre a composição e sobre o mecanismo da reação de pirólise destas frações de petróleo nos permitiria desenvolver técnicas mais eficazes e mais atraentes (do ponto de vista econômico) dos processos de refino de petróleo.

O presente trabalho tem como objetivo identificar se o modelo SCM (Modelo do núcleo não reagido, "Shrinking Core Model") de reações heterogêneas de sólido, se adequa aos dados de pirólise isotérmica levantados na escala de laboratório, obtidos através da técnica de CP RMN-MAS das amostras sólidas (alifáticas e aromáticas) [2].

Modelo e Metodologia

O Modelo SCM modelo sem reação no núcleo, supõe-se que a reação ocorra em primeiro lugar na superfície externa da partícula, com a zona de reação movendo-se na direção do sólido deixando material completamente convertido e sólido inerte (cinza). Este modelo é mais utilizado em função do seu tratamento matemático simples e nas boas previsões que faz dos casos mais comuns. [Levenspiel 3]

Na pirólise dos resíduos, os radicais livres **A•** formam-se na fase gasosa e reagem com o resíduo na interface formando destilados gasosos e coque. As etapas que ocorrem durante a reação são:

Etapa 1- Difusão dos radicais livres **A•**, através da camada circundante da partícula para a superfície do semi-sólido.

Etapa 2- Penetração e difusão de **A•** através das camadas de coque para a superfície de núcleo que não reagiu.

Etapa 3-Reação de **A•** com o sólido nessa superfície de reação.

Etapa 4-Difusão do produto gasoso através de coque de volta para a superfície externa do sólido.

Etapa 5- Difusão do produto gasoso através da camada gasosa de volta para o interior da corrente do fluido.

Para uma reação semelhante a $\mathbf{A}\cdot(\text{g}) + \mathbf{B}(\text{s}) \rightarrow \mathbf{D}(\text{g}) + \mathbf{S}(\text{s})$, nos teremos as seguintes três reações em séries:

(1) Difusão de **A•** através do filme de gás envolvendo a partícula.

$$-1/S_{\text{ex}}(dn_A/dt) = k_g(C_{Ag} - C_{As}) \quad [k_g] = \text{m/s}$$

(2) Difusão de **A•** através da camada de cinza

$$-1/S_{\text{ex}}(dn_A/dt) = D_e dC_A/dt \quad [D_e] = \text{m}^2/\text{s}$$

(3) Reação no caroço não reagido

$$\frac{1}{S_{\text{atcore}}} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) = k_s (C_{Ac})$$

$$k_s = \frac{m}{s}$$

Nomenclatura dos símbolos:

C_{Ag} - Concentração de **A•** no filme gasoso.

C_{As} - Concentração de **A•** na superfície da camada de cinza.

C_{Ac} - Concentração de **A•** na superfície do núcleo não reagido.

k_s - Constante da reação na superfície do sólido.

D_e - Coeficiente efetivo de difusão de A através da camada de cinza.

k_g - Coeficiente do filme de gás para transferência de massa.

Os seguintes parâmetros cinéticos são usados para caracterizar as várias etapas da reação:

Controle pela etapa do filme de difusão

$$\frac{t}{\tau} = x_B \quad \text{onde} \quad \tau = \frac{\rho_B R}{6bk_g C_{Ag}}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

Controle pela etapa de difusão da camada de

$$\text{cinza.} \quad \frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{2/3} + 2(1 - x_B)$$

$$\text{onde} \quad \tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}}$$

Controle pela etapa de Reação:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_B)^{1/3} \quad \text{onde} \quad \tau = \frac{\rho_B R}{6bk_s C_{Ag}}$$

