

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Pirólise Catalítica do Resíduo Atmosférico de Petróleo (RAT) utilizando os Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41.

AUTORES:

Késia K. V. Castro*, Ana A. D. Paulino, Edjane F. B. Silva, Marcílio P. Ribeiro, Antonio S. Araújo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Laboratório de Catálise e Petroquímica, CEP 59078-970, Natal, RN (Brasil).

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Pirólise Catalítica do Resíduo Atmosférico de Petróleo (RAT) utilizando os Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41.

Abstract

In present work, mesoporous materials of the M41S family were synthesized and one of the most important members is the MCM-41, which has a hexagonal array of mesopores with pore diameters ranging from 2 to 10 nm and a high surface area, enabling it to become very promising for the use as a catalyst in the refining of oil in the catalytic cracking process, since the mesopores facilitate the access of large hydrocarbon molecules. The addition of aluminum in the structure of MCM-41 increases the acidity of the material, making it more beneficial for application in the petrochemical industry. To check the catalytic activity of these materials, a sample of Atmospheric Residue (RAT) that is derived from atmospheric distillation of oil from the Pole of Guamaré- RN was used. It was found that the Al-MCM-41 was most satisfactory in the promotion of a catalytic effect on the pyrolysis of the RAT, as the cracking of heavy products in the waste occurred at temperatures lower than those observed for the pyrolysis with MCM-41, and thereby also decreasing the energy of activation for the process and increasing the rates of conversion of residue into lighter products.

Introdução

O processo de refino do petróleo é normalmente iniciado em uma unidade de destilação a pressão atmosférica. Os hidrocarbonetos são separados pela diferença dos pontos de ebulição, o resíduo da destilação é chamado Resíduo Atmosférico (RAT), geralmente é um resíduo pesado. Este resíduo final da destilação atmosférica é também submetido ao tratamento térmico para obtenção de frações com um valor comercial [1].

O craqueamento catalítico que é bastante utilizado atualmente substituiu o térmico, pois através dele é possível produzir gasolina com uma octanagem superior, assim como menores quantidades de óleos pesados. A corrente de alimentação deste processo pode ser o resíduo da destilação atmosférica (RAT), de vácuo (RV), gasóleo ou uma combinação destas correntes.

A análise térmica tem sido bastante utilizada para estudar o comportamento do RAT durante os processos de pirólise térmica e catalítica. Segundo [2] esta técnica permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância, uma mistura e/ou um reativo em funções de temperatura ou tempo, enquanto a substância está sujeita a um programa de temperatura controlada. Dentro destas técnicas a termogravimetria avalia a mudança de massa de uma substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Esta variação de peso relaciona-se com as transformações que ocorrem na amostra e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica. [3].

Vários catalisadores já foram utilizados na pirólise do petróleo, porém sem obter o resultado desejado, por isso necessitou-se o desenvolvimento de estudos na busca por catalisadores que melhor se adaptem a esse processo. A descoberta de peneiras moleculares mesoporosas da família do M41S em 1992, com o seu principal representante o MCM-41, tem sido bastante utilizada no processo de pirólise catalítica, principalmente devido à aplicação destes materiais como suporte para vários metais e outros catalisadores.

O MCM-41 apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro variando entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica, altos valores de área específica e volume de poros, além da

acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vêm tornando o MCM-41 um material promissor em catálise e adsorção [4]. A adição de cátions trivalentes como o Al^{3+} , durante a síntese do MCM-41 formando o aluminosilicato mesoporoso designado por Al-MCM-41, tem gerado sítios ácidos capazes de promover reações importantes da indústria petroquímica como, por exemplo, o craqueamento de hidrocarbonetos [5].

