

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Catalisadores Nanoestruturados: síntese, caracterização e aplicação na pirólise do petróleo

AUTORES:

Rennê W. Reis, Amanda D. Gondim, Edjane F.B. da Silva, Marcílio P. Ribeiro, Regineide de O. Lima, Antonio S. Araujo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Catalisadores Nanoestruturados: síntese, caracterização e aplicação na pirólise do petróleo

Abstract

This paper describes the development of nanostructured catalysts, such as MCM-41 and SBA-15 with the intention of using them in the catalytic distillation and pyrolysis of heavy oils. Both catalysts were synthesized by hydrothermal method and characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Adsorption and Desorption of Nitrogen and Spectroscopy in the Infrared Region. Based on the results of XRD of the materials, we observed the presence of characteristic peaks of mesoporous molecular sieve. The textural parameters peculiar to the mesoporous materials were observed by analysis of adsorption and desorption of nitrogen. Now spectroscopy in the infrared region has shown what are the main vibrational frequencies and their respective roles in the structure of MCM-41 and SBA-15. To check the catalytic activity of these materials, a sample of oil was used, previously characterized by Petrobrás. Showed that both catalysts promoted a catalytic effect on the pyrolysis of the oil.

Introdução

Há vários tipos de óleos na natureza, os quais são classificados em: leve, médio, pesado e ultrapesado. Essa classificação é feita a partir da densidade do petróleo, que é importante porque ela reflete, por si só, os conteúdos de frações leves e pesadas dos óleos crus. Os óleos pesados são muito viscosos e tem elevada quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, em geral com mais de 15 átomos de carbono por molécula, além de terem como característica índices elevados de aromáticos, parafina, asfalteno, enxofre, nitrogênio e metais pesados. A ocorrência de óleos pesados vem crescendo sensivelmente e aponta para a necessidade de encontrar formas de aproveitar esse tipo de óleo. Além das maiores dificuldades para produção, o óleo pesado tem menor valor de mercado quando comparado a um óleo leve, pois gera menos derivados nobres. Outro fator de desvalorização dos óleos pesados é o elevado teor de ácidos naftênicos, os quais podem provocar graves problemas de corrosão nas unidades da refinaria, caso não sejam removidos.

Neste contexto, os catalisadores nanoestruturados (materiais mesoporosos) do tipo MCM-41 e SBA-15 foram desenvolvidos para serem avaliados em processo catalítico de beneficiamento de correntes pesadas de petróleo. De acordo com Schmal (1), catalisador é uma substância que, em pequenas quantidades, causa mudanças apreciáveis na reação, sem ser consumido, aumentando a taxa de reação no processo, sem afetar o equilíbrio químico. A presença de poros de tamanho uniforme juntamente com os grupos silanóis conferem a estes materiais um potencial interessante para uso como matriz para incorporar uma variedade de espécies químicas, tais como moléculas orgânicas, metais ou polímeros. Com a descoberta da família M41S os primeiros sólidos mesoporosos foram sintetizados, os quais mostraram um arranjo de poros ordenados. Dentre os materiais desta família, o MCM-41 tem sido investigado e aplicado em vários processos químicos e é bastante promissor na área de catálise e adsorção. Sua alta área superficial, estrutura hexagonal de mesoporos bem definidos e boa estabilidade térmica são características favoráveis destes materiais para aplicações em diversos processos. Os materiais mesoporosos do tipo SBA-15 também tem sido investigado nessa área, uma vez que apresentam alta área superficial específica, além de apresentarem diâmetros de poros bem largos.

Diante disso, os catalisadores nanoestruturados do tipo MCM-41 e SBA-15 foram desenvolvidos com o intuito de serem utilizados na destilação catalítica e pirólise de petróleo pesado, de forma a se ter um melhor aproveitamento desse tipo de óleo, visando obter hidrocarbonetos na faixa de GLP e destilados médios – gasolina e diesel, os quais são produtos de alto valor agregado.

