

ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA DE PETRÓLEO UTILIZANDO CATALISADORES NANOPOROSOS

Pedro F. A. C. Queiroz¹ (PG), Marcio D. S. Araujo¹ (PG), Aline A. A. Oliveira¹ (PQ), Sulene A. Araujo² (PQ), Valter J. Fernandes Jr¹ (PQ), Antonio S. Araujo (PQ)^{1,*}.

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

² Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Química e Exatas, 45.208-409, Jequié BA

*e-mail: antonio.araujo@ufrn.br

Palavras-Chave: óleo pesado, MCM-41, catalisadores nanoestruturados, Modelo cinético

Introdução

Atualmente, a indústria de petróleo é uma das mais caras do mundo, com investimentos da ordem de bilhões de dólares. Para tanto, o processo de refino constitui-se de um conjunto de processos físico-químicos para separar o petróleo em frações de derivados, transformando-os em produtos vendáveis. Assim, as refinarias de petróleo são sistemas complexos com múltiplas operações que dependem das propriedades de insumo e de produtos desejados [1]. Podem existir os mais diversos tipos de esquemas de refino, adaptados a diferentes tipos de óleo e a diferentes mercados e que também podem ser modificados com o passar do tempo, onde mudam as exigências do mercado, mudam as fontes de petróleo e surgem novos processos [2]. Os catalisadores foram introduzidos na matriz petrolífera na etapa de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), contudo os óleos obtidos foram se tornando cada vez mais densos, com moléculas maiores, e para superar esse obstáculo pesquisas foram desenvolvidas, até que os pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram a família de materiais mesoestruturados, chamada M41S, especialmente a estrutura MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal uniforme. Esses materiais apresentam poros excepcionalmente grandes, da ordem dos 2-10 nm [3]. Sendo assim, muitos trabalhos vêm aplicando catalisadores mesoporosos em óleos pesados a fim de observar sua atividade catalítica [4-6]. O alumínio é acrescentado à estrutura do MCM-41 porque favorece a acidez de Brønsted, melhorando a atividade catalítica dos materiais mesoporosos que possuem uma estrutura neutra.

A análise térmica é um termo utilizado para definir um grupo de técnicas em que a propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto esta substância é submetida a um programa controlado de temperatura [7]. As curvas termogravimétricas podem ser obtidas a partir de duas atmosferas distintas: dinâmica onde a amostra é aquecida a uma temperatura programada com uma velocidade linear pré-determinada e isotérmica onde a variação da amostra é registrada em função do tempo e de uma temperatura constante [8].

O estudo da cinética química aborda as velocidades de reação e dos mecanismos de reação. A velocidade de uma reação química pode depender de variáveis como pressão, temperatura, presença de catalisadores e, em muitos casos, é possível conseguir melhores velocidades com a escolha apropriada das condições [9]. A estabilidade térmica de uma reação pode ser avaliada através de parâmetros cinéticos, como energia de ativação, a ordem de reação e a velocidade, podendo ser rápida ou lenta dependendo das condições em que tal reação ocorre.

Neste trabalho, objetivou-se o estudo de uma amostra de óleo pesado usada ($^{\circ}\text{API} = 14,0$) via termogravimetria (TG/DTA), usando uma faixa de temperatura de 30-900 $^{\circ}\text{C}$, em uma taxa de aquecimento de 5, 10 e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, cujos dados foram submetidos ao modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall [10, 11], a fim de se investigar os parâmetros cinéticos, tais como Energia cinética (E_a) e usando uma mistura catalisador-óleo, numa proporção estudada de 5 % em massa.

Material e Métodos

Os catalisadores mesoporosos foram sintetizadas a partir do método hidrotérmico descrito por Araujo e Jaroniec [12], usando como fonte de alumínio a pseudoboemita. Para a obtenção do material mesoporoso do tipo Al-MCM-41, tomando como base a composição do gel de síntese do MCM-41, conforme mistura reacional de composição molar: 1 CTMABr : 2 NaOH : 4 SiO_2 : 200 H_2O : x Al_2O_3 , sendo “ x ” então a razão $\text{Si}/\text{Al}=50$, significando $x=0,04$ mol. A amostra foi calcinada até atingir 450 $^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera dinâmica por duas horas, com fluxo de 100 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Na primeira hora usou-se fluxo de nitrogênio, e na segunda hora, fluxo de ar sintético.

