



DESTILAÇÃO TERMOCATALÍTICA DE PETRÓLEO PESADO UTILIZANDO MATERIAL MESOPOROSO DO TIPO AISBA-15

Maria Paula N.M.R. Almeida¹; Stephanie S. Assunção¹; Vitor L.X. Carvalho¹; Wally T. Rocha¹; Andressa C.S. Lima¹; Jilliano B. Silva¹, Valter J. Fernandes Jr¹; Antonio S. Araujo^{1,*}

¹ Laboratório de Catálise e Petroquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, 59078-970, Natal RN (*e-mail: antonio.araujo@ufrn.br)

Palavras-Chave: Destilação; Petróleo; Catálise

Introdução

Desde os primórdios das civilizações, a energia tem se tratado como uma questão de desenvolvimento para a sociedade, sempre buscando novos materiais para gerar trabalho de modo que favoreçam as necessidades mais básicas, até as mais complexas. O petróleo como uma energia renovável vem sendo utilizado desde o séc. XIX, sua alta demanda vem gerando esgotamento de poços, resultando em mais estudos a respeito de um melhor aproveitamento do petróleo pesado. Os saberes sobre destilação catalítica de petróleo têm se desenvolvido positivamente nas últimas décadas, refletindo a crescente importância dessa tecnologia no setor petroquímico. Estudos anteriores destacam que a destilação termocatalítica não apenas melhora a eficiência do processo de conversão, mas também permite a produção de produtos com características desejáveis pelo mercado, como maior octanagem e menor teor de impurezas. Este tipo de destilação tem surgido como uma tecnologia crucial na conversão de petróleo bruto em produtos de maior valor agregado. Este processo, que envolve a quebra de moléculas complexas em frações mais simples sob condições de temperatura elevadas, permite a produção eficiente de combustíveis e produtos químicos.

Petróleos com características físicas e químicas distintas apresentam comportamentos variados durante o processo de destilação, influenciando tanto a eficiência da conversão quanto a qualidade dos produtos finais. Este trabalho visa analisar como as variações na densidade do petróleo influenciam as condições ideais de temperatura durante o procedimento de destilação, propor recomendações para otimização do processo, visando aumentar a eficiência da conversão e a qualidade dos produtos, ao mesmo tempo em que se minimizem os impactos ambientais associados e dentre outros. A destilação catalítica de resíduos atmosféricos de petróleo tem sido realizada sobre materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-41, os quais foram ativos e seletivos para obtenção de combustíveis líquidos, na faixa de gasolina e diesel (Morais et al., 2023). Assim, o craqueamento catalítico pode ser aplicado para transformar frações pesadas em produtos de maior valor agregado. Catalisadores mesoporosos como sílica bimodal, MCM-41 e SBA-15 têm sido eficazes na quebra de moléculas de hidrocarbonetos complexos, promovendo reações mais rápidas e seletivas [Coutinho et al., 2024, Souza et al., 2021).

A pesquisa sobre a destilação termocatalítica em petróleo com diferentes densidades é de grande relevância por inúmeras razões: eficiência energética, diversificação de fontes de energia e inovação tecnológica, sendo um tema de pesquisa promissor para o beneficiamento de resíduos e frações pesadas de petróleo. Desta maneira, esta pesquisa não apenas enriquece o conhecimento científico sobre processos petroquímicos, mas também oferece direções práticas

que podem beneficiar a indústria e a sociedade como um todo. Este trabalho tem como objetivo avaliar o material mesoporoso AISBA-15 como catalisador para o processo de destilação de petróleo pesado, visando a obtenção de combustíveis líquidos de alto valor agregado.

