

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



TÍTULO DO TRABALHO:

PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS MESOPOROSAS PARA APLICAÇÃO NA PIRÓLISE DE GASÓLEO DE VÁCUO (VGO)

AUTORES:

Antonio S. Araujo¹, Maria J. F. Costa¹, Andresa J. C. Lima¹,
Rafaely A. F. Bandeira², Ana Catarina F. Coriolano², Carlos Enrique M. Jeronimo²

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, 59078-970, Natal RN

² Universidade Potiguar – Laureate International Universities, Escola de Engenharias e Exatas, 59056-450, Natal RN

PREPARAÇÃO DE ZEÓLITAS MESOPOROSAS PARA APLICAÇÃO NA PIRÓLISE DE GASÓLEO DE VÁCUO (VGO)

Abstract

The mesoporous zeolites (MZ) were synthesized using hydrothermal conditions and an organic structure director from a gel having the following chemical composition: 16CTMABr : 12Na₂O : 100SiO₂ : 2Al₂O₃ : 2500H₂O. The mesopores are generated using cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as the template, while the micropores are formed in the wall of the crystalline material. The final product had the structure of the microporous zeolite ZSM-5 with different degrees of mesoporosity, in an ordered hexagonal array of the MCM-41 type (MCM: Mesoporous Composition of Matter), resulting in a high thermal stability viable for application in the conversion of hydrocarbon molecules such as those present in the VGO residue (VGO: Vacuum GasOil). This application aims at obtaining lighter fraction of hydrocarbons from heavy oil fractions. The physicochemical characterization of materials by X-ray diffraction, surface area by BET method of nitrogen adsorption showed that crystalline material were obtained with a high surface area of the synthesized mesoporous zeolites. The formation of mesoporous zeolite structure led to the growth of crystallites of zeolite ZSM-5 type incorporated in the largest amount of non-crystalline matrix MCM-41. For the catalytic reaction, samples of VGO, and physical mixtures of VGO with 10 mass% of catalyst were processed in a pyrolyzer at a temperature of 500 °C coupled to a mass spectrometer and gas chromatograph (Py-GC-MS) using helium as a carrier gas. The sample VGO undergoes thermal decomposition in a wide range of hydrocarbons, typically C₁₇-C₄₁, whereas in the presence of a catalyst, light hydrocarbon fractions are obtained, in the range of liquefied petroleum gas (C₃-C₅), gasoline (C₆-C₁₀) and diesel (C₁₁-C₁₆), showing that mesoporous zeolites are efficient catalysts for the pyrolysis VGO. The catalytic activity is related to the accessibility of the acid sites molecules present in ZSM-5 whereas the selectivity for the product is associated with the particular system of mesopores in the material, which favored the formation of middle distillates in the gasoline and diesel range.

Keywords: Mesoporous zeolites; pyrolysis; MCM-41; petroleum residues.

Introdução

Com a redução de reservas de petróleo leve, grandes depósitos de petróleo pesado e intermediário restam em várias partes do mundo, estes estimados em mais de sete vezes as reservas remanescentes de óleo convencional (NEFF e HAGEMANN, 2007). No Brasil, com a produção de petróleo do pré-sal, a partir de 2016 (Figura 1), há uma previsão da melhoria da qualidade do petróleo nacional, segundo dados do Plano Decenal de Energia (PDE) 2011-2021 (MME/EPE, 2012); entretanto, os petróleos pesado e intermediário continuaram na liderança dos óleos do país. Segundo os dados do PDE 2011-2021, fornecidos pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), a pesquisa prevê que o petróleo pesado, de valor mais baixo e atualmente predominante, passará de 46,1% da produção total para 13,6% em 2021. Em contrapartida, o petróleo intermediário entre o petróleo pesado e o leve (de maior valor) subirá dos atuais 45,6% de participação para 67,3% (MME/EPE, 2012).

O País sempre importou e continuará importando derivados, e para corrigir este *deficit* precisamos investir em tecnologias adequadas para, assim que entrarem em operação as novas

refinarias previstas no Plano de Negócios e Gestão 2012-16 da Petrobras, também processarmos o petróleo pesado e intermediário produzido a partir de tecnologia própria de catalisação inorgânica.

