

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DE RESÍDUO DA DESTILAÇÃO A VÁCUO

AUTORES:

Regineide de O. Lima, Cícero de S. Lima, Edjane F. B. da Silva, Amanda D. Gondim, Antonio S. de Araujo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal – RN, Brasil.

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.

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DE RESÍDUO DA DESTILAÇÃO A VÁCUO

Abstract

Currently growing investigation has been conducted to treat the residue generated during the refining process, which can be transformed into energy and reused. Thermal analysis is a technique that has been used for the study and characterization of heavy oils, residues and byproducts. It is normally used to evaluate the behavior of cracking, as well as combustion. The aim of this study is to evaluate the vacuum residue as the catalytic and thermal degradation on the AlMCM-41, and this promising material for refining oil. The catalyst was synthesized by hydrothermal method and characterized by per-ray diffraction (XRD). The residue was analyzed by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA). XRD analysis of AlMCM-41 indicated that the material has hexagonal structure he analysis TGA / DTA of the residue with the addition of AlMCM-41 showed only one event of loss of mass in a temperature range less and less energy required for the degradation process when compared with the thermal degradation of residue.

Introdução

Os resíduos da indústria de petróleo podem ser provenientes de exploração, ou podem ser gerados a partir do processamento do óleo cru durante as etapas do refino. Na etapa de destilação a vácuo a corrente de alimentação é o resíduo obtido na seção de destilação atmosférica (RAT) sendo este submetido à zona de vácuo, ocorrendo assim um aproveitamento de boa parte deste subproduto. O produto de fundo gerado na torre de destilação a vácuo é denominado como resíduo de vácuo (RV) de acordo com Szklo (2005). Esse resíduo, além de apresentar peso molecular elevado, também contém compostos aromáticos polinucleares (PNA) e contaminantes inorgânicos. Eles são de difícil conversão devido o requerimento elevado de energia durante o processamento e refinamento, porém ainda se encontra neste tipo de resíduo frações de hidrocarbonetos com grandes valores comerciais. Sendo os principais constituintes dos resíduos são asfaltenos, aromáticos, resinas e saturados segundo Bengo et al. (1996), León et al. (2008).

O resíduo de vácuo é mais comumente utilizado como asfalto para construção de estradas ou para a produção de coque. Como também este resíduo pode ser submetido a processos de desasfaltação podendo ser aplicado na produção de combustíveis, através da unidade de craqueamento catalítico Pang et al. (2010).

Atualmente o craqueamento é um dos processos mais utilizados na indústria do refino de petróleo, efetuando a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. A análise térmica é uma técnica, a qual tem sido utilizada para o estudo e caracterização dos petróleos, resíduos e seus derivados. Essa técnica é normalmente empregada para avaliar o craqueamento, como também a combustão. A termogravimetria auxilia o estudo do efeito da composição do petróleo e a cinética de degradação, sendo os resultados correlacionados com as propriedades físico-químicas. Como é mostrado por Gonçalves et al., (2010), Murugan et al. (2009).

Os materiais mesoestruturados do tipo MCM-41 foi desenvolvido no início da década de 90 pelos cientistas da Mobil Oil, abrindo assim, novas perspectivas no campo da indústria petroquímica devido esses materiais apresentarem estruturas organizadas e tamanho de poros na faixa de 2 a 10 nm como é apresentado em Araujo et al., (2010). O catalisador AIMCM-41 (Si/Al=50), empregado neste trabalho, é um material que apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos com diâmetros entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica, altos valores de área específica e volume de poros conforme descrito por Beck et al.(1992).