Para caracterização da amostra via difração de raios-X (DRX), foi utilizado o método de pó, em um equipamento Rigaku modelo Mini Flex II, radiação de $\text{CuK}\alpha$, voltagem 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1 a 10 $^{\circ}$, com uma velocidade de varredura de 2 $^{\circ}.\text{min}^{-1}$. As propriedades superficiais, assim como as isotermas de adsorção e dessorção do material, foram obtidas através da adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA-1200. As isotermas de adsorção de N_2 para as amostras foram obtidas na faixa de P/P_0 de 0,05-0,95. A área superficial específica foi determinada pelo método BET, e a distribuição do tamanho do poro foi estimada pelo Barrett-Joyner-Halenda algoritmo (BJH). As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR BOMEM MB 104, utilizando o KBr como agente dispersante. Os espectros das amostras de Al-MCM-41 não calcinada e calcinada foram obtidos na região de 4000-400 cm^{-1} .

A fim de avaliar o processo de degradação termocatalítica, a amostra do petróleo pesado ($^{\circ}\text{API}=15,4$) foi submetida a análise termogravimétrica, em uma termobalança da TA Instruments, modelo SDT Q600. Para as análises, cerca de 10mg de amostra foi analisada aplicando três razões de aquecimento, da temperatura ambiente até 900 $^{\circ}\text{C}$, sendo o $\beta = 5, 10$ e 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio (N_2) a 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$. As amostras de óleo, misturadas fisicamente com o catalisador, foram preparadas levando-se em consideração a porcentagem mássica de catalisador (% m/m) testada em cada experimento. A porcentagem foi 1, 3 e 5% de AlMCM-41. O estudo cinético, para determinação da energia de ativação relativo a cada evento, foi realizado utilizando os dados de TG/DTG, de acordo com o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall.

Resultados e Discussão

De acordo com Beck et al. [3], o difratograma padrão do MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (100), (110), (200), (210) e (300). A presença de um único pico de reflexão do plano (100) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa, mas de forma desordenada (Figura 1). A técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio fornece dados para

determinar a área de superfície, volume de poros e distribuição da dimensão dos poros. A Figura 2 exibe uma isoterma do tipo IV, típica de um material uniforme mesoporosa de acordo com a nomenclatura IUPAC. Os diâmetros médios de poros foram estimados pelo método BJH na etapa de adsorção e revelaram um valor igual à 1,54nm. As propriedades superficiais, além dos parâmetros do arranjo hexagonal foram calculados e são apresentados na Tabela 1.

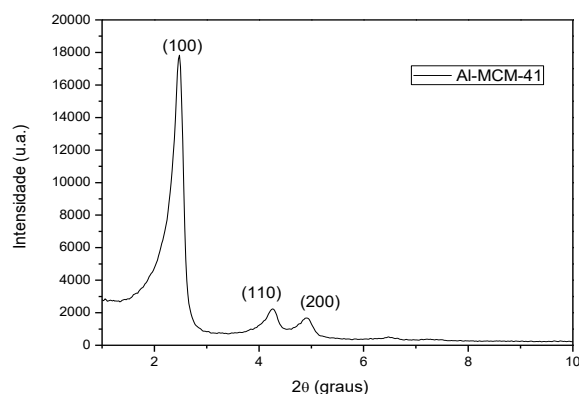


Figura 1 – Difratoograma de raios-X da amostra de AlMCM-41

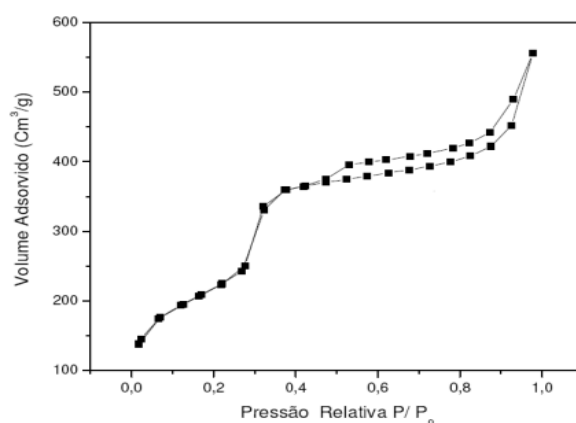


Figura 2 – Figura 2. Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ do Al-MCM-41 calcinado.

Tabela 1. Parâmetros do arranjo hexagonal mesoporoso da amostra Al-MCM-41.