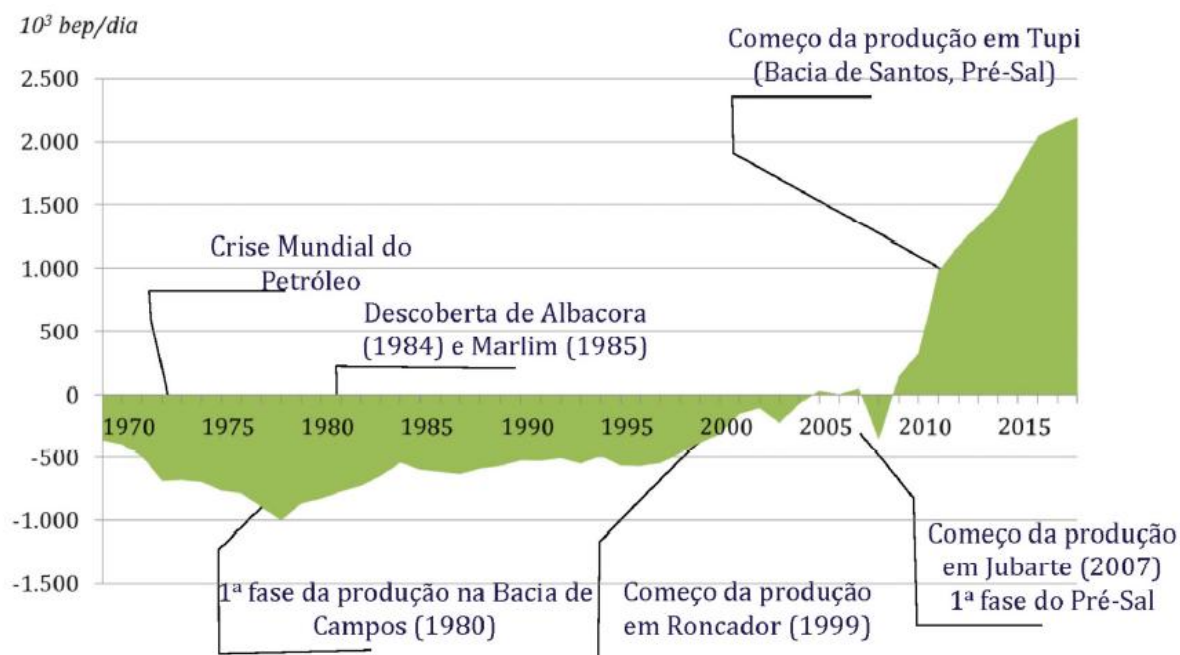


Figura 1. Balanço de petróleo nacional - Rumo à autossuficiência financeira e exportação (TOLMASQUIM, 2012).

Para elevar a produção de hidrocarbonetos leves, de maior valor comercial, as refinarias brasileiras devem passar a processar, portanto, o óleo pesado e intermediário extraído no País (em terra ou em águas profundas), bem como otimizar o beneficiamento de derivados de petróleo de baixo valor agregado e resíduos que apresentem em sua composição moléculas de alto peso molecular, como resíduo atmosférico (RAT), borra oleosa de petróleo e o gasóleo de vácuo (VGO: *Vacuum Gas-Oil*). A utilização de um catalisador adequado é fundamental na obtenção de derivados leves a partir de frações pesadas de petróleo. Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização de materiais que combinassem a atividade catalítica de zeólitas com a melhor acessibilidade de materiais mesoporosos, visando aplicação no beneficiamento de gasóleo de vácuo.

Metodologia

As zeólitas mesoporosas (MZ) foram sintetizadas usando o mecanismo de duplo direcionador, em duas etapas. Na primeira etapa, foi utilizada uma solução aquosa de gel de sílica (elevado grau de pureza, 5-25 μ , área superficial BET de 500 m^2/g ; volume de poro de 0,75 cm^3/g , diâmetro médio do poro de 6 nm, Aldrich) combinada com uma solução de NaAlO_2 , NaOH e H_2O . A mistura reacional foi agitada a 70°C durante 5 horas para se obter um gel homogêneo. Este hidrogel foi transferido para recipientes de teflon e mantido a 180 °C, durante 22 horas. Na segunda etapa, foi adicionada à mistura obtida na etapa 1, uma solução aquosa de Brometo de Cetiltrimetilamônio, CTMABr (Aldrich, 98%). A composição molar da mistura foi: 16CTMABr: 12 Na_2O : 100 SiO_2 : 2 Al_2O_3 : 2500 H_2O . O tratamento hidrotérmico foi conduzida com agitação a 70 °C durante 8 horas, em seguida, a temperatura foi aumentada até 100 °C e as amostras foram mantidas a esta temperatura durante 8, 10 e 14 horas sem