A pirólise do um resíduo de vácuo foi realizado num cadinho isotermicamente para um tempo determinado, num corrente de nitrogênio pré-aquecido a temperatura de reação. As técnicas utilizadas para o acompanhamento da cinética destas reações foram RMN de produto sólido, com rotação de ângulo mágico, e com ou sem polarização cruzada, com duas velocidades de precessão. As frações de conversão foram calculadas, em seguida os valores de t/τ_{obs} , para as etapas de reação, difusão pela camada de cinza, e o levantamento dos gráficos de $t/\tau_{\text{obs}} \times t$, para poder determinar se o modelo é o SCM ou não e qual é a etapa controladora (reação, difusão pela camada de coque, ou difusão pela camada gasosa) Em geral se traça o gráfico das curvas de $t/\tau \times t$ utilizando as equações para a etapa da reação e a etapa da difusão, e fazendo a verificação do perfil das curvas. Em seguida realiza-se uma regressão linear para determinar os valores do τ teórico para as duas etapas comparando com o valor experimental, verificando qual a etapa controladora da reação.

Resultados e Discussão

A técnica de polarização cruzada com rotação de ângulo mágico, mostrou-se eficaz quando se utilizam velocidades de precessão na faixa de

500 μ s, fornecendo resultados satisfatórios, em relação às outras condições de análise (RMN MAS, CP MAS 4000 μ s) podemos verificar pelos valores fornecidos que o sinal de CP RMN MAS 500 μ s, para a amostra alifática, apresenta o sinal mais intenso, para uma dada temperatura de reação, com a intensidade do sinal variando decrescentemente com o tempo de reação, como esperado [4]. Já a amostra aromática apresenta um comportamento oposto, com o seu sinal de RMN sendo o menos intenso e com o sinal variando crescentemente com o tempo de reação. Acredita-se que isso ocorra no primeiro caso devido a degradação das cadeias alifáticas, o que provocaria uma diminuição do sinal de RMN. O aumento da temperatura da reação para as análises feitas para a amostra alifática provoca uma queda proporcional na intensidade do sinal, ocorrendo o oposto com a amostra aromática.

As tabelas 1 e 2 dispõem os dados para duas corridas das amostras de alifáticos e aromáticos. Analisando as curvas de t/τ_{obs} contra t nos podemos verificar que tanto para a amostra aromática quanto para a amostra alifática os melhores resultados obtidos parecem ser os das medidas utilizando CP RMN MAS 500 μ s. A figura 1 abaixo mostra o perfil das curvas utilizando a técnica de RMN MAS, CP MAS 500 μ s e 4000 μ s. Verificando o perfil das curvas, tanto para a reação, como para a difusão pela camada de

cinza sendo a etapa controladora, podemos verificar que o modelo SCM parece ser o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais na faixa de temperatura de 440 – 460°C.

Tabela 1 – A composição aromática do produto pela RMN MAS com e sem polarização cruzada nas temperaturas de 440 – 460°C

Amostra 1		Carbonos Aromáticos %		
		MAS	CP/MAS 500 μ s	CP/MAS 4000 μ s
Carga		48	30,4	46,7
Temperatura(°C)	Tempo (horas)			
440	0	62,6	47,0	59,0
440	0,5	79,7	66,7	81,2
440	1	85,0	67,2	88,7
440	2	85,5	76,5	91,5
440	4	86,0	80,9	87,9
460	0	70,7	63,0	69,0
460	0,5	87,9	80,4	90,4
460	1	87,2	81,3	91,5
460	2	86,3	84,2	91,8
460	4	93,2	88,8	92,2

Tabela 2 – A composição alifática do produto pela RMN MAS com e sem polarização cruzada nas temperaturas de 440 – 460°C

Amostra 1		Carbonos Alifáticos %		
		MAS	CP/MAS 500 μ s	CP/MAS 4000 μ s
Carga		52	69,6	53,3
Temperatura(°C)	Tempo (horas)			
440	0	37,4	53,0	41,0
440	0,5	20,3	33,3	18,8
440	1	15,0	32,8	11,3
440	2	14,5	23,5	8,5
440	4	14,0	19,1	12,1
460	0	29,3	37,0	31,0
460	0,5	12,1	19,6	9,6
460	1	12,8	18,7	8,5
460	2	13,7	15,8	8,2
460	4	6,8	11,2	7,8

Figura 1– Amostra Aromática utilizando equação paramétrica, do Modelo SCM, referente a Etapa de Reação , Temperatura de 440°C.

