

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PIRÓLISE DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO DE PETRÓLEO UTILIZANDO MATERIAIS MESOPOROSOS

AUTORES:

Késia Kelly Vieira de Castro¹, Cícero de Souza Lima², Amanda Duarte Gondim³, Antonio Souza Araujo³ Ana Catarina. F. Coriolano⁴.

INSTITUIÇÃO:

¹ Instituto Federal do Tocantins, Campus Paraíso do TO, kesiakelly@ifto.edu.br, ² Instituto Federal do Ceará, Departamento de Química e Meio Ambiente, Fortaleza- CE, ³ UFRN, Instituto de Química, Natal- RN, ⁴ Universidade Potiguar, Natal- RN.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

PIRÓLISE DO RESÍDUO ATMOSFÉRICO DE PETRÓLEO UTILIZANDO MATERIAIS MESOPOROSOS

Abstract

In this study, we synthesized and characterized the Al-SBA-15 mesoporous material, which is promising in the field of catalysis, particularly for petroleum refining (catalytic cracking), since its mesopores facilitate access of large hydrocarbon molecules to the active sites. With the purpose of checking the catalytic activity thereof, we used a sample of atmospheric residue oil (ATR) from the Guamare-RN pole, performing the process by means of thermogravimetry and thermal degradation of catalytic residue. Based on the curves, it was observed a reduction in the onset temperature of the catalytic ATR degradation process. For the kinetic model proposed by Flynn-Wall yielded some parameters to determine the apparent activation energy of degradation, showing the efficiency of the mesoporous material, since there was a decrease in the activation energy for the catalytic degradation. The ATR was also subjected to pyrolysis process using a pyrolyzer with gas chromatography coupled to a mass spectrometer. The chromatogram obtained, there was an increase in the yield of the compounds in the range of gasoline and diesel from the catalytic pyrolysis.

Introdução

O RAT é uma fração obtida por meio de destilação atmosférica do petróleo bruto, o qual contém elevado peso molecular e uma quantidade significativa de compostos chamados asfaltenos, apresentando portanto, um baixo valor comercial. No entanto, está contido frações de elevado potencial econômico, que não podem ser separadas na destilação atmosférica devido seus elevados pontos de ebulição [1].

Com o aumento do processamento de óleos pesados e a procura por produtos nobres (gasolina e diesel), o RAT que é usado como carga da unidade de destilação a vácuo, começou a ser utilizado também para o processo de craqueamento catalítico [2-3]. Durante as últimas décadas, a análise térmica foi utilizada para o estudo e caracterização de petróleo e seus derivados. Para petróleo bruto, as técnicas normalmente utilizadas para avaliar a sua decomposição, são a pirólise e a combustão. A termogravimetria (TG) lida com o estudo do efeito da composição do óleo e a cinética da degradação, onde observa-se que para degradação catalítica, as reações ocorrem em temperaturas inferiores, obtendo-se assim produtos com valor agregado ao mercado [4]. Neste trabalho, a cinética do processo foi monitorada por TG, usando curvas obtidas por várias razões de aquecimento, sendo a energia de ativação estimada a partir do modelo cinético proposto por Flynn-Wall [5-6].

Sólidos inorgânicos porosos tem grande utilidade como catalisadores e adsorventes para aplicações industriais. A presença dos poros permite o acesso de moléculas aos sítios ativos, tornando-os promissores para várias áreas. Em refinarias de petróleo utiliza-se catalisadores para obtenção de produtos leves a partir de frações pesadas do petróleo, uma vez que a demanda por esses produtos está crescendo cada vez mais [1].