A análise térmica é uma técnica, a qual tem sido utilizada para o estudo e caracterização dos petróleo, resíduos e seus derivados. Essa técnica é normalmente empregada para avaliar o craqueamento, como também a combustão. A termogravimetria (TG) auxilia o estudo do efeito da composição do petróleo e a cinética de degradação, sendo os resultados correlacionados com as propriedades físico-químicas, como foi estudado por Gonçalves et. al. (2010) e por Murugan et al. (2009).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar através de DRX o catalisador AIMCM-41 (Si/Al=50). Além de estudar o efeito do catalisador sobre a degradação catalítica do Resíduo a Vácuo, através das técnicas de análise térmica (TG/DTA).

Metodologia

Síntese e caracterização do catalisador

O AIMCM-41 foi sintetizado numa razão Si/Al=50 através do método hidrotérmico partindo do procedimento experimental adaptado das sínteses segundo Araujo e Jaroniec, (1999). Foi utilizando a sílica gel, hidróxido de sódio, água destilada, pseudobohemita (fonte de alumínio) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr). Uma solução de sílica gel, hidróxido de sódio e água destilada foi colocado sobre agitação a uma temperatura de 60°C durante 2 horas. Outra solução, foi colocada sobre agitação com CTMABr, pseudobohemita e água destilada durante 30 minutos. As duas soluções foram juntas e agitadas durante 30 minutos. Após esse último tempo, a solução foi transferida para um autoclave de teflon a uma temperatura de 100°C durante 5 dias com correções do pH com uma solução à 20% de ácido acético. Efetuou-se uma filtração e lavou-se com água destilada e colocou-se na estufa a 100°C durante 4 horas. De acordo com a **Figura1**. Para a Calcinação foi utilizado uma mufla a 450°C em atmosfera de nitrogênio por 1h e em seguida colocada sobre a atmosfera de ar sintético durante 1h. A caracterização do AIMCM-41 foi realizada por difração de raios X pelo método do pó em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000 para identificação da estrutura cristalina.