Metodologia

Síntese Hidrotérmica dos Catalisadores

O MCM-41 foi obtido utilizando o método hidrotérmico proposto por Araujo e Jaroniec (2), fazendo uso da sílica gel como fonte de silício, do hidróxido de sódio (NaOH) como agente mineralizante, do brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural e da água destilada como solvente. A síntese baseou-se na preparação de duas soluções, em que a primeira continha a fonte de silício, o agente mineralizante e metade da água destilada e a segunda continha o direcionador e a outra metade da água destilada. A primeira solução foi mantida sob agitação constante a 60°C durante duas horas, enquanto que a segunda solução foi mantida sob agitação em temperatura ambiente por apenas trinta minutos. Em seguida, a segunda solução foi misturada à primeira sob agitação por mais trinta minutos em temperatura ambiente. Posteriormente, o gel de síntese foi transferido para um recipiente de teflon e submetido a um reator de aço inoxidável (autoclave). O período de síntese do material foi de cinco dias consecutivos, sendo realizada a cada vinte e quatro horas a correção do pH do gel de síntese na faixa entre 9-10, utilizando solução de ácido acético 30%. Após o término da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com 100 ml de água destilada para a remoção dos íons residuais de bromo e sódio, seco em estufa a 100°C durante cinco horas e, por fim, calcinado para a remoção do CTMA⁺ dos poros da peneira molecular. Na calcinação, a amostra foi submetida a um aquecimento que partiu da temperatura ambiente até 450°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 ml/min, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

O SBA-15 foi obtido utilizando o método hidrotérmico proposto por Zhao *et al.* (3), fazendo uso do tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de silício, do copolímero tribloco (Pluronic P123) como direcionador estrutural, do ácido clorídrico (HCl) 37% como agente acidificante e da água destilada como solvente. A síntese baseou-se na dissolução do direcionador P123 em água destilada e HCl sob agitação constante a 35°C. Em seguida, adicionou-se a fonte de silício (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação constante e aquecimento a 35°C por 24 horas. Posteriormente, o gel de síntese foi transferido para um recipiente de teflon e submetido a um reator de aço inoxidável por um período de quarenta e oito horas. Após o término da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com 50 ml de uma solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol para remoção do excesso de direcionador, seco a temperatura ambiente e calcinado para remoção do direcionador orgânico P123 dos mesoporos da peneira molecular.

Difratometria de Raios X (DRX)

Os catalisadores nanoestruturados obtidos na forma calcinada foram caracterizados pelo método do pó através de análises de DRX. Para a identificação das amostras de MCM-41 e SBA-15 foi utilizado um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000. Enquanto que o difratograma de raios X da amostra de MCM-41 foi obtido na faixa de 2 θ de 1 a 10 graus, o da amostra de SBA-15 foi obtido na faixa de 2 θ de 0,5 a 5 graus, ambos com uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de CuK α e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 30 kV e 30 mA, respectivamente.

Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A área superficial específica (calculada pelo método BET), o volume total de poros (calculado pelo método BJH), a distribuição e o diâmetro médio dos poros (calculado pelo método BJH), foram obtidos através da adsorção de nitrogênio a 77 K em um equipamento Quantachrome Instruments NOVA-1200e. Para obter as isotermas de adsorção e dessorção cerca de 30 mg de cada amostra foram previamente secas a uma temperatura de 300°C sob vácuo durante três horas, visando à remoção da umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de nitrogênio para as amostras foram obtidas na faixa de p/p₀ de 0,05 até 0,95.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

O equipamento usado para obter os espectros das amostras calcinadas e não calcinadas do MCM-41 e do SBA-15 na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR BOMEM MB-102, sendo utilizado o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Antes da análise o KBr foi posto pra secar na estufa a 105°C durante uma hora. Em seguida, foi feita a pulverização de 0,05g de KBr junto com 0,0005g do catalisador. Por fim, o material obtido foi prensado a uma pressão de 4,5 torr durante três minutos para formar uma pastilha fina, que foi encaminhada ao equipamento para obtenção do espectro.

Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança SHIMADZU (TGA-DTA), modelo DTG-60. Amostras com massa de aproximadamente 14 mg foram colocadas em um cadinho de alumina de 70 μL e submetidas a uma razão de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de nitrogênio a 50 mL/min. Nas análises TG/DTG do petróleo juntamente com os catalisadores foram utilizadas uma amostra de aproximadamente 87,5% do petróleo juntamente com 12,5% do catalisador, em massa. Os dados de DTG são obtidos pelo próprio software do equipamento e calculados através da razão de perda de massa em relação à variação da temperatura.

Resultados e Discussão

Difratometria de Raios X (DRX)

O difratograma padrão tanto para o MCM-41 quanto para o SBA-15 apresenta de três a cinco picos de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são: (100), (110), (200), (210) e (300) conforme descrito em (4, 5, 6 e 7). As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X dos materiais mesoporosos sintetizados. Com base nos resultados de DRX desses materiais, observou-se a presença de picos característicos da peneira molecular mesoporosa, evidenciando, portanto, a formação das estruturas hexagonais dos mesmos.

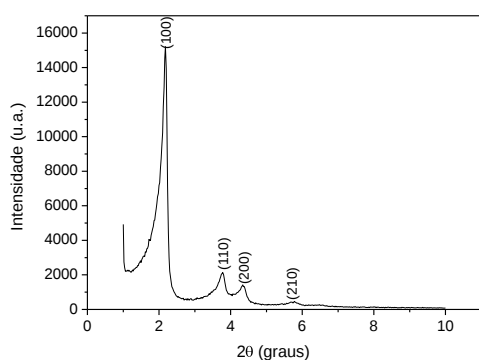


Figura 1. Difratograma de raios X do MCM-41 calcinado.

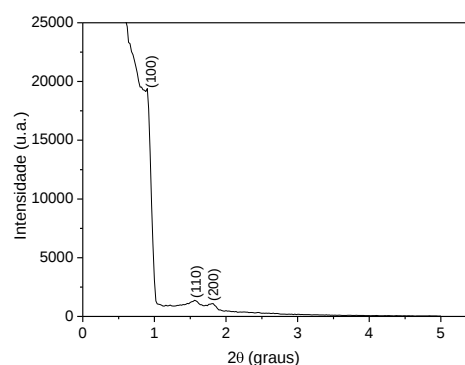


Figura 2. Difratograma de raios X do SBA-15 calcinado.

Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas para as amostras MCM-41 e SBA-15 são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. De acordo com a classificação descrita na literatura (8) foram obtidas isotermas do tipo IV tanto para o MCM-41 quanto para o SBA-15, as quais são típicas de materiais mesoporosos, segundo Sing (9).

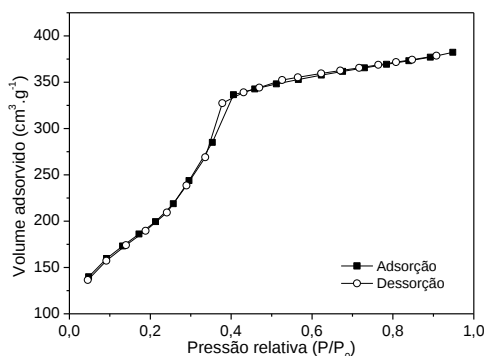


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K do MCM-41 calcinado.

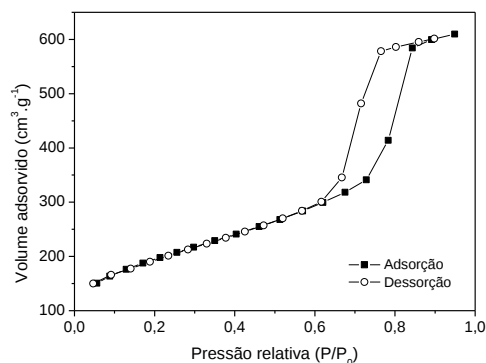


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K da SBA-15 calcinada.

As áreas superficiais do MCM-41 e SBA-15 foram de 760,3 e 677,1 m²/g, respectivamente. A Tabela 1 mostra as propriedades superficiais desses materiais.

Tabela 1. Propriedades superficiais dos materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15.