Metodologia

O material Al-SBA-15 foi sintetizado através do método hidrotérmico, utilizando um gel com a composição molar: 1,0 TEOS: 0,017 P123: x Al₂O₃: 5,7 HCl: 193 H₂O, em que o valor de “x” foi ajustado para a razão molar SiO₂ / Al₂O₃ = 50. Para o valor de x=0, obteve-se o SBA-15 sem alumínio. O TEOS representa o tetraetilortosilicato fonte de silício, o copolímero tribloco P123, é um surfactante que foi utilizado como direcionador estrutural, HCl foi utilizado como um ácido para homogeneizar o polímero, H₂O foi usada como solvente e Al₂O₃ (pseudobohemita) foi utilizada como fonte de alumínio. O procedimento de síntese teve início com a dissolução do direcionador Pluronic P123 em

água destilada e HCl, sob agitação e aquecimento a 35 °C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica e de alumínio. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35 °C por 24 horas, com a manutenção do pH=1, visando obter um gel homogêneo [7].

Os materiais obtidos foram calcinados e caracterizados por difração de raios-X pelo método do pó, em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 [8]. Esta análise foi realizada para verificar a formação da estrutura mesoporosa hexagonal do material sintetizado.

A área específica do material (SBET) foi determinada por adsorção-dessorção de N₂, num equipamento Quantachrome, modelo NOVA-2000 a 77 K, de acordo com o método proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para estudar a atividade catalítica do material sintetizado, utilizou-se uma amostra de resíduo atmosférico de petróleo (RAT) obtido através da destilação atmosférica de petróleo no pólo de Guamaré-RN. Os parâmetros cinéticos para a degradação térmica e catalítica do RAT foram determinados por termogravimetria (TG / DTG) em um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60, na faixa de temperatura de 25-800oC, com razões de aquecimento 5, 10 e 20 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio a 50 mL min⁻¹. As análises foram realizadas utilizando cadinhos de alumina e uma massa de aproximadamente 10 mg do RAT para a degradação térmica. Para a degradação catalítica utilizou-se 80% de RAT com 20% do catalisador. Determinou-se os valores de energia de ativação aparente, aplicando-se o modelo proposto por Flynn-Wall. A pirólise térmica e catalítica do RAT foi realizada a 500oC, sob atmosfera de hélio, em um pirolisador modelo Py-2020iS Control da Frontier LAB, acoplado a um GC/MS modelo QP 5000 da Shimadzu.

Resultados e Discussão

O difratograma de Raios-X do material sintetizado ALSBA-15 e mostrado na figura. 1. Através dos resultados obtidos, observa-se que o arranjo hexagonal mesoporoso da amostra Al-SBA-15 foi formado. Verificou-se a presença de tres picos principais de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos indices de Miller sao (100), (110) e (200), o que confirma a presença de um material com uma estrutura mesoporosa bem definida (7).

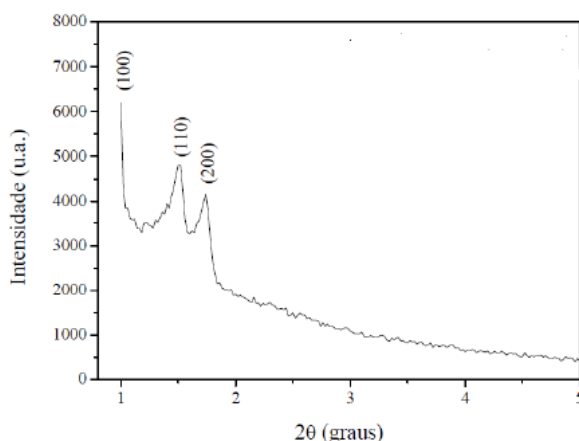


Figura 1 - Difratograma de raios-X do catalisador nanoestruturado ALSBA-15 calcinado.

A figura 2 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K. A amostra apresentou isoterma do tipo IV (característica de materiais mesoporosos) de acordo com a classificação dada por Brunauer em 1938 e histerese do tipo I, sendo característica específica de materiais com sistema de mesoporos uniformes e cilíndricos. As propriedades estruturais do material Al-SBA-15 obtidas a partir dos resultados de DRX e de adsorção-dessorção de N₂, foram resumidos na Tabela 1.