agitação. Os materiais obtidos foram filtrados, lavados e calcinado em ar a 540 °C durante 4 horas (razão de aquecimento de 2 °C min⁻¹). As amostras foram marcadas: MZ-TS-X, em que "X" representa o tempo do primeiro tratamento (22 h a 180 °C, mais 8, 10 e 14 horas a 100 °C).

As caracterizações foram realizadas por vários métodos físico-químicos de análise. As medições de difração de raios-X (DRX) foram realizadas utilizando radiação CuK α em 2 θ de 1 a 7° (baixo ângulo) e 7 a 50° (alto ângulo), para amostras calcinadas, usando um passo de 0,02 °, em um difratômetro PANalytical XPert Pro. Os perfis de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidos utilizando um Micromeritics PAEA 2010 e ASAP 2020 analisadores volumétrico de adsorção, a 77 K. As amostras foram desgaseificadas por tratamento a 200 °C durante 2 horas sob vácuo, antes de cada medição. A área de superfície específica (S_{BET}), o volume total de poros (V_t) e a distribuição do tamanho de poro (PSD) foram calculados usando as isotérmicas de adsorção. As áreas superficiais específicas foram calculadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando a pressão relativa P/P_0 na faixa de 0,05-0,2. Os volumes de poro totais (V_T) foram estimados a partir da quantidade adsorvida a uma pressão relativa de 0,98. As distribuições de tamanho de poros foram calculados a partir dos ramos das isotérmicas de adsorção de azoto usando o método melhorado KJS, o que proporciona uma correção para a curva de PSD. As larguras de poros nas PSDs foram máximos definido como o tamanho de mesoporos ordenadas.

Aplicação catalítica da zeólita mesoporosa (MZ) na reação de pirólise de gasóleo de vácuo (VGO) foi investigada e comparada com a pirólise térmica de VGO. O processo foi realizado num micro-reactor a 500 °C, utilizando hélio sob fluxo de 25 mL min⁻¹. O pirolisador foi acoplado com o cromatógrafo de fase gasosa equipado com um detector de espectrometria de massa (GC/MS QP 2010 Series, Shimadzu). Os produtos de uma pirólise térmica e catalítica de VGO foram analisados utilizando uma coluna capilar UA5-30M-0.25F (30 m x 0,25 milímetros ID; 0,25 micrometros de espessura de filme). A VGO é composta por n-parafinas com um número de átomos de carbono distribuídos no intervalo de C₂₀ até C₄₀ e corresponde à corrente de resíduo obtida na destilação de vácuo do resíduo gerado na destilação atmosférica de petróleo bruto (Marcilla et al., 2008).

Resultados e Discussão

Para os materiais zeolíticos mesoporosos, as condições de síntese foram determinadas com o objetivo de controlar a formação das sementes zeolíticas na primeira etapa de cristalização (envelhecimento) e assim evitar a formação de grandes cristais zeolíticos, o que dificultaria sua organização em torno do arranjo mesoporoso, de acordo com resultados experimentais obtidos durante estudo prévio (mecanismo de direcionamento estrutural via duplo agente diretor orgânico ou “*dual templating mechanism*”), reportado por Coriolano et al, 2013. Após a preparação e envelhecimento do gel da zeólita, foi adicionado o direcionador da fase mesoporosa, o brometo de cetiltrimetiamônio (CTMABr) que é o direcionador do arranjo hexagonal mesoporoso MCM-41 orientado pelo íon CTMA⁺, homogeneizado, sendo a solução posteriormente submetida a tratamento hidrotérmico sob temperaturas em torno de 100 °C (HUANG et al., 2000). Por fim, os sistemas obtidos, passaram por processo de calcinação branda com o intuito de desobstruir os meso-canais. O material obtido, necessitou de calcinação a 540 °C, por período de 6 horas para a eliminação completa dos direcionadores. O novo método necessitou de calcinação a 540 °C, por menos tempo, visto que a eliminação foi apenas um direcionador orgânico. A obtenção de zeólitas contendo mesoporos, estudada no presente trabalho inicialmente através de síntese “*one-pot*” (mistura reacional foi preparada num único recipiente) do híbrido HZSM-5/MCM-41 por mecanismo de direcionamento estrutural via duplo agente diretor orgânico ou “*dual templating mechanism*”, conforme esquematizado na Figura 2.