Através da termogravimetria pode-se obter também o estudo cinético da reação, que são parâmetros críticos para previsão em relação à conversão do RAT. Vyazovkin e Goryachko (1992) desenvolveram um método cinético integral, no qual múltiplas taxas de aquecimento são usadas para se avaliar por TG reações de decomposição simples e complexas. Nestes casos, a taxa de reação depende de maneira fundamental da conversão (α), temperatura (T) e tempo (t). A análise é baseada no princípio da isoconversão, que para uma conversão constante, a taxa de reação é unicamente função da temperatura (Vyazovkin e Lesnikovich, 1988; Vyazovkin e Wright, 1999). Num experimento típico é necessário se obter no mínimo três taxas de aquecimento diferentes (β) e suas respectivas curvas de conversão são avaliadas das curvas TG.

Este modelo denominado Free Kinetics de Vyazovkin [6] se baseia no fato de que a variação da conversão com a temperatura e a energia de ativação é constante para uma dada conversão.

Metodologia

Foi utilizada 01 amostra de Resíduo Atmosférico, coletado no pólo de Guamaré, Estado do Rio Grande do Norte, cujas características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 Caracterização da amostra

Amostra	Densidade 20°C	°API	Teor de Enxofre (%)
RAT	0,897	26,24	0,521

Síntese e Calcinação dos Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41

Foram utilizados os catalisadores: MCM-41 e Al-MCM-41, sintetizados utilizando os reagentes: silicato de sódio, sílica-gel e água destilada, e no caso do Al-MCM-41 adicionou-se o nitrato de alumínio, com a razão Si/Al= 50. Após agitação dos componentes por 2 horas à 60° C, acrescentou o surfactante C16TMABr, e agitado por mais 1 hora. Estes géis foram colocados em autoclaves e submetidos a tratamento hidrotérmico, durante 5 dias, à 100° C, realizando diariamente o ajuste de pH. Após o 5º dia o material foi lavado para remoção do surfactante e colocado em estufa para secagem. Em seguida para completa remoção dos compostos orgânicos dos poros dos catalisadores, foi realizada a calcinação em uma temperatura de 450°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Após atingir a temperatura de 450°C cada catalisador permaneceu por 1 hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Em seguida, o gás foi trocado para ar sintético, ficando a amostra por mais 1 hora a 450°C com um fluxo de 100 ml min⁻¹. A caracterização destes foi realizada através da difração de raios-x, utilizando o equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, com radiação de CuK α e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 1-10 graus com uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

Degradação térmica e Pirólise Catalítica do RAT através da análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG/DTG) para a degradação térmica do RAT foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo, modelo 851, com razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min,

utilizando atmosfera de hélio, com vazão de 25 mL min^{-1} . Em todas as análises foram utilizados cadinhos de alumina e uma amostra de aproximadamente 20 mg. Para a pirólise catalítica foi utilizada uma amostra de aproximadamente 70 % do RAT juntamente com 30 % do catalisador (Al-MCM-41).

Com a obtenção das curvas termogravimétricas foi realizado o estudo cinético que teve como referência o modelo Free Kinetics de Vyazovkin [6] utilizando um *software*, instalado no computador que é conectado ao equipamento de análise termogravimétrica. Os resultados obtidos para a pirólise catalítica foram comparados com os obtidos através da degradação térmica do RAT.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41

As propriedades estruturais do MCM-41 e do Al-MCM-41 foram caracterizadas por medidas de Difratoograma de raios-X (DRX). As figuras 1 e 2 mostram os resultados destas análises, apresentando os três picos típicos, sendo um mais intenso, atribuído a linha de reflexão do plano (100) e os outros dois com menos intensidade atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200) característicos da estrutura hexagonal mesoporosa como descrito por Beck et al *apud* [4]. A introdução do alumínio na estrutura do MCM-41 provoca uma diminuição na resolução do difratograma de raios-X, indicando uma menor região de ordenamento estrutural em relação a encontrada na estrutura do MCM-4 [5], conforme mostra a Figura 2, onde houve uma diminuição do pico principal, no plano (100), devido a presença do alumínio.