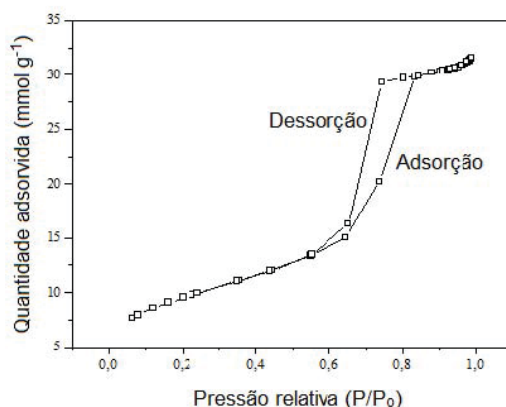


Figura 2 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra Al-SBA-15 calcinada.

Tabela 1 - Propriedades estruturais das amostras SBA-15 e AlSBA-15 calcinadas.

Amostras	ao (nm)	Dp (nm)	Wt (nm)	Vp (cm³ g⁻¹)	SBET (m² g⁻¹)
SBA-15	10,20	7,25	2,95	1,09	893
AlSBA-15 (Si/Al = 50)	10,21	6,18	4,03	1,06	826

ao = parâmetro mesoporoso; Dp = diâmetro do poro; Wt = espessura da parede de sílica (obtida a através da equação $Wt = ao - Dp$); Vp = volume de poro; SBET = área específica (obtida através do método de BET)

As figuras 3 e 4 apresentam os gráficos de perda de massa em função da temperatura para o RAT e RAT/Al-SBA-15 em três razões de aquecimento diferentes. As curvas mostram dois eventos que ocorrem em regiões de diferentes temperaturas. A primeira é atribuída a destilação de materiais leves e a segunda ao craqueamento de hidrocarbonetos de elevado peso molecular.

As perdas de massa para a degradação catalítica iniciaram em temperaturas inferiores quando comparada com a degradação térmica do RAT, evidenciando assim, um efeito catalítico do material sintetizado. Considerando a faixa correspondente ao craqueamento de moléculas pesadas, como asfaltenos e resinas, as temperaturas máximas nas perdas de massa ocorreram na faixa de 440-470°C para o RAT e na região de 310-425°C para a degradação catalítica. Esta diferença de temperatura entre as duas amostras evidenciou o efeito catalítico do material mesoporoso Al-SBA-15 para o processo de degradação do RAT.

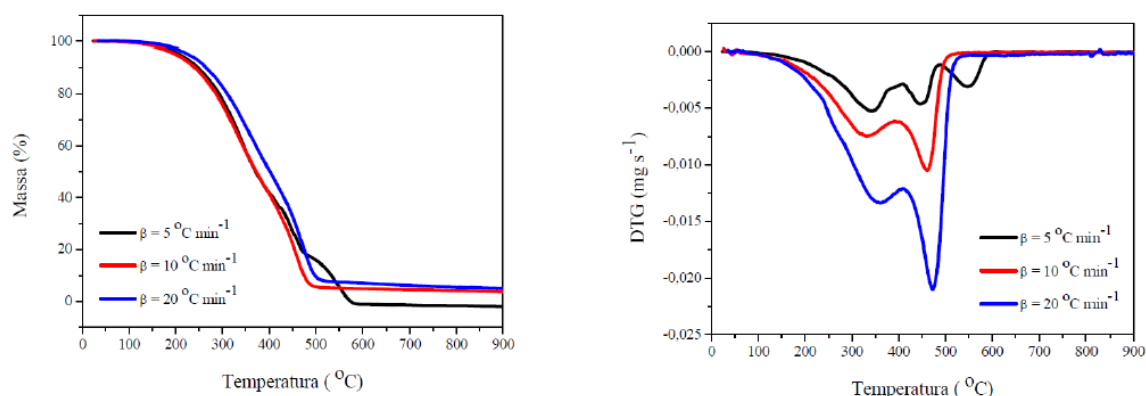


Figura 3 – (a) Curvas TG, e (b) Curvas DTG, para a degradação térmica do RAT, em diferentes razões de aquecimento.