Material mesoporoso	2θ	a ₀ (nm)	d ₁₀₀ (nm)	D _p (nm)	W _t (nm)	V _p (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)
AlMCM-41	2,18	4,68	4,05	1,54	3,52	0,11	854

a₀= Parâmetro de rede; D_p= Diâmetro do poro; W_t= Espessura da parede de sílica*; V_p= Volume de poros; S_{BET}= área superficial através do método de BET. * W_t = a₀ – D_p

Na Figura 3 são ilustrados os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de Al-MCM-41 calcinado e não calcinado. A principal finalidade dessa técnica é identificar, através das bandas de absorção, os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador estrutural, CTMA⁺, contido nos canais do Al-MCM-41 na forma não

calcinada. O desaparecimento das bandas referentes a esses grupos funcionais, para a amostra calcinada, mostra que o material orgânico foi removido com sucesso dos poros da peneira molecular mesoporosa. Próximo a $1228\text{-}1071\text{ cm}^{-1}$ observam-se estiramentos assimétricos Al-O-Si (13). Alguns trabalhos encontrados na literatura citaram que a absorção próxima de 1070 cm^{-1} poderia estar relacionada com a incorporação do metal Al na rede de materiais silico-porosos [14].

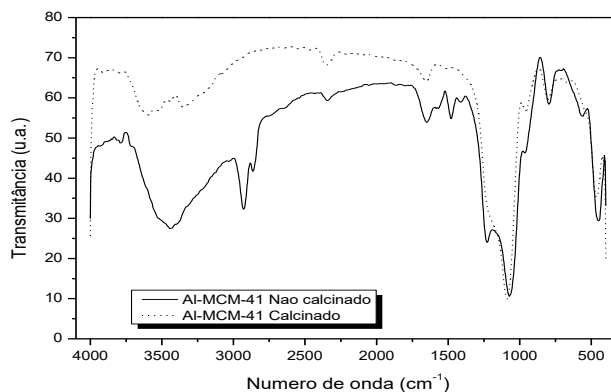


Figura 3. Espectros no infravermelho obtidos para o Al-MCM-41 não-calcinado e calcinado.

Para a análise dos óleos puros e das misturas catalisador-óleo foi usada a técnica de TG/DTG, como mostram as figuras 4, 5 e 6 respectivamente. As curvas TG/DTG referentes ao óleo mostraram duas perdas de massa bem definidas, conhecidas como regiões de destilação e cracking respectivamente (6). A primeira região a partir da faixa de temperatura de $100\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda, a partir de $380\text{-}520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após essa temperatura, nada mais significativo foi observado.

Para a análise dos óleos puros e das misturas catalisador-óleo foi usada a técnica de TG/DTG, como mostram as Figuras 4 e 5, respectivamente. O catalisador foi adicionado em proporções mássicas de 1, 3 e 5%. As curvas TG/DTG referentes ao óleo mostraram duas perdas de massa bem definidas, conhecidas como regiões de destilação e cracking respectivamente [6]. A primeira região a partir da faixa de temperatura de $100\text{-}380\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a segunda, a partir de $380\text{-}520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após essa temperatura, nada mais significativo foi observado.

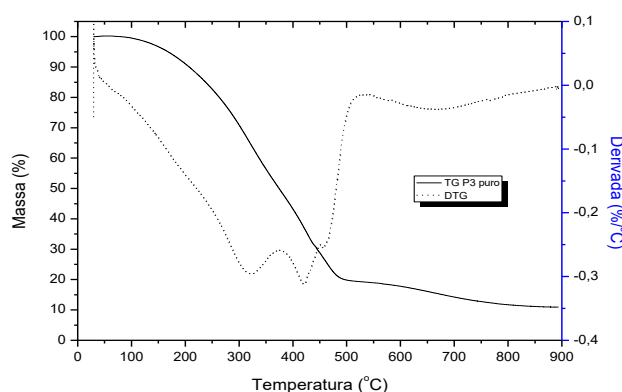


Figura 4 – Curvas TG/DTG do óleo puro usado, até temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As figuras 5(a) e (b) mostram as curvas TG e DTG da amostra de Petróleo e das misturas AlMCM-41 com petróleo, apresentaram as mesmas regiões de perdas de massa (primeira de destilação e segunda de craqueamento), contudo com faixas de temperaturas diferentes, possivelmente influenciadas pela percentagem de catalisador. Além disso, foi observado que ocorreu uma melhor separação dos eventos térmicos, especialmente quando usado o catalisador Al-MCM-41 com 3%, indicando que na região de cracking o catalisador atuou na degradação do óleo, com a quebra de moléculas grandes, gerando novos produtos.