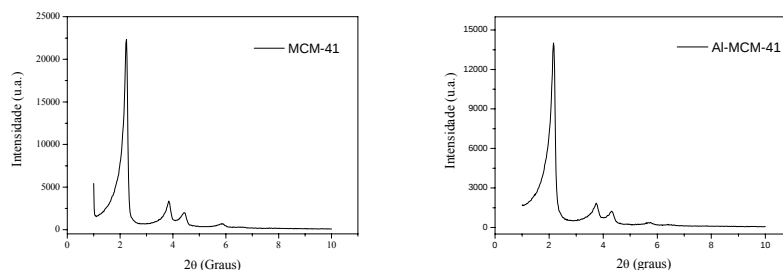


Figura 1 e 2 Difratomogramas de raios-X da amostra de MCM-41 e Al-MCM-41.

Análises termogravimétricas

Através da Análise Termogravimétrica foi possível realizar a pirólise catalítica da mistura (RAT+Catalisador). As Figuras 3, 4 e 4 mostram, respectivamente, as curvas termogravimétricas (TG/DTG) para as razões de aquecimento 5, 10 e 20°C/ min. Os resultados obtidos foram comparados aos dados da degradação térmica do RAT com o objetivo de testar a eficácia dos catalisadores no processo.

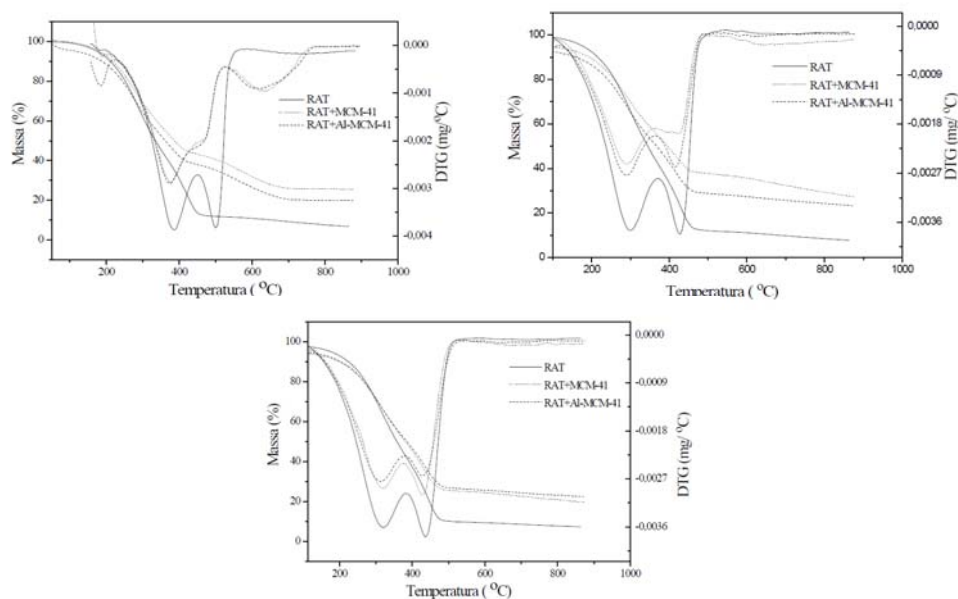


Figura 3, 4 e 5 Curvas TG e DTG para o RAT e RAT com Catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 com razão de 5, 10 e 20°C /min respectivamente.