Materiais e Métodos

Síntese do catalisador AISBA-15

A síntese do catalisador mesoporoso do tipo AISBA-15 com razão molar Si/Al = 50 foi realizada pelo método hidrotérmico, usando os seguintes reagentes: tetraetilortossilicato - TEOS, Sigma-Aldrich, 98%, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Pseudoboemita - AlOOH , Vista Chemical Company, 70% Al_2O_3 , Pluronic P123 (Triblock Copolymer, BASF Co., PM médio = 5750 g/mol, ácido clorídrico (Merck, HCl, 37% vol.) e água destilada. A síntese hidrotérmica foi realizada usando autoclave de Teflon de 250 mL envoltas em uma proteção de aço inoxidável fabricada pela Parr Instrumentos (Coutinho et al., 2024). Os reagentes foram misturados para obter um hidrogel reativo com uma composição molar de 0,017P123:1,0 TEOS: $x\text{Al}_2\text{O}_3$:5,7HCl:193H₂O. O valor de “x” foi usado para manter a razão molar Si/Al = 50. Inicialmente, o direcionador P123 foi dissolvido em HCl e água destilada, com agitação e aquecimento a 35 °C. Nesta temperatura, a fonte de sílica, tetraetilortossilicato (TEOS), foi adicionada. A mistura foi mantida sob agitação por 24 h, para obter um gel homogêneo. Então, foi transferido para a autoclave e armazenado em um forno por 48 h, previamente aquecido a 100 °C.

Uma vez concluídas as sínteses hidrotérmicas, os materiais obtidos foram filtrados a vácuo e lavados com 50 mL de uma solução a 2% em volume de ácido clorídrico em etanol. Este procedimento facilita a remoção do diretor orgânico dos poros do material, reduzindo o tempo de calcinação. Após este procedimento, cada material foi colocado para secar em temperatura ambiente por 24 h. Para remover completamente o P123 dos poros das peneiras moleculares mesoporosas, foi usada a técnica de calcinação. Neste procedimento, a amostra foi submetida ao aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com um fluxo de 100 mL min⁻¹ e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Ao atingir 500 °C, o material permaneceu por uma hora sob nitrogênio no mesmo fluxo. Após esse tempo, o gás foi trocado para ar sintético (gás reativo) e aquecido na temperatura da amostra por mais uma hora com um fluxo de 100 mL min⁻¹, sendo denominado de AISBA-15.

Para confirmar a estrutura do catalisador AISBA-15, foi realizada a caracterização físico-química por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades de área superficial e porosidade foram determinadas por adsorção de nitrogênio utilizando o método de BET.

Destilação catalítica

Para a aplicação da metodologia de destilação, inicialmente foram selecionadas duas amostras de petróleo, procedentes de campos de produção do estado do Rio Grande do Norte, sendo classificadas como petróleo médio e pesado, de acordo com os respectivos graus API. As amostras foram denominadas de PET02, PET03 e PET04, as quais apresentaram valores de BSW de 0% conforme o necessário, para iniciar a destilação.

De acordo com ANP, 2022, Resolução nº 874/2022 – Escala hidrométrica utilizada para determinação da densidade relativa de líquidos, idealizada pelo American Petroleum Institute - API, juntamente com o National Institute of Standards and Technology – NIST, °API relaciona-se com sua densidade γ (em relação à água) pela fórmula $^{\circ}\text{API} = 141,5/\gamma - 131,5$.

Assim, um petróleo menos denso (dito “mais leve”) tem um grau API mais elevado. A classificação do petróleo de acordo com sua densidade não é mundialmente padronizada. No Brasil, o Regulamento Técnico de Reservas de Petróleo e Gás Natural, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelece a seguinte classificação: Petróleo leve: $\gamma \leq 0,87$ ($^{\circ}\text{API} \geq 31,1$); Petróleo mediano: $0,87 < \gamma \leq 0,92$ ($22,3 \leq ^{\circ}\text{API} < 31,1$); Petróleo pesado: $0,92 < \gamma \leq 1,00$ ($10^{\circ} < ^{\circ}\text{API} \leq 22^{\circ}$); Petróleo extrapesado: $\gamma > 1,00$ ($^{\circ}\text{API} < 10^{\circ}$).

Para o procedimento de destilação térmica foi utilizada cerca de 50g de petróleo. A destilação catalítica foi realizada com petróleo pesado contendo cerca de 10% de catalisador mesoporoso AISBA-15 calcinado. O processo de destilação catalítica foi realizado utilizando em um sistema reacional de acordo com a Figura 1.