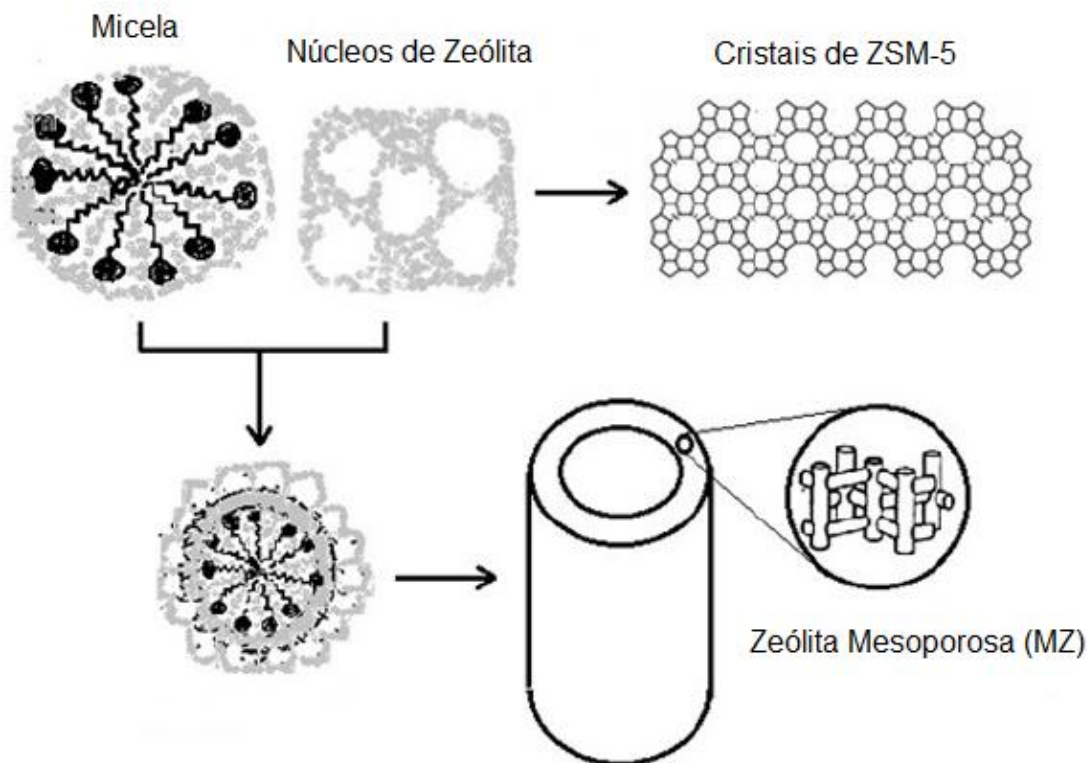


Figura 2. Esquema representativo de formação da zeólita mesoporosa (MZ) por mecanismo de direcionamento estrutural via agente diretor orgânico combinado com núcleos zeolíticos. A estrutura é caracterizada por apresentar boa acessibilidade proveniente da parte mesoporosa e atividade catalítica satisfatória proveniente da parte zeolítica.

As zeólitas mesoporosas foram desenvolvida com base no direcionamento estrutural através de agentes tensoativos direcionadores orgânicos, íons amônio de cadeia variável surfactante. De acordo com Beck et al. (1992), o MCM-41, pode ser sintetizado com diâmetros de poros variando entre 2 e 10 nm, dependendo do tipo de surfactante utilizado em sua síntese. Essa variação no diâmetro deve-se ao mecanismo de formação do arranjo hexagonal de poros através do comprimento da cadeia lateral do surfactante, determinando as dimensões do domínio hidrofóbico e consequentemente a célula unitária do cristal líquido. Assim, poros de diferentes diâmetros podem ser obtidos pela mudança do tamanho da cadeia do surfactante. As propriedades texturais são dadas na Tabela 1, onde verifica-se que a amostra MZ-30 é a que apresenta melhores propriedades de área específica ($757 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e tamanho de poros (3,53 nm). Para as amostras MZ-32 e MZ-36, esses valores inferiores para estas propriedades. Assim, a amostra MZ-30 foi selecionada para os testes de pirólise catalítica.