Material Mesoporoso	a ₀ (nm)	Dp (nm)	Wt (nm)	Vp (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)
MCM-41	4,69	1,630	3,06	0,2917	760,3
SBA-15	11,36	5,817	5,55	0,8163	677,1

a₀ = parâmetro de rede; Dp = diâmetro de poro; Wt = Espessura da parede de sílica*; Vp = volume de poros; S_{BET} = área superficial pelo método de BET. *Wt = a₀ - Dp.

Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) dos materiais mesoporosos sintetizados (MCM-41 e SBA-15), nas formas calcinadas e não calcinadas, estão apresentadas nas Figuras 7 e 8.

As análises foram conduzidas com os objetivos de poder identificar, através das bandas de absorção, os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador estrutural do MCM-41 (CTMABr) e do SBA-15 (P123); Monitorar a eficiência do processo de calcinação na remoção dos direcionadores pelo desaparecimento das bandas referentes aos mesmos. Dessa forma, o desaparecimento dessas bandas mostra que o material orgânico foi removido com sucesso dos poros das peneiras moleculares mesoporosas. Entretanto, a presença dessas bandas, ainda no material calcinado, evidencia que ainda há direcionador dentro dos mesoporos; Verificar quais são as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na estrutura das peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15.

Nos espectros do MCM-41 e SBA-15 (não calcinado e calcinado) foi observada uma banda bastante alargada na região aproximada de 3500 cm⁻¹, referentes aos possíveis grupos silanóis, assim como a água adsorvida na superfície do material. As amostras nas formas não calcinadas dos materiais mesoporosos tanto do tipo MCM-41 quanto do SBA-15 apresentam bandas típicas entre 3000 e 2800 cm⁻¹ referentes a estiramentos entre C-H dos grupos CH₂ presentes nos direcionadores orgânicos. A ausência dessas bandas permite concluir que o material orgânico presente nos poros da peneira molecular foi removido após o processo de calcinação. Logo, os espectros de infravermelho das amostras calcinadas não apresentam essas bandas, indicando, portanto, que o direcionador foi removido com sucesso dos poros das peneiras moleculares mesoporosas, resultando na formação das cavidades porosas.

Tanto para os materiais não calcinados quanto para os calcinados foram observadas também bandas típicas referentes a estiramentos assimétricos das ligações Si-O-Si, na região entre 1235 e 1060 cm⁻¹, como também a estiramentos simétricos dessas mesmas ligações, na região entre 950 e 430 cm⁻¹

para o MCM-41 e em 805 cm^{-1} para o SBA-15. De acordo com Coutinho *et al.* (10), o pico que aparece em todas as amostras sintetizadas, calcinadas e não calcinadas, é gerado pela presença de sítios defeituosos na estrutura e é atribuído às vibrações dos grupos silanóis. Com base em Wang *et al.* (11), a banda que aparece em 470 cm^{-1} em todos os materiais sintetizados (calcinados e não calcinados) é atribuída a deformações Si-O-Si, muito comum em silicatos.

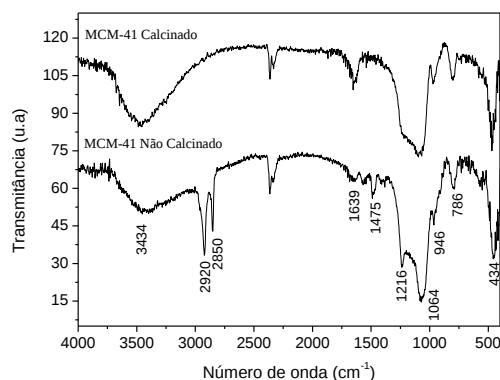


Figura 7. Espectros de infravermelho para o MCM-41 calcinado e não calcinado.