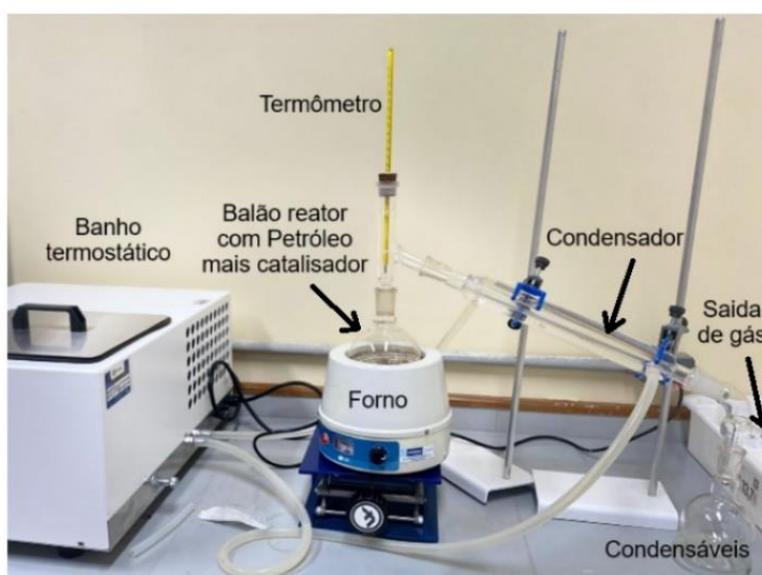


Figura 1. Sistema reacional utilizado para a destilação térmica e catalítica de petróleo.

O sistema de destilação catalítica consiste em um balão reator de 500 mL contendo petróleo mais catalisador, inserido em uma manta aquecedora com controlador de temperatura, termômetro indicador da temperatura onde ocorre o fracionamento do petróleo, e o sistema condensador e coletor de amostra líquida, com saída de gases. As temperaturas foram anotadas e as frações dos produtos condensáveis foram pesadas em balança analítica digital. Ao final do processo, a massa do resíduo final foi obtida, e as frações mássicas de gases leves foram quantificadas por diferença de massa.

Resultados e Discussão

Caracterização do AISBA-15

O difratograma de raios X (DRX) do material obtido, mostrado na Figura 2(a), foi utilizado para identificar a estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos do tipo

SBA-15 (Zhao et al., 1998). Foi dada ênfase à observação da obtenção dos três principais picos de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200). Mais dois picos são observados, cujos índices de Miller são (210) e (300), indicando excelente uniformidade textural do material. Os três primeiros picos são característicos de uma simetria hexagonal bidimensional de $p6mm$, comum aos materiais do tipo SBA-15 (Dhar et al., 1998, Kumaran et al., 2005). Os dados obtidos a partir do DRX são sumarizados na Tabela 1.

Na Figura 2(b) é mostrado a micrografia eletrônica de varredura do AISBA-15. Esta análise foi realizada com o objetivo de observar a morfologia do material. Pode-se observar que fibras de as dimensões micrométricas foram obtidas a partir da adesão linear de nódulos de partículas submicrométricas, indicando que esta corresponde a fase da SBA-15 com alto grau de ordenação e porosidades. A estrutura e o sistema de poros do material obtido mostrado ordenação hexagonal mesoporoso com os microporos é mostrado na Figura 3.