Tabela 1. Propriedades texturais das zeólitas mesoporosas sintetizadas através do método hidrotérmico.

Amostra	V_t	S_{BET}	W_{KJS}
	Volume de Poros (cc/g)	(m^2/g)	Tamanho de Poros (nm)
MZ-30	0.51	757	3.53
MZ-32	0.20	390	1.02
MZ-36	0.22	407	1.02

V_t = quantidade of N_2 adsorvida a $P/P_0 = 0.98$; S_{BET} = obtida a partir da isoterma na faixa de pressão relativa $0.05 < P/P_0 < 0.2$; w_{KJS} = calculado pelo método KJS.

O cromatograma mostrando a distribuição dos produtos dos hidrocarbonetos obtidos, no processo de pirólise catalítica de VGO e o cromatograma obtido por pirólise térmica do VGO (ausência de catalisador) são mostrados na Figura 3. Os produtos foram obtidos por pirólise acoplado a cromatografia a gás e espectrometria de massas, Py-GC/MS.

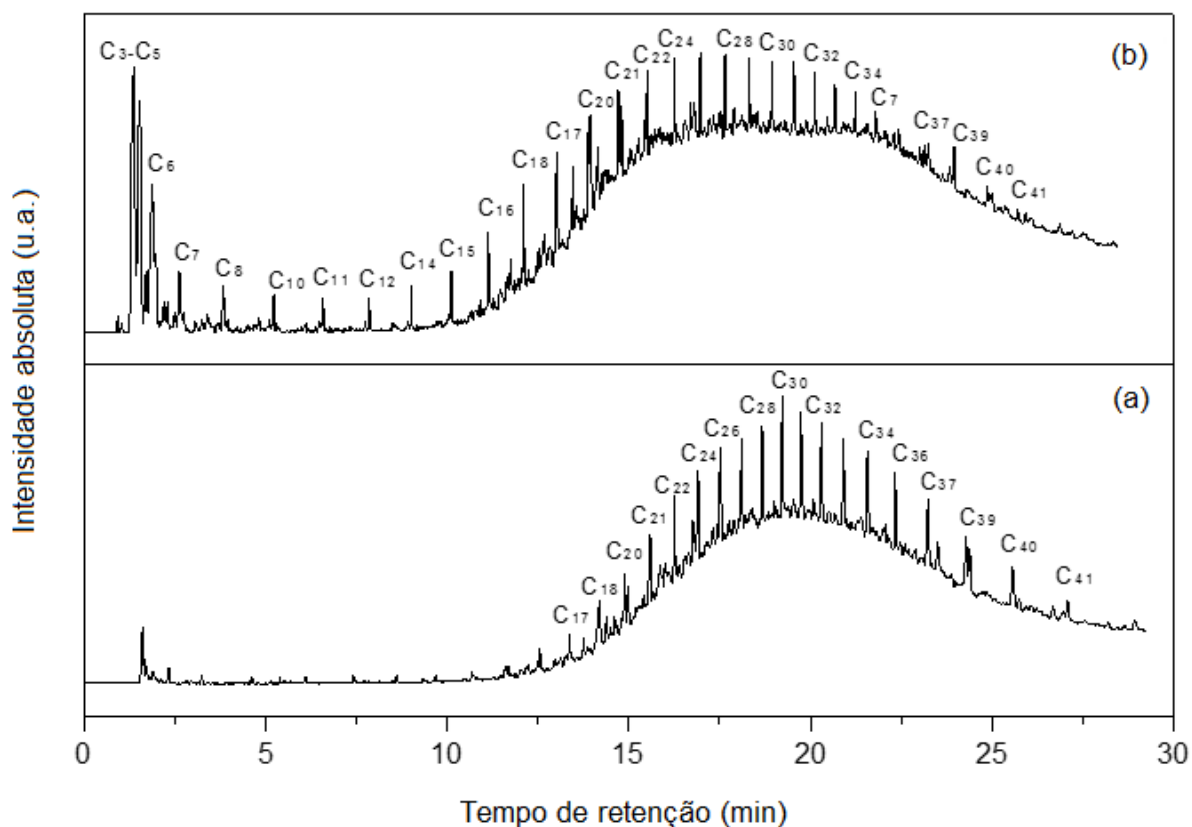


Figura 3. Distribuição dos produtos de hidrocarbonetos obtidos por pirólise acoplado a GC/MS: (a) pirólise térmica de VGO; (b) pirólise catalítica de VGO misturado fisicamente com 10% em massa de catalisador (MZ-30).

Como pode ser visualizado na Figura 3, a pirólise térmica do VGO gera hidrocarbonetos na faixa de carbono de C_{17} a C_{41} com elevado peso molecular (MARCILLA et al., 2008); entretanto, quando o MZ-30 foi adicionado ao VGO, a fração leve de hidrocarbonetos pode ser obtida. Os resultados mostraram que a pirólise catalítica de VGO contendo 10 % em massa de catalisador resultou na formação de produtos de hidrocarbonetos na faixa de C_3 - C_5 (gás liquefeito de petróleo), destilados médios, C_6 - C_{10} (gasolina) e C_{11} - C_{16} (diesel). As frações de GLP e gasolina foram obtidos devido à presença de sítios ativos na fase zeolítica, que provoca a reação de craqueamento catalítico, enquanto que a fração de diesel foi atribuída à mesoporosidade associado aos sítios ácidos da ALMCM-41. Em geral, o material MZ-30 apresentou potencial na produção de frações leves de hidrocarbonetos e pode ser empregado com sucesso como um catalisador no processo de craqueamento de gasóleo de vácuo.

Conclusões