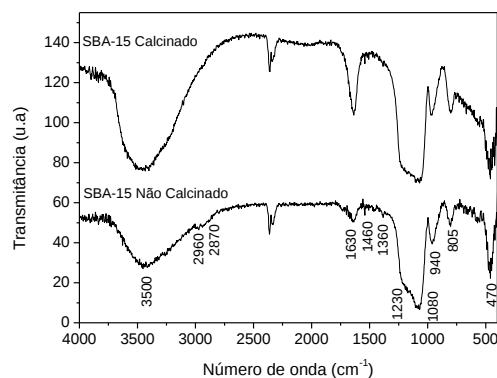


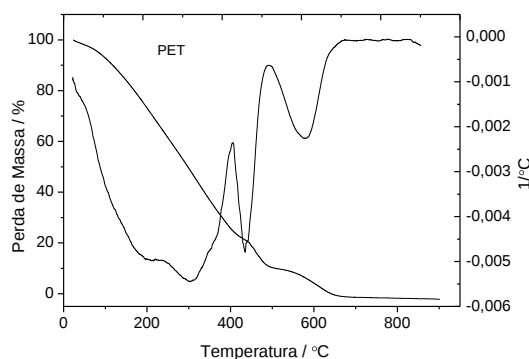
Figura 8. Espectros de infravermelho para a SBA-15 calcinada e não calcinada.

Análises Termogravimétricas

De acordo com os resultados apresentados pela Petrobrás, o petróleo em estudo possui grau API de 25,2, o que o caracteriza, segundo o *American Petroleum Institute*, como um petróleo do tipo médio. O valor do fator de caracterização igual a 11,8 revela que sua natureza não é nem naftênica, nem parafínica, e o número de acidez total igual a 0,25 mg KOH/g indica uma baixa acidez naftênica. Por possuir aromáticos em grandes quantidades (31,00% m/m), esse petróleo se destaca por produzir gasolina de ótima qualidade.

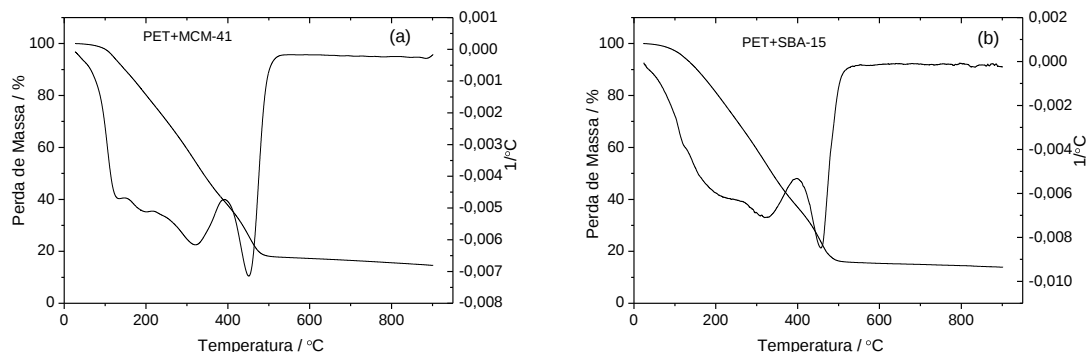
As curvas de TG/DTG para o petróleo sem catalisador são mostradas na Figuras 9. Pode-se perceber que existem duas regiões em que ocorrem perdas de massa significativas, as quais, de acordo com Kok (12), correspondem à região de destilação, que está relacionada com a quantidade de hidrocarbonetos leves e médios na amostra e à região de craqueamento, que está relacionada com a quebra de ligações de moléculas maiores, gerando mais produtos.

De acordo com os gráficos de TG/DTG ocorreu uma perda de massa de 72% na primeira região (de destilação) – de 30 a 374°C, que é devida à considerável composição de hidrocarbonetos saturados (48,30% m/m) no petróleo, parte da massa perdida até 130°C, também indica a perda de água nesse intervalo. Já na segunda região (de craqueamento) – de 374 a 494°C, só é perdida 17% de massa, possivelmente causada pela quantidade não muito alta de resinas (18,79% m/m). Além disso, sua massa a 600°C de 6,7% indica uma fraca tendência à formação de coque, representada também pelo baixo valor de asfaltenos (1,91% m/m).



Figuras 9. Curvas TG e DTG da amostra de petróleo sem catalisador a 10°C/min.

As curvas de TG/DTG para o petróleo com os catalisadores são mostradas na Figura 10: a) com o MCM-41 e b) com o SBA-15.