Na Figura 3 comparou-se o efeito do catalisador na pirólise catalítica do RAT a uma razão de aquecimento de 5°C/min, enfatizando-se as curva de DTG que mostram com mais nitidez que ocorrem dois eventos de perda de massa significativos para o RAT puro: um na faixa de 70 e 360°, e outro entre 360 e 490°C. Para o RAT com o catalisador MCM-41 observou-se que houve uma diminuição das temperaturas das perdas de massa, ficando em torno de 42 e 75°C para a primeira perda, 75 a 447°C para a segunda e ainda ocorreu um terceiro evento na região de 447 a 725°C, que é atribuído a lenta difusão do RAT para fora dos poros do catalisador, devido a razão de aquecimento ser lenta (5°C/min), formando então coque (resíduo carbonáceo), que sofre decomposição a temperaturas bastante elevadas. Para a pirólise com o Al-MCM-41 foram observados novamente os três eventos de perda, onde o primeiro ocorreu na faixa de 30 a 93°C, o segundo entre 93 e 440°C e o terceiro evento na faixa de 440 a 725°C. Evidencia-se então que os catalisadores foram promissores na pirólise catalítica, pois o processo de pirólise iniciou-se a uma temperatura inferior a observada na degradação térmica do RAT tanto no primeiro evento quanto no segundo que é um dos mais importantes, pois é nesta faixa de temperatura em que ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Na Figura 4, as curvas foram obtidas a uma razão de aquecimento de 10° C/min, onde para a degradação térmica do RAT puro, observou-se dois eventos de perda de massa: um na faixa de 77 e 370°C, e outro entre 370 e 515°C. Para o RAT com o MCM-41, foram observados dois eventos de perda de massa, o primeiro em torno de 115 a 370°C e o segundo na região de 370 a 480°C. Para a pirólise com o Al-MCM-41 ocorreram dois eventos, sendo o primeiro na faixa de 115 a 360°C e o segundo entre 360 e 485°C. Nesta razão de aquecimento os catalisadores não foram eficientes no início da reação, mas no segundo evento o Al-MCM- 41 mostrou-se eficiente diminuindo a temperatura de início da pirólise.

As curvas que estão plotadas na Figura 5 mostram os resultados obtidos na razão de aquecimento 20°C/min. Para o RAT puro, houveram duas perdas de massa durante a degradação térmica, a primeira na região que vai de 80 a 382 °C e a segunda entre 382 a 530 °C. Já para a mistura RAT+MCM-41 estas regiões ficaram na faixa de 128 a 380°C e 380 a 526°C e na pirólise com o Al-MCM-41 a primeira faixa foi entre 118 a 370°C e a segunda compreende a faixa que vai de 370 a 532°C. Nesta razão, percebeu- se também que os catalisadores não promoveram efeito catalítico no início das

reações, mas já na segunda região (craqueamento dos produtos pesados), estes foram promissores, uma vez que ocorreram diminuições das temperaturas do início dessas reações, sendo que o MCM-41 esta notação não foi tão significativa, sendo bem mais notável para o Al-MCM-41.

Destas curvas, foi possível extrair dados que evidenciaram a eficiência dos catalisadores, principalmente o Al-MCM-41 devido à força ácida, aos mesoporos e ao sistema unidimensional do Al-MCM-41 no craqueamento de moléculas de hidrocarbonetos de cadeia longa. A Tabela 2 apresenta um resumo dos resultados discutidos sobre a pirólise Catalítica do RAT através da análise termogravimétrica.

Tabela 2 Perdas de massa em função das razões de aquecimento

Amostra	Razão de aquecimento (°C/min)	T (°C)	T max (°C)
RAT	5	70 - 360	289
		360 - 490	421
	10	77 - 370	301
		370 - 515	428
	20	80 - 382	320
		382 - 530	438
RAT+MCM-41	5	42 - 75	60
		75 - 447	278
		447 - 725	569
	10	115 - 370	291
		370 - 480	425
	20	128 - 380	317
RAT+Al-MCM-41	5	25 - 93	58
		93 - 440	278
		440 - 725	559
	10	115 - 360	290
		360 - 485	415
	20	118 - 370	313

Estudo cinético da pirólise catalítica do RAT através do Al-MCM-41

Como o Al-MCM-41 apresentou um melhor desempenho na pirólise do RAT, os procedimentos citados posteriormente irão ser referentes a este material. As Figuras 6 e 7 mostram a conversão da pirólise catalítica do RAT com o Al-MCM-41 em dois pontos diferentes. Observando-se que a degradação foi mais eficiente no primeiro evento de perda de massa (P1) do que segundo evento (P2), ou seja, a conversão ocorreu utilizando uma menor quantidade de energia.