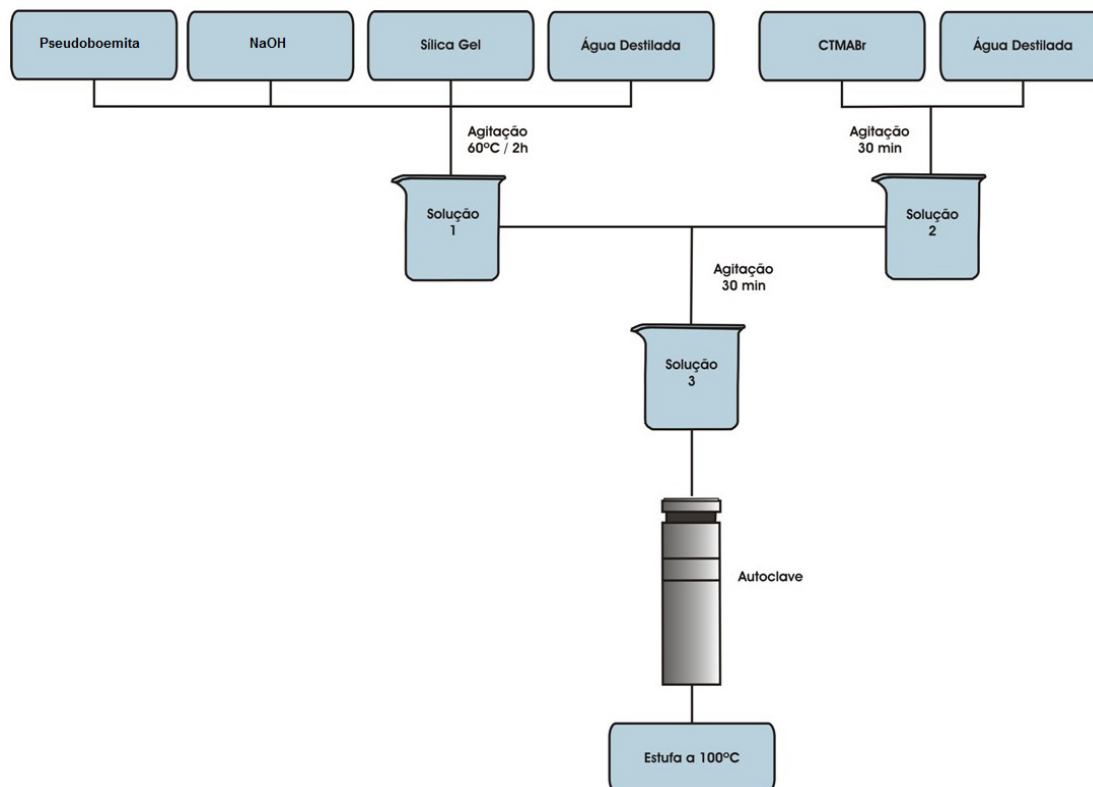


Figura 1- Esquema representativo da síntese do AIMCM-41

Resíduo de Vácuo

A amostra de resíduo de vácuo foi fornecida pela Petrobras sendo este resíduo proveniente de um petróleo do campo petrolífero do Estado do Rio Grande do Norte.

Análise Termogravimétrica

A análise de TG e DTA foi utilizada com intuito de avaliar a degradação térmica e catalítica do resíduo de vácuo. O resíduo a vácuo foi analisado sem catalisador e com catalisador. Foi utilizada uma proporção de 12% m/m catalisador/resíduo, a mesma foi adicionada e realizada a mistura mecânica. O equipamento utilizado foi uma termobalança DTG-60H – SHIMADZU, modelo Simultâneos DTA-TG Apparatus, em uma faixa de temperatura de 30 a 900°C, na razão de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio a 25 ml/min. As análises foram feitas utilizando cadinhos de alumina aberto com uma quantidade de amostra de aproximadamente 10 mg.

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização do Catalisador

As análises de difração de Raios-X foi feita para os material calcinado com o intuito de constatar as propriedades estruturais do AIMCM-41. Através do difratograma foi observado a presença dos três principais picos, referentes aos planos de cujos índices: (100), (110), (200) como mostrado na **Figura 2**. Sendo estas informações concernentes a estrutura hexagonal pertencendo a família mesoporosa de acordo com Beck et al. (1992).