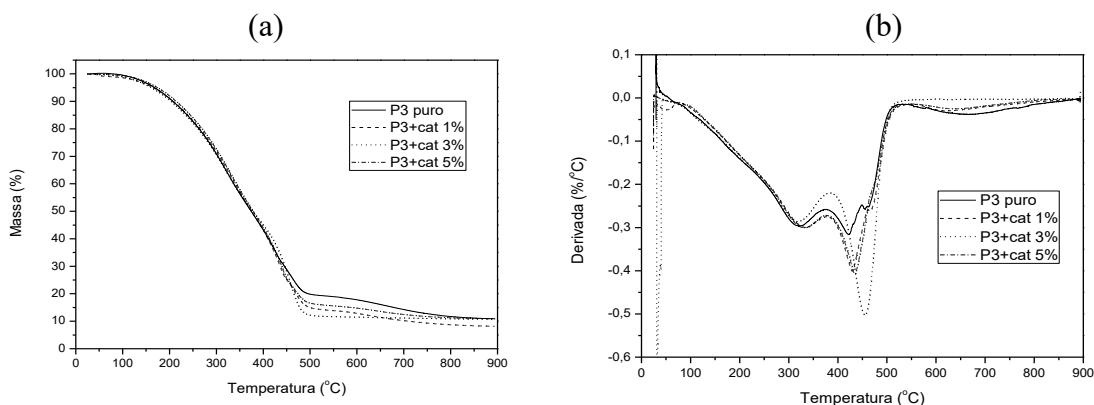


Figura 5 – (a) Curvas TG e (b) DTG do petróleo puro e das misturas AlMCM-41 com Petróleo, utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Para o estudo cinético, verificou-se a conversão via degradação térmica e catalítica. As taxas de conversão dependem da conversão (α), da temperatura (T), e do tempo (t). Para cada processo, a velocidade da reação em função do grau de conversão (α) é diferente e deve ser determinada a partir dos dados experimentais [6]. Para reações complexas, tais como a degradação de óleos pesados, a função $f(\alpha)$ é muito complexa e a aplicação do método proposto pela cinética Ozawa-Flynn-Wall [10-11] é uma forma de obter a informação de forma mais confiável para o processo total.

Assim, o método proposto permite avaliar as reações de degradação térmica e catalítica, utilizando as taxas de aquecimento diferentes. A teoria é baseada na ideia de que a energia de ativação E_a é constante para uma determinada conversão (método isoconversional). A reação química é medida por pelo menos três diferentes taxas de aquecimento (β) e as respectivas curvas de conversão são determinadas, como mostram as curvas de isoconversão na figura 6.

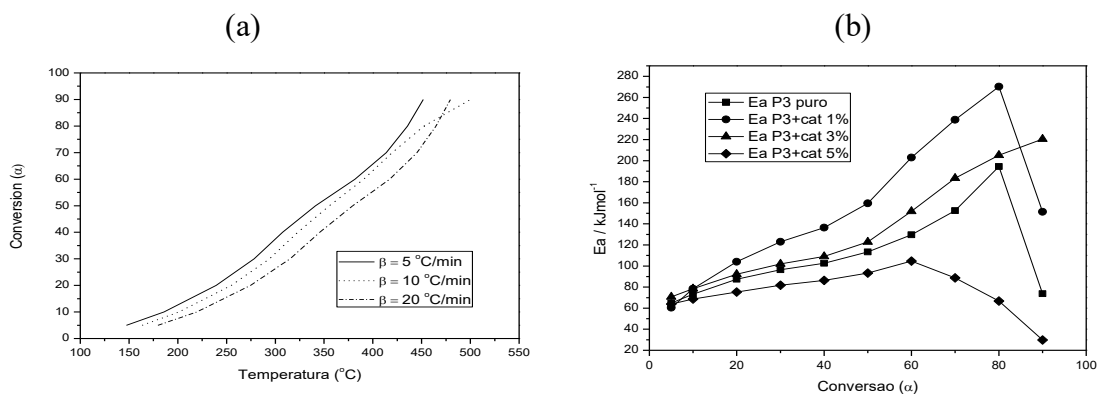


Figura 6(a) – Curvas de isoconversão referentes ao P3; (b) Conversão versus Energia de ativação do P3 puro e do P3 + AlMCM-41, com diferentes concentrações de catalisador.

A energia de ativação aparente (pois não pode ser representativo de qualquer etapa da reação individual) para a decomposição térmica de óleo P3 e degradação catalítica das misturas de óleo-catalisador são mostrados na Figura 6(a) [15]. Na tabela 2, são apresentados os valores de temperatura do 1º e do 2º pico máximo DTG, a temperatura de transição entre o evento 1 e 2 e a energia de ativação aparente do processo de decomposição, tomando como referência uma conversão (α) de 60%.