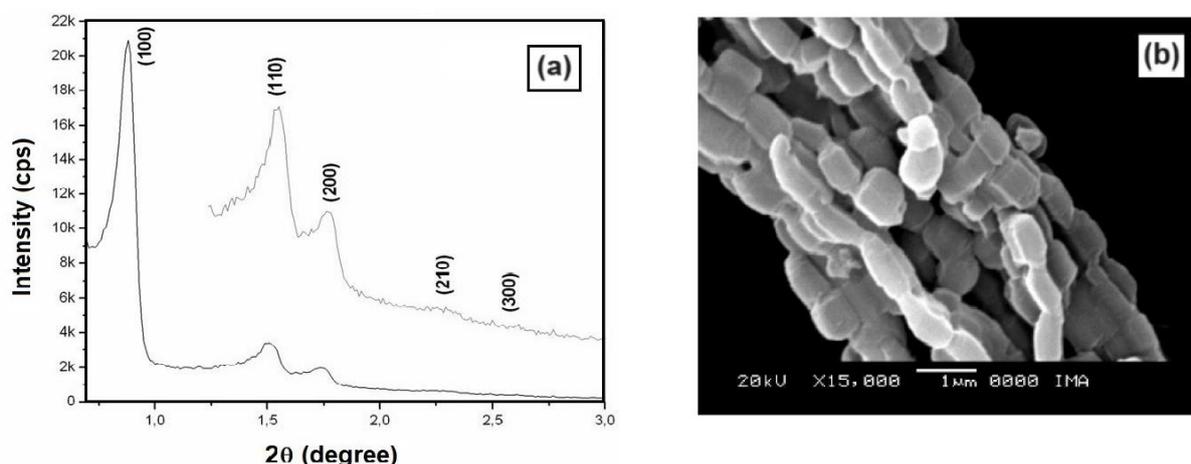


Figura 2: (a) Difratoograma de raios X, mostrando os índices de Muller, e (b) micrografia eletrônica de varredura do catalisador AISBA-15.

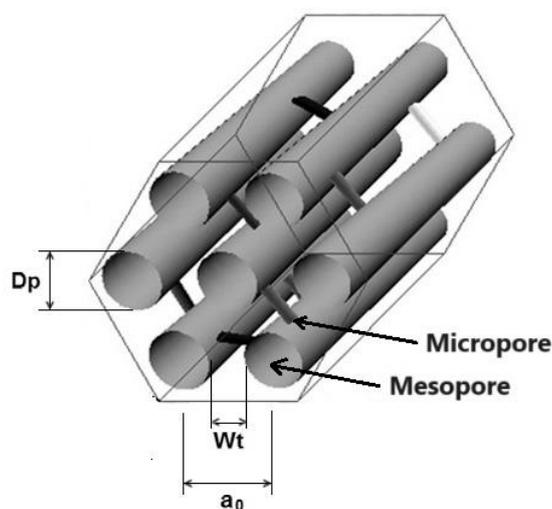


Figura 3: Arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa do SBA-15, mostrando o parâmetro mesoporoso (a_0), espessura da parede (Wt) e diâmetro do tamanho do poro (Dp).

Tabela 1: Propriedades cristalográficas do material mesoporoso AISBA-15 calcinado.

Catalisador	(hkl)	2θ (grau)	$d_{(hkl)}$ (nm)	a_0 (nm)
AISBA-15 (Si/Al=50)	(100)	0.892	9.91	11.44
	(110)	1.503	5.88	
	(200)	1.738	5.08	
	(210)	2.282	3.87	
	(300)	2.610	3.38	

A isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, bem como a distribuição dos diâmetros dos poros, obtidas para a amostra AISBA-15, são apresentadas na Figuras 4(a) e (b), respectivamente. Pode-se observar que foram obtidas isotermas do tipo IV nas amostras, de acordo com a classificação IUPAC, que é característica de materiais mesoporosos. Dessa forma, a histerese encontrada foi do tipo I, que é característica de materiais com sistema de poros cilíndricos ou feitos de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanho uniforme (Thommes et al., 2015). As propriedades superficiais e porosidade são dados na Tabela 2.