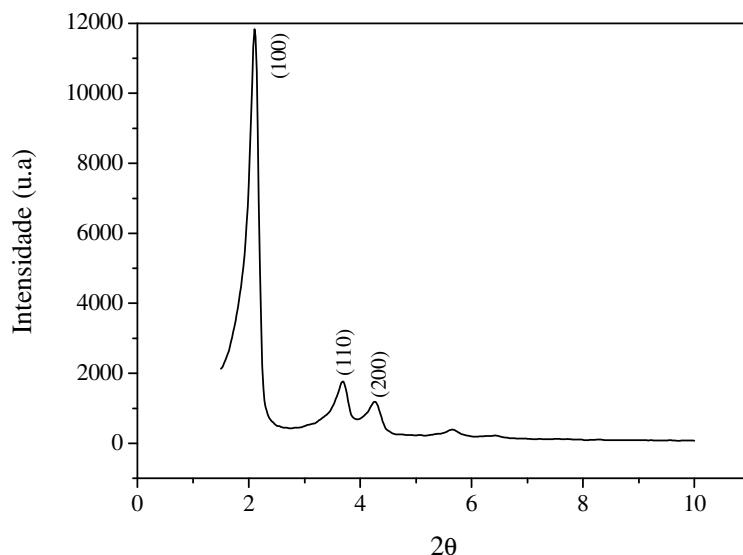


Figura 2. Difratoograma de Raios-X do material Al-MCM-41 calcinado

Análise Térmica TGA/DTA

Através das curvas obtidas das análises TGA/DTA, mostradas na **Figura 3** para o resíduo de vácuo sem adição do catalisador. Foi possível observar dois eventos de perda de massa. Na primeira etapa a degradação ocorreu em uma faixa de temperatura entre (299°C-544°C) com perda de massa de aproximadamente de 71% em peso, e em uma segunda etapa a perda de massa foi cerca de 19 % m/m entre (544°C -900°C), conforme apresentado na **Tabela 1**. A curva DTA mostra evidências de um processo endotérmico a 480°C, podendo ser atribuído ao calor absorvido para que ocorra evaporação dos hidrocarbonetos de cadeia longa e como também mostra evidências do processo exotérmico entre aproximadamente 560°C, correspondendo ao calor liberado promovido possivelmente pelo craqueamento térmico. Os dados do DTA estão reportados na **Tabela 2**.

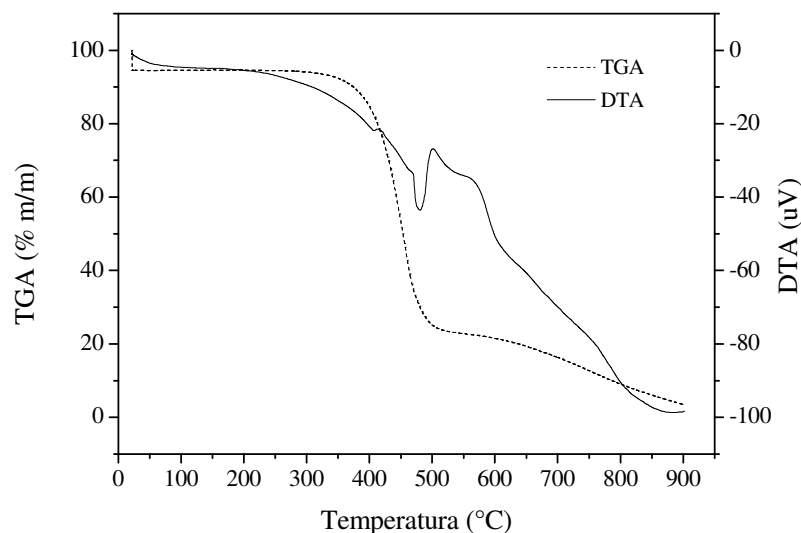


Figura 3 Curvas obtidas da TGA/DTA do resíduo de vácuo (RV)

As curvas TGA/DTA mostradas na **Figura 4** para o resíduo de vácuo com adição do AlMCM-41, respectivamente. Através da curva TGA é observado um evento de perda de massa na faixa de temperatura entre (201 – 555 °C) com perda de massa de aproximadamente de 70% conforme apresentado na **Tabela 1**. A curva DTA apresenta evidências de um processo endotérmico a 450°C,

correspondendo ao calor absorvido durante o processo, como também mostra evidências do processo exotérmico entre aproximadamente 580°C, conforme mostra a **Tabela 2**, sendo assim, atribuído ao calor liberado no craqueamento catalítico.