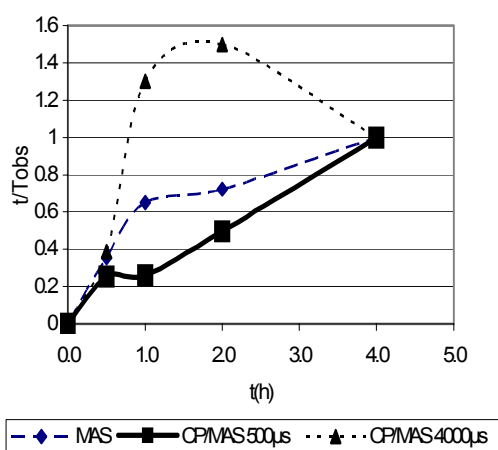


Figura 2– Amostra Alifática utilizando equação paramétrica, do Modelo SCM referente a Etapa da Reação como Etapa Controladora , Temperatura de 460°C.

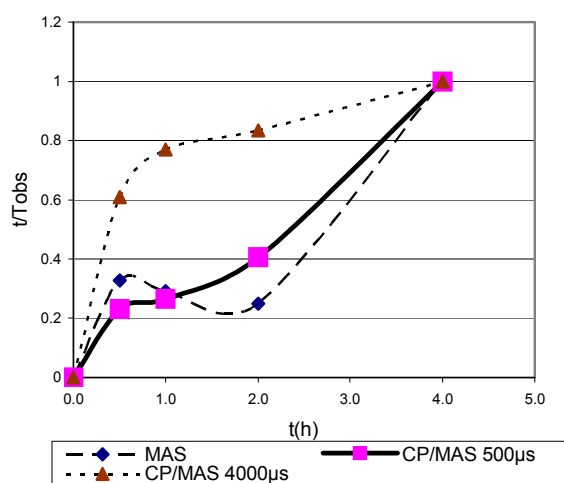
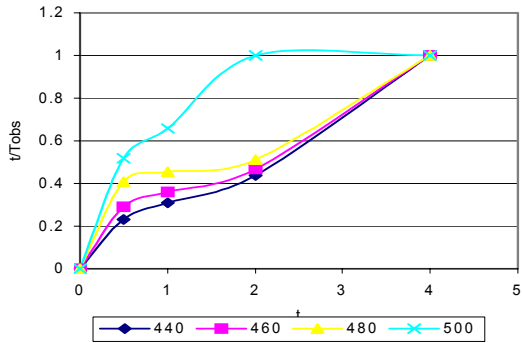


Figura 3 -Perfil das Curvas da Amostra aromática, a várias Temperaturas, utilizando a equação paramétrica da Etapa da Reação como Etapa Controladora, das Medidas RMN CP MAS 500



Uma análise mais detalhada das curvas de t/τ contra t , após a realização das regressões lineares dos pontos experimentais, (valor de R^2 e o cálculo de τ através da equação empírica), parece indicar que o modelo SCM se adequou bem, para as temperaturas na faixa de 440 – 460°C. Entretanto os valores de R^2 e de τ não nos permitem discernir qual das duas etapas (reação ou difusão pela camada de cinza) é a etapa controladora. Por exemplo podemos ver nas figuras 5 e 6 bem como nas tabelas 3 e 4 .

Tabela-3. Valores dos τ_{obs} das amostras Alifáticas para as várias temperaturas, usando as equações da Etapa da reação e da Difusão pela Camada de Cinza.

Reação Tobs	Cinza Tobs	Temperatura (°C)
4,0858	4,1339	440
4,0580	4,0896	460
3,9824	3,9749	480
3,7839	3,4282	500

Tabela-4. Valores dos τ_{obs} das amostras Alifáticas para as várias temperaturas, usando as equações da Etapa da reação e da Difusão pela Camada de Cinza.