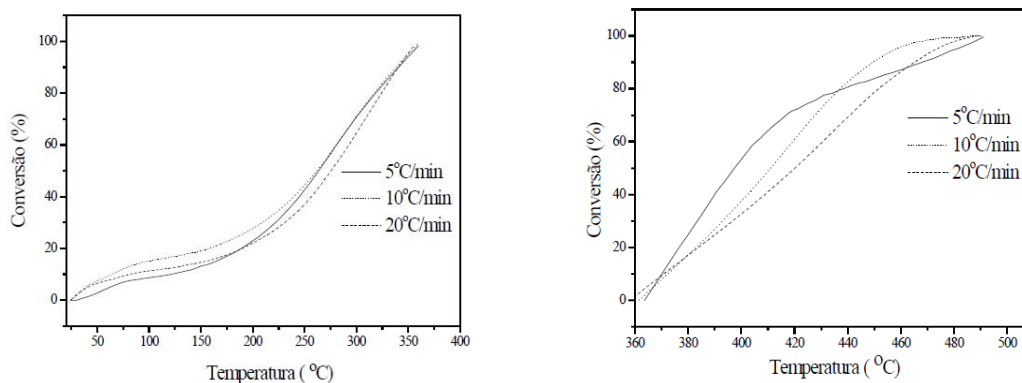


Figura 6 e 7 Conversão do RAT+Al-MCM-41 no P1 e P2 respectivamente.

A energia de ativação para a pirólise catalítica do RAT nos dois pontos (P1 e P2) é mostrada na Figura 8. Para o P1 a energia de ativação é 342 KJ/mol e para o P2 este valor é de 401 KJ/mol. Observa-se então que o Ponto 1, descrito como a faixa de temperatura em que ocorre a destilação dos materiais leves, requer uma energia menor; o Ponto 2, região na qual acontece o craqueamento dos componentes mais pesados, a energia tem um valor alto em relação ao P1 devido a essa reação ter uma maior complexidade para ocorrer.

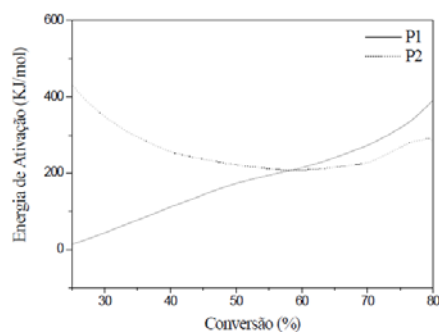
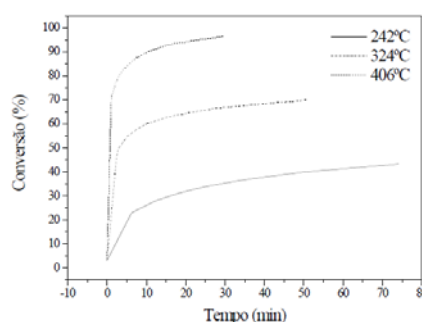
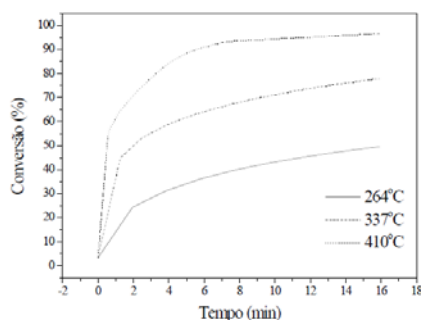