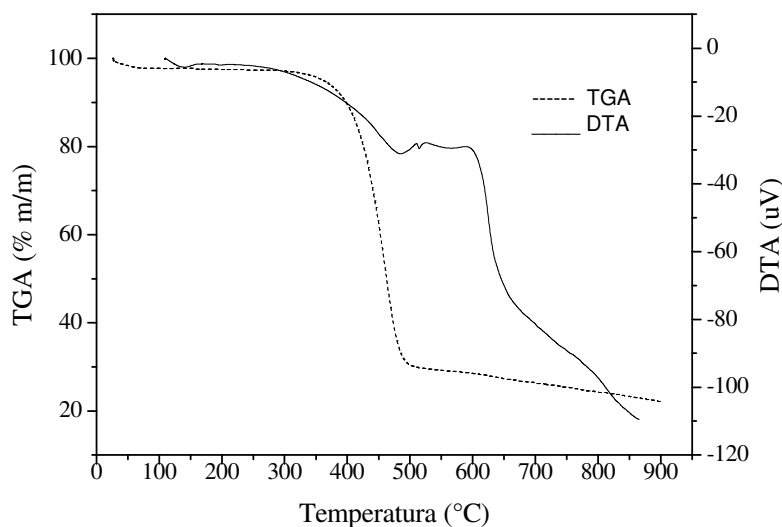


Figura 4 Curva obtida da TGA do resíduo de vácuo (RV) com AlMCM-41

Tabela 1- Perda de massa por faixas de temperaturas

Material	Etapas	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
RV com AlMCM-41	1°	201-555	70	22,1
RV sem AlMCM-41	1°	299-544	71	3,4
	2°	544-870	19	

Tabela 2- Temperatura de pico das transições físico-químicas obtidas por DTA

Amostra	Transição	Temperatura do Pico (°C)
RV com AlMCM-41	Endotérmica	450
	Exotérmica	560
RV sem AlMCM-41	Endotérmica	480
	Exotérmica	580

Conclusões

O AIMCM-41 foi sintetizado com sucesso pelo método hidrotérmico. Através da caracterização realizada o sólido apresentou propriedade característica de materiais mesoporosos constata pela análise de difração de raios-x. Este material mostrou-se eficiente no processo por apresentar menores faixas de temperaturas exigidas para a degradação do resíduo. Sendo isto verificado na análise termogravimétrica-TGA com apenas uma perda de massa para a degradação do resíduo quando foi adicionado o catalisador. Como também, menos energia requerida no processo endotérmico para a degradação do resíduo de vácuo. Sendo este fato observado na curva DTA do resíduo com adição do AIMCM-41. De forma que pode trazer menos custos relacionados ao gasto de energia para degradar esse resíduo na indústria de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise e Petroquímica-LCP, ao Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduos - NUPPRAR/UFRN. Ao Programa de Recursos Humanos (PRH-14)/PETROBRAS pelo apoio financeiro. Bem como, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes).

Referências Bibliográficas

ARAUJO, A.S.; JARONIEC, M. Synthesis and properties of lanthanide incorporated mesoporous molecular sieves. J. Coll. Interf. Sci. 218, 462-467, 1999.

ARAUJO, S.A.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES, N.S.; FERNANDES, V.J., IONASHIRO, M. Effect of the catalyst MCM-41 on the kinetic of the decomposition of poly(ethyleneterephthalate). J. Therm. Anal. Cal. 99, p. 465-469, 2010.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, Y.B.; SCHELENKER, I.L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. American Chemical Society, p. 10834-10843, 1992.

BENGO, A C., FONT J., MOROS A., FORTUNY A., FABREGAT A., GIRALT F. Influence of type of vacuum residue on the catalytic coprocessing of a demineralized catalan lignite. Fuel, vol. 75, p. 1327-1330, 1996.

GONÇALVES, M.L.A.; MOTA, D.A.P.; CERQUEIRA, W.V.; SARAIVA, L. M., COELHO, M.I.F., TEIXEIRA, A. M.R.F.; TEIXEIRA, M.A.G. Knowledge of petroleum heavy residue potential as feedstock in refining process using thermogravimetry. Fuel Processing Technology, p. 983-987, 2010.

LEÓN, Y. A.; PARRA, M.; GROSSO, L.J. Estimation of critical properties of typically colombian vacuum Residue sara fractions CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro, p. 129-142, 2008.

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

MURUGAN, P.; MAHINPEY N.; MANI, T. Thermal cracking and combustion kinetics of asphaltenes derived from Fosterton oil. Fuel Processing Technology, p. 1286–1291, 2009.

PANG, W.; LEE, J.K.; YOON, S.H.; MOCHIDA, I., TAKASHI, I., USHIO, M. Compositional analysis of deasphalted oils from Arabian crude and their hydrocracked products. Fuel Processing Technology, p 1517–1524, 2010.

SZKLO, A. S, Fundamentos do refino de petróleo. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.