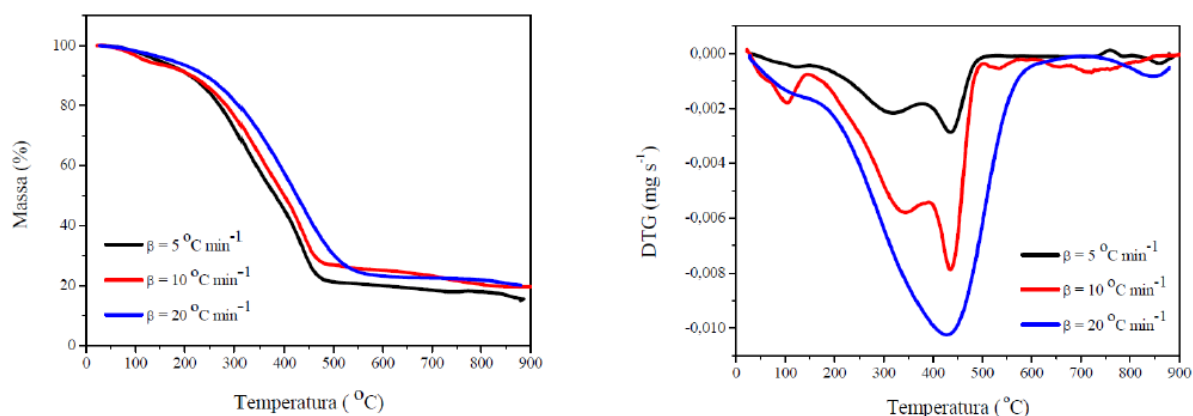


Figura 4 – (a) Curvas TG, e (b) Curvas DTG, para a degradação do RAT em presença do Al-SBA-15, em diferentes razões de aquecimento

A degradação térmica e catalítica de resíduos depende de vários fatores, sendo os principais: a temperatura, o tipo e a quantidade de catalisador adicionada ao sistema. A velocidade de reação e outros parâmetros cinéticos para cada sistema é determinada através de dados experimentais. No entanto, devido à complexidade das reações de degradação de hidrocarbonetos, os métodos convencionais de determinação dos dados cinéticos são difíceis de aplicar [9]. O estudo cinético da degradação térmica dos materiais por meio de termogravimetria (TG) tem sido uma ferramenta útil para o cálculo dos parâmetros cinéticos envolvidos no processo. Alguns fatores são determinantes para estes parâmetros, como as condições experimentais (massa da amostra, tipo de suporte da amostra, a razão de aquecimento, a atmosfera) e o método de cálculo utilizado. Uma vez que os parâmetros calculados são dependentes do modelo cinético utilizado, o método integral foi escolhido neste trabalho, com base no modelo proposto por *Flynn-Wall* [10-11].

Deste modo, foi possível calcular a energia de ativação aparente utilizando o declive da curva logarítmica da razão de aquecimento como uma função do inverso da temperatura absoluta, como mostrado nos gráficos das figuras 5 e 6. O modelo de *Flynn-Wall*, pode ser aplicado em praticamente qualquer grau de conversão. Assim, foram determinados os valores médios de energias de ativação (E_a), cujos valores são dados na tabela 2.

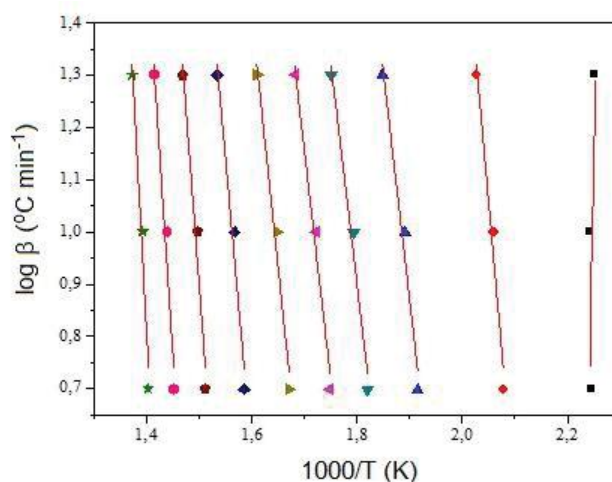


Figura 5 – Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta para a degradação térmica do RAT.