**Figura 10.** Curvas TG e DTG da amostra de petróleo com catalisador: a) com o MCM-41 e b) com o SBA-15.

De acordo com essas curvas percebe-se que tanto o MCM-41 quanto o SBA-15 foram eficientes na pirólise catalítica, uma vez que o processo de pirólise dos produtos pesados presentes no petróleo ocorreu em temperaturas inferiores às observadas para o petróleo sem a presença dos catalisadores. Além disso, o desaparecimento da terceira perda de massa, após a adição dos catalisadores, evidencia a conversão de hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos mais leves.

Conclusões

Os catalisadores nanoestruturados MCM-41 e SBA-15 foram sintetizados com êxito através do método hidrotérmico. Os resultados de DRX evidenciam a formação das estruturas hexagonais desses materiais. As elevadas áreas superficiais obtidas é uma característica favorável desses catalisadores para utilização na destilação catalítica e pirólise do petróleo pesado. Por meio da análise via FT-IR observou-se que os direcionadores estruturais foram removidos com sucesso do interior dos poros das peneiras moleculares após a calcinação, sendo evidenciado pelo desaparecimento das bandas características desses materiais orgânicos. Nas análises de TG/DTG para o petróleo sem catalisador, foram observadas as duas regiões conforme descritas na literatura, a região de destilação e a de craqueamento. A partir da TG/DTG percebeu-se que tanto o MCM-41 quanto o SBA-15 promoveram um efeito catalítico satisfatório para o processo de craqueamento dos hidrocarbonetos pesados, reduzindo a faixa de temperatura na qual este ocorre, além disso, na presença dos catalisadores ocorre o desaparecimento da terceira perda de massa verificada para o petróleo puro, evidenciando, portanto, a obtenção de hidrocarbonetos mais leves a partir de hidrocarbonetos mais pesados.

Agradecimentos

À ANP, CAPES e CNPq pelas bolsas de estudos concedidas;
À Petrobrás.

Referências Bibliográficas

1. M. Schmal, *Preparação de Catalisadores*, In: Curso especial de catalisadores metálicos – COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1989.
2. A.S. Araujo; M. Jaroniec, *Thermochimica Acta*, **2000**, 175, 363.

3. D. Zhao; Q. HUO; J. Feng; J. Kim; Y. Han; G.D. Stucky, *Journal of American Chemical Society*, **1998a**, 120, 6024-2036.
4. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz; C.T. Kresge; K.D. Schmitt; C.T.W. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. Mccullen; Y.B. Higgins; I.L. Schelenker, *American Chemical Society*, **1992**, 114, 10834-10843.
5. G.M. Dhar; G.M. Kumaran; M. Kumar; K.S. Rawat; L.D. Sharma; B.D. Raju; K.S.R. Rao, *Catal. Today*, **2005**, 99, 309.
6. G.M. Kumaran; S. Garg; K. Soni; M. Kumar; L.D. Sharma; G.M. Dhar; K.S.R. Rao, *Appl. Catal. A.: Gen.*, **2006**, 305, 123.
7. Y.J. Han; J.M. Kim; G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2068.
8. S. Brunauer; P.H. Emmett; E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
9. K.S.W. Sing, *Surface Area Determination*, Butterworths, London, 1970.
10. D. Coutinho; A.O. Acevedo; G.R. Dieckmann; K.J. Balkus JR, *Microp. Mesop. Mat.*, **2002**, p.1.
11. X. Wang; J.C.C. Chan; Y.H. Tseng; S. Cheng, *Microp. Mesop. Mat.*, **2006**, p.58.
12. M.V. Kok, *Thermochimica Acta*, **1993**, 214, 315-324.
13. A. Vinu; G.S. Kumar; K. Ariga; V. Murugesan, *J. Mol. Catal. A.*, **2005**, 235, 57.
14. NG; H. Nur; K.L. Wong; M.N.M. Muhid; H. Hamdan, *Applied Catalysis*, **2007**, 323, 58-65.
15. M.V. Kok, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2002**, 68, 1061-1077.