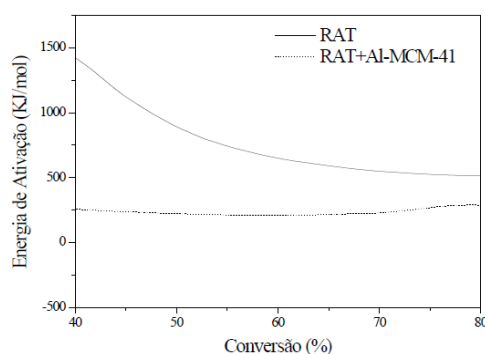
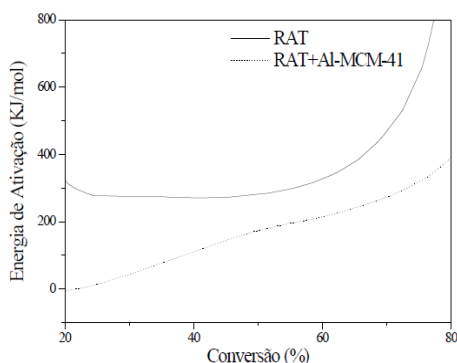
Figura 8 Energia de Ativação do RAT+Al-MCM-41 no P1 e P2.

As curvas de Conversão em função do tempo, mesmo sob temperaturas diferentes, porém próximas, indicaram que o Al-MCM-41 apresentou atividade pronunciada como catalisador para a pirólise do RAT, diminuindo o tempo das conversões (Figura 9), em comparação à degradação térmica do RAT (Figura 10).



Figuras 9 e 10 Conversão em função do tempo para a pirólise catalítica e térmica do RAT respectivamente.

As Figuras 11 e 12 mostram as energias de ativação referentes aos Pontos 1 e 2 do RAT e do RAT+Al-MCM-41.



Figuras 11 e 12 Energia de ativação do RAT e RAT+Al-MCM-41 no P1 e P2 respectivamente.

As energias de ativação para o P1 foram de 713 kJ/mol para o RAT e de 342 kJ/mol para o RAT+Al-MCM-41. Com isso pode-se dizer que houve uma diminuição significativa na energia quando utilizou-se o catalisador para a pirólise, evidenciando a atividade catalítica do Al-MCM-41 sobre o RAT.

Para o P2, observou-se a mesma atividade catalítica do Al-MCM-41 já que a energia de ativação para o RAT foi de 789 kJ/mol e para o RAT+Al-MCM-41 foi de 401 kJ/mol. Estes resultados foram bastante positivos para este estudo, pois mostra que houve um decréscimo bastante notável nos valores de energia significando que o catalisador promoveu efeito no ponto de maior importância que é onde ocorre o craqueamento dos hidrocarbonetos pesados presentes no RAT.

Conclusões

A síntese e calcinação dos catalisadores MCM-41 e Al-MCM-41 foram bem sucedidas, haja vista o resultado do DRX, bem como a pirólise catalítica apresentou um resultado satisfatório, principalmente com a utilização do Al-MCM-41 que efetuou a pirólise do RAT, com um menor gasto de energia.

Fazendo uma análise geral, este trabalho mostrou que o catalisador Al-MCM-41, devido a sua acidez ser considerada mais acentuada pela presença de sítios moderados, através da adição de alumínio na sua estrutura, apresentou um melhor comportamento na pirólise promovendo uma maior conversão a temperaturas menores e tempos reduzidos.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP), Laboratório de Combustíveis de Lubrificantes (LCL) da UFRN, a Agência Nacional de Petróleo e Gás (ANP), e a PETROBRÁS.

Referências Bibliográficas

- [1] GONÇALVES, M. L. A.; RIBEIRO, D. A.; MOTA, D. A. P.; TEIXEIRA, A. M. R. F.; TEIXEIRA, M. A. G. Thermal behavior of refinery atmospheric residue from some different oils. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, 80, p 387- 391, 2005.
- [2] MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais**. i Editora: São Paulo, 2002.
- [3] AZEVEDO, J. B.; CARAVLHO, L. H.; FONSECA, V. M. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Salvador, 2005
- [4] BARROS, J. M. F. **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)- Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós- Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [5] SOUZA, C. D. R. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do Al-MCM-41 no craqueamento do n-heptano**. 2001 (a). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- [6] VYAZOVKIN, S.; WRIGHT, C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, **Thermochimica Acta**, v. 340, p. 53, 1999.