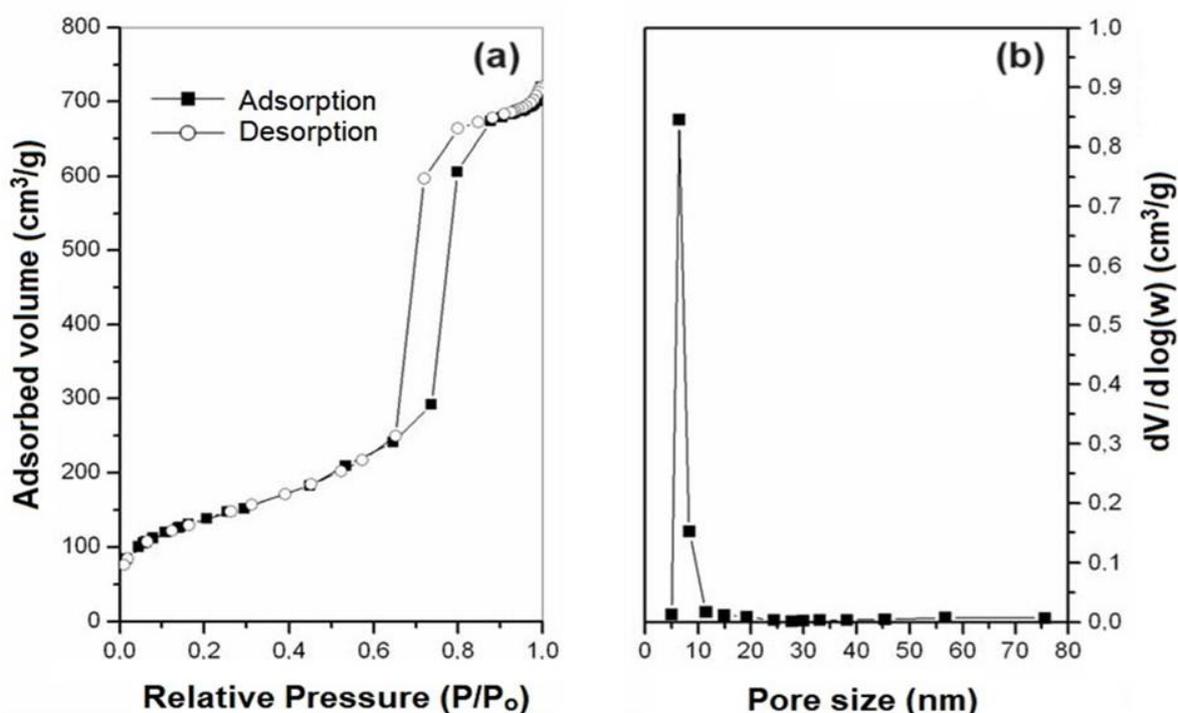


Figure 4: (a) Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio; e (b) distribuição do tamanho de poros do catalisador AISBA-15.

Tabela 2: Propriedades superficiais do material mesoporoso AISBA-15.

Amostra	a_o (nm)	Dp (nm)	Wt (nm)*	Vp (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)
AISBA-15	11.4	6.9	4.53	1.07	495

a_o : mesoporous parameter; Dp: Pore diameter; Wt: Wall thickness

*(Wt = $a_o - Dp$); Vp: Pore volume.

Análise dos dados de destilação

Os dados coletados de frações mássicas dos compostos voláteis (gases leves), frações líquidas (condensáveis) e resíduo final de destilação foram alimentados no Excel e analisados estatisticamente para determinar os gráficos entre a temperatura e a quantidade das frações devidamente coletadas.

Os resultados obtidos destacam as características da destilação de petróleos com diferentes graus API, como verificado na Tabela 3. A partir dos dados de grau API, os petróleos utilizados foram classificados como extra-leve (PET03), médio (PET04) e pesado (PET02), sendo esta última a que apresentou a maior concentração de resíduos (mais de 50%). Assim, esta amostra (PET02) foi selecionada para realização dos estudos de destilação catalítica. Para esse fim, cerca de 10% m/m do catalisador mesoporoso AISBA-15, foi incorporado ao sistema de destilação de petróleo pesado (PET02), por mistura física, com o objetivo de verificar as faixas de reação onde ocorrem o craqueamento das moléculas, seguido de reação com os sítios catalíticos ativos da AISBA-15, visando aumentar a porcentagem de frações destiladas ao término do processo.