As zeólitas mesoporosas (MZ) foram sintetizados por moldação orgânico de um único surfactante (CTMABr) e um tratamento hidrotérmico, sendo o melhor material obtido em 30 horas de tratamento. A zeólita mesoporosa consiste de um material híbrido formado em cristalitos zeolíticos com fase cristalina bem definida, embutidos no material mesoporoso ordenada do tipo MCM-41, onde a fase hexagonal dos mesoporos atua como um suporte para o crescimento dos nanocristais zeolíticos de ZSM-5. A adsorção e dessorção de nitrogênio mostrou uma elevada área superficial da MZ-30, na faixa de $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e tamanho de poros de 3,5 nm. O teste catalítico do novo material para a pirólise de VGO e os produtos obtidos foram na faixa de liquefeito de petróleo, gasolina e óleo diesel, que são frações de elevado valor comercial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Agência Nacional de Petróleo, Gás Naturas e Biocombustíveis (ANP) e à Petrobras.

Referências Bibliográficas

BECK, J. S., KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., VARTULI, J. C., ROTH, W. J. A new Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. American Chemical Society, 114, 10834-10843, 1992.

CORIOLOANO, A.C.F., SILVA, C.G.C., COSTA, M.J.F., PERGHER, S.B.C., CALDEIRA, V.P.S., ARAUJO, A.S., Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil, Microporous and Mesoporous Materials, 172, 206-212, 2013.

HUANG, L., GUO, W., DENG, P., XUE, Z., LI, Q. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. Journal of Physical Chemistry B, 104, 2817-2823, 2000.

MARCILLA, A., HERNANDEZ, M.R., GARCIA, A.N., Applied Catalysis A: General, Degradation of LDPE/VGO mixtures to fuels using a FCC equilibrium catalyst in a sand fluidized bed reactor, 341, 181-191, 2008.

MME/EPE - Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética. Plano Decenal de Expansão de Energia 2021. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20120924_1.pdf>, Acesso em 11/2012, 2012.

NEFF, J. M. e HAGEMANN, R. Environmental challenges of heavy crude oils: Management of liquid wastes. Society of Petroleum Engineers - E&P Environmental and Safety Conference, 2007.

PETROBRAS - Plano de Negócios e Gestão 2012-2016. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>, Acesso em 01/2015.

TOLMASQUIM, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. Estudos Avançados, 26, 74, 2012.