Tabela 2. Parâmetros retirados das curvas TG/DTG (à 10°C/min) do óleo e das misturas óleo e Al-MCM-41, nas diferentes percentagens.

Material	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _t (°C)	E _{am} (kJ/mol)
P3 puro	321,8	420,9	377,0	129,8
P3+cat 1%	333,3	430,5	378,0	202,9
P3+cat 3%	319,9	455,4	385,8	151,9
P3+cat 5%	333,5	436,2	375,6	104,6

T_{m1} = temperatura do 1º pico máximo DTG, T_{m2} = temperatura do 2º pico máximo DTG, T_t = temperatura de transição entre o evento 1 e 2, E_{am} = correspondente a energia do pico máximo DTG.

Analisando o gráfico da Figura 6(b) e os dados da Tabela 2, verifica-se que tanto para o petróleo bruto quanto para as misturas catalisador-óleo, as temperaturas do pico máximo e de transição da DTG apresentaram valores semelhantes, numa taxa de decomposição de 10°C/min. Enquanto para o parâmetro cinético da energia de ativação, mostrou valores bastante diferentes, indicando uma ativação catalítica do material mesoporoso, cujos valores decresceram desde o óleo bruto P3 puro de 129,8 kJ.mol⁻¹, até a mistura do P3 + cat 5% ao qual o valor diminuiu para 104,6 kJ.mol⁻¹, evidenciando a atividade catalítica da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 no processo (6,15). Contudo, observou-se que as porcentagens de 1 e 3% não tiveram eficiência catalítica, o que sugere que em testes posteriores deve-se aumentar a quantidade de Al-MCM-41 na mistura reacional.

Conclusões

A síntese do catalisador mesoporoso Al-MCM-41 pelo método hidrotérmico, obteve resultados satisfatórios quanto às caracterizações, mostrando uma alta ordenação hexagonal, com propriedades texturais interessantes para aplicação em óleos pesados, tais como área superficial elevada. Além da confirmação via FT-IR da remoção do direcionador orgânico e presença do Al na estrutura do catalisador. Com relação a técnica de TG/DTG, observou-se que o catalisador atuou diminuindo a temperatura inicial de perda de massa de ambos os eventos ocorridos. Além disso, aplicando o modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall, obtivemos valores de energia de ativação para a degradação do óleo P3 puro de 129,8 kJ.mol⁻¹ diminuindo para 104,6 kJ.mol⁻¹ para P3 + cat 5%, gerando frações leves e evidenciando que o Al-MCM-41, como catalisador mesoporoso, pode ser usado com sucesso para o processo de craqueamento catalítico de óleo pesado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras, CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.



Referências

1. SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.. *Fundamentos do Refino de Petróleo*, Ed.; Interciência, Rio de Janeiro, **2008**.
2. Petrobras, Página da Internet: Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino PROTER, <<http://www2.petrobras.com.br/portal/tecnologia.htm>>
3. 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. **J Am Chem Soc**, 114,10843, 1998.
4. UDDIN M.A.; KOIZUMI K.; MURATA K. **Polym Degrad Stab.** 56, 37–41, 1997.
5. GONÇALVES M.L.A.; MOTA D.A.P.; TEIXEIRA A.M.R.F.; TEIXEIRA M.A.G. **J Therm Anal Calorim.** 91, 341–346, 2008.
6. SILVA,E.F.B.; RIBEIRO M.P.; CORIOLANO, A.C.F.; MELO, A.C.R.; SANTOS, A.G.D.; FERNANDES JR, V.J; ARAUJO, A.S. **J Therm Anal Calorim**, 106, 793–797, 2011.
7. MACKENZIE, R. C.; **Thermoch Acta**, 73, 251, 1984.
8. GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. **Cerâmica**, 26, 17-24, 1980.
9. ATKINS, P.W.; **Físico-Química**. Ed.; 6. Universidade de Oxford, Vol.3, 32-38, 1978.
10. FLYNN, J. H.; WALL, L. **Poly Lett**, 70(6), 487-523, 1966.
11. OZAWA, T. **Thermoch Acta**, 100, 1, 109-118, 1986.
12. ARAUJO, A.S.; JARONIEC, M. **Thermoch Acta**, 345, 173-177, 2000.
13. SOUZA, M. J. B. **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
14. SELVARAJ, M.; PANDURANGAN, A.; SESHADRI, K. S.; SINHA, P. K.; LAL, K. B. **Appl Catal A: General**, 242, 347–364, 2003.
15. SALEHI, M.; CLEMENS, F.; GRAULE, T.; GROBÉTY, B. **Appl Ener**, 95, 147–155, 2012.