Tabela 3: Frações de destilação simples de petróleo, sem catalisador.

Amostra	Fração total (Classificação)*	Fração total (%)	Fração condensada	Resíduos	Voláteis
PET 02	20,2 (Pesado)	50,80	6,20	43,35	1,24
PET 03	56,3 (Extra-leve)	49,98	33,74	12,40	3,84
PET 04	27,4 (Médio)	50,04	7,32	41,74	0,98

(*) Classificação do petróleo, segundo a ANP (Resolução ANP nº 874/2022)

De acordo com os dados da Tabela 3, as características distintas dos petróleos influenciam diretamente na obtenção das frações destiladas, em função de sua natureza química. O petróleo pesado apresentou uma fração condensada de 12,20% a partir de uma amostra de 50,79g, resultando em 2,44% de voláteis, com a maior parte do material residual (cerca de 85%). De modo semelhante, o petróleo médio exibiu uma fração condensada de 14,60% em uma amostra de 50,04g, com 1,96% de voláteis e a maior porção em resíduo. Em contrapartida, o petróleo extra-leve, é caracterizado por maiores concentrações de hidrocarbonetos de baixo peso molecular apresentou um rendimento elevado, conforme esperado (Szklo et al., 2012). A

fração condensada foi de 67,50% a partir de uma amostra de 49,98 g, resultando em 7,70% de voláteis, com menos da metade da amostra convertida em resíduo. Uma melhor comparação dos produtos obtidos, pode ser visualizado na Figura 5.

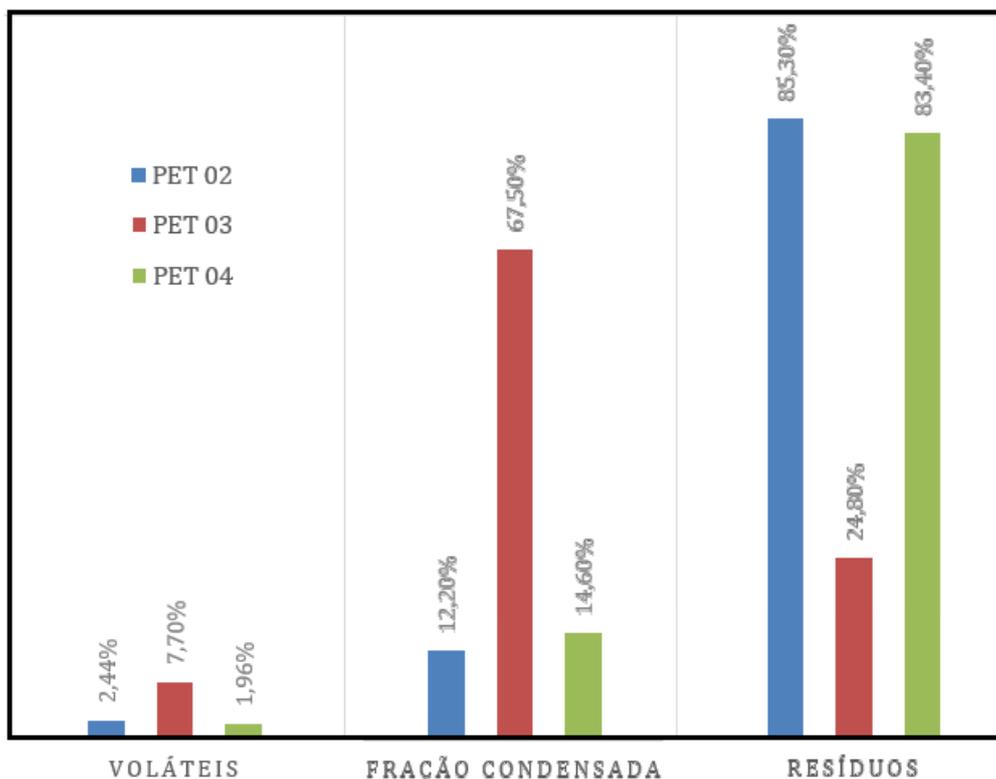


Figura 5: Distribuição percentual das frações de gases leves (voláteis); combustíveis (fração condensada) e resíduos das amostras de petróleo, obtidas por destilação sem catalisador.