Reação Tobs	Cinza Tobs	Temperatura (°C)
4,0858	4,1339	440
4,0424	4,0658	460
3,9824	3,9745	480
3,0491	3,3944	500

Figura 4 - Regressão Linear da amostra Alifática, a Temperatura de 440°C, utilizando a equação da Etapa de Reação como Etapa Controladora, Medida CP MAS 500

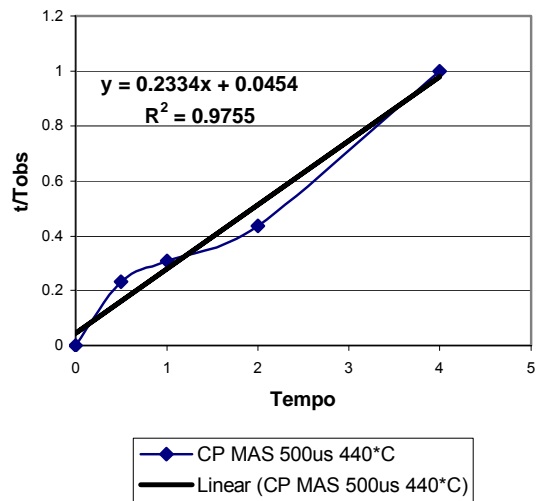
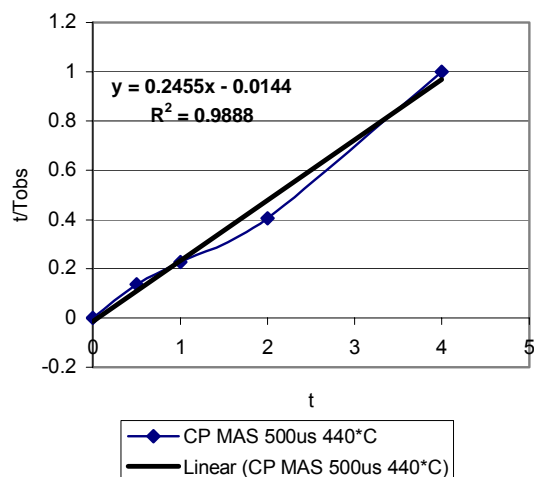


Figura 6 - .Regressão Linear da amostra Alifática, a Temperatura de 440°C, utilizando a equação da Etapa de Difusão pela Camada de Cinza como Etapa Controladora, Medida CP MAS 500



Conclusões

As medidas utilizando CP RMN MAS 500 μ s são adequados para acompanhamento de pirólise. Podemos concluir que o modelo SCM se adequou bem, para amostras alifáticas e aromáticas, nas condições de CP MAS 500 μ s, na faixa de temperatura de 440-460°C. Não foi possível identificar qual é a etapa controladora no modelo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dado pelo CNPq ao Krishnaswamy Rajagopal (Bolsa de Produtividade), ao Renato de Carvalho Rodrigues (Bolsa de Iniciação Científica), pelo convenio CNPq/CTPETRO “Caracterização Físico – Química de Frações Pesadas de Petróleo e Óleos Pesados”, Processo 502156/2003-1 a colaboração da Petrobras, para a realização deste trabalho. Agradecemos S.M.C. Menezes do CENPES/PETROBRAS, F. G. Emmerich e C. M. A.Girelli de UFES pelas medições, e também as sugestões do Dr. Vitor Ruiz Ahón.

Bibliografia

- 1- RAJAGOPAL, K., V. R. AHON AND M. F. SUGAYA, **Modeling Pyrolysis and Carbonization Of Petroleum Distillation Residues In Delayed Coking Operations**, Proceedings of FOCAPO 2003, AIChE/CACHE, Coral Springs, U.S.A.
- 2- MENEZES,S.M.C.,SUGAYA,M.A.,SILVA, N.M., EMMERICH,F.G., GIRELLI,C.M.A., KRISHNA SWAMY RAJAGOPAL, **Following Coke Formation by Carbon –13 Solid-State NMR**, Fuel Chemistry Division Preprints, 48 (1),8-9, (Also Proceedings of 225th ACS National Meeting , Março 2003,, New Orleans, La)
- 3- LEVENSPIEL, O. ‘The Chemical Reactor Omnibook+’, 1ed, OSU Book Stores, Inc Corvallis,1984..
- 4- Stejskal, E. O., High Resolution NMR in the Solid State`, Oxford University Press, 1994