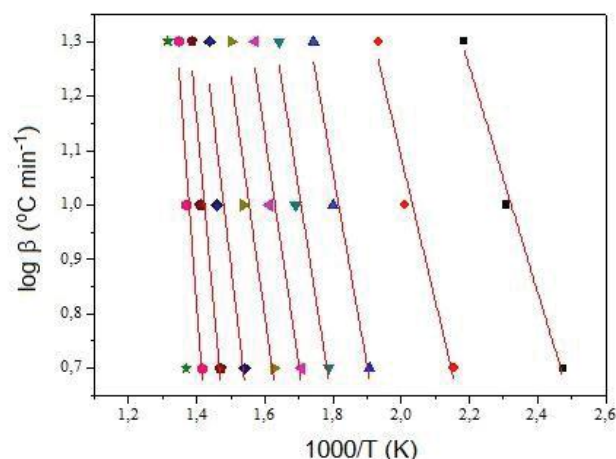


Figura 6 – Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta para a degradação catalítica do RAT em presença de Al-SBA-15.

Tabela 2 - Energias de Ativação Aparente obtidas para a degradação térmica e catalítica do RAT pelo modelo de Flynn-Wall

Conversão (%)	Energia de Ativação (kJ mol ⁻¹)	
	RAT	RAT/AlSBA-15
10	207,0	48,2
20	159,2	64,8
30	155,1	72,8
40	158,5	77,0
50	174,7	81,1
60	206,6	96,5
70	244,1	125,7
80	277,9	152,2
90	341,8	9,6

Diante desses resultados, sugere-se que o material mesoporoso em estudo seja promissor para o craqueamento de resíduos, tais como o RAT, devido as suas propriedades texturais, tais como: elevado diâmetro de poros, alta estabilidade térmica e área específica, favorecendo a difusão das moléculas maiores para os poros ativos.

Através da técnica de pirólise acoplada a cromatografia gasosa com espectrometria de massa (Py/GC/MS), foram obtidos cromatogramas, mostrando a distribuição dos produtos obtidos no processo de pirólise térmica e catalítica, como pode ser visualizado na figura 7. Na tabela 4 são dados os rendimentos das frações obtidas através da pirólise do RAT, enfatizando-se que o enfoque nas faixas de hidrocarbonetos C6-C12 (gasolina), C13-C18 (diesel) e C19-C42 (gasóleo e resíduo de gasóleo).

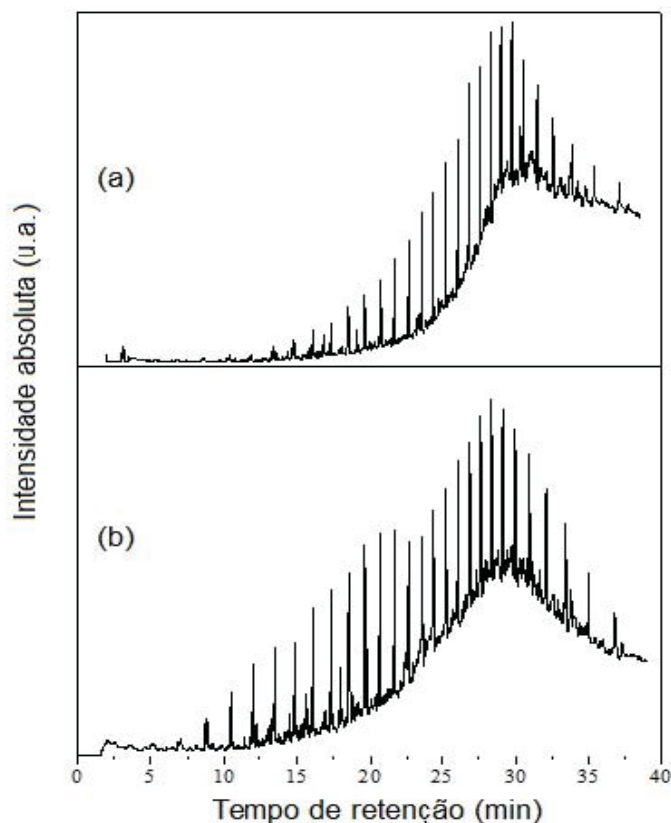


Figura 7 – Cromatograma da pirólise térmica do RAT; e (b) pirólise catalítica do RAT sobre Al-SBA 15.

De acordo com a Tabela 3, observa-se que apesar dos rendimentos não se apresentarem em teores tão elevados, houve um aumento destes, quando se aplica a pirolise catalítica. De acordo com os dados, a pirólise térmica do RAT praticamente seria ineficaz, pois gerou apenas 7 % de frações desejáveis; já na utilização da pirólise catalítica utilizando o material SBA-15, esse resultado já apresentou uma melhoria.

Tabela 3 - Rendimento das frações obtidas através da pirolise do RAT.

Rendimento das frações obtidas através da pirólise do RAT (%)			
Amostras	C6-C12	C13-C18	C19-C42
RAT	1,75	5,4	92,9
RAT / AISBA-15	4,45	10,5	85,0

Conclusões

As amostras foram sintetizadas com sucesso, de acordo com os resultados obtidos por meio das caracterizações realizadas, mostrando que houve a formação de uma estrutura mesoporosa, mediante a presença de três picos característicos no difratograma de raios-X. A atividade do catalisador sobre a degradação do RAT foi evidenciada por uma diminuição das energias de ativação do processo, quando o Al-SBA-15 foi utilizado como catalisador para o processo de degradação.

Agradecimentos

Referências Bibliográficas

1. Castro KKV, Paulino AAD, Silva EFB, Chellappa T, Lago MBDL, Fernandes VJ, Araujo AS. Effect of the AL-MCM-41 catalyst on the catalytic pyrolysis of atmospheric petroleum residue (ATR). *J Therm Anal Cal.* **2011**;106:759-762.
2. Gonçalves MLA, Ribeiro DA, Mota DAP, Teixeira AMRF, Teixeira MAG. Thermal behavior of refinery atmospheric residue from different oils. *J Therm Anal Cal.* **2005**;80:387-391.
3. Gonçalves MLA, Mota DAP, Teixeira AMRF, Teixeira MAG. Pyrolysis of petroleum fractions Kinetic investigation by thermogravimetry. *J Therm Anal Cal.* **2008**; 91:341-6.
4. Silva EFB, Ribeiro MP, Coriolano ACF, Melo ACR, Santos AGD, Fernandes Jr VJ, Araujo AS. Kinetic study of degradation of heavy oil over MCM-41. *J Therm Anal Cal.* **2011**;106:793-797.
5. Fernandes VJ, Araújo AS. Kinetic study of H-Y zeolite regeneration by thermogravimetry. *Thermochim Acta.* **1995**;255:273-280.
6. Flynn JH. A function to aid in the fitting of kinetic data to a rate equation. *J Phys Chem.* **1957**;61:110.
7. Coutinho ACSLS, Quintella SA, Araujo AS, Barros JMF, Pedrosa AMG, Fernandes Jr VJ, Souza MJB. Thermogravimetric applied to characterization of SBA-15 nanostructured materials. *J Therm Anal Cal.* **2007**;457-461.
8. Cullity BD. Elements of X-ray diffraction. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company. **1956**.
9. Coriolano ACF, Silva CGC, Costa MJF, Pergher SBC, Caldeira VPS, Araujo, AS. Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. *Micropor Mesopor Mater.* **2013**;172:206-212.
10. Flynn JH, Wall LA. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data. *J Polym Sci B – Polym Lett.* **1967**;191-6.
11. Flynn JH. Early papers by Takeo Ozawa and their continuing relevance. *Thermochim Acta.* **1996**;283:35-42.