De acordo com os dados da Tabela 4 e como mostrado na Figura 2, as características distintas dos petróleos influenciam diretamente na obtenção das frações destiladas, em função de sua natureza química. O petróleo pesado apresentou uma fração condensada de 12,20% a partir de uma amostra de 50,79g, resultando em 2,44% de voláteis, com a maior parte do material residual (cerca de 85%). De modo semelhante, o petróleo médio exibiu uma fração condensada de 14,60% em uma amostra de 50,04g, com 1,96% de voláteis e a maior porção em resíduo. Em contrapartida, o petróleo extra-leve, é caracterizado por maiores concentrações de hidrocarbonetos de baixo peso molecular apresentou um rendimento elevado, conforme esperado (Szklo et al., 2012). A fração condensada foi de 67,50% a partir de uma amostra de 49,98 g, resultando em 7,70% de voláteis, com menos da metade da amostra convertida em resíduo.

De acordo com os dados obtidos, a amostra de PET02 foi submetida ao processo de destilação catalítica utilizando 10% m de catalisador. Sugere-se que a formação de produtos deverá ocorrer de acordo com as seguintes etapas: aquecimento do petróleo; degradação térmica das moléculas volumosas; acessibilidade e adsorção das moléculas craqueadas aos mesoporos da AISBA-15; formação de produtos; dessorção dos produtos para superfície externa do catalisador, com subsequente condensação e coleta dos produtos. Os dados das frações de voláteis, condensáveis e resíduos, são visualizados graficamente na Figura 6.

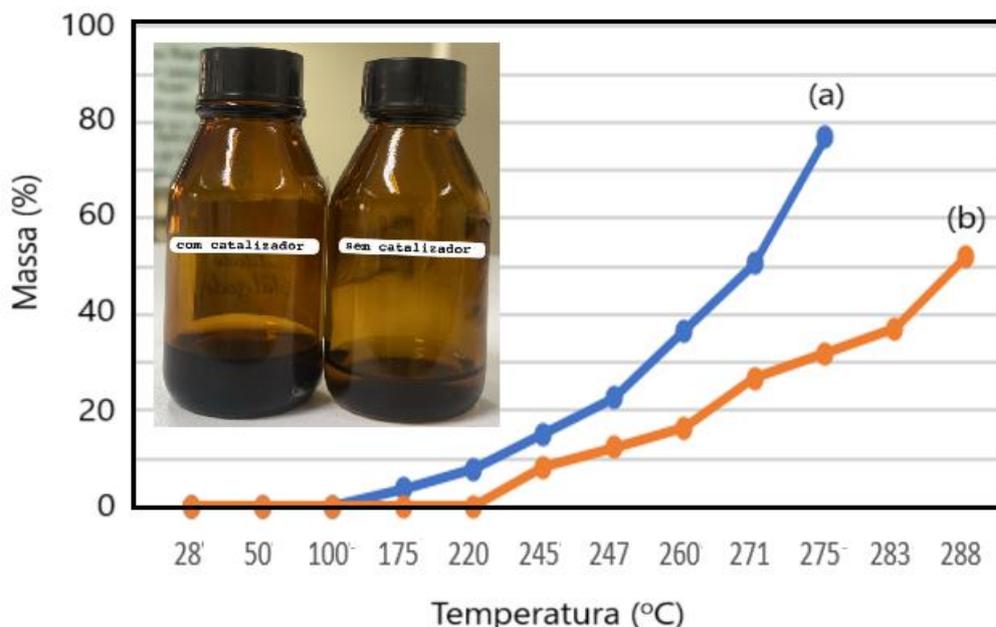


Figura 6: Gráfico mostrando a variação da quantidade de produtos líquidos coletados em função da temperatura observada na destilação: (a) com catalisador AISBA-15; (b) sem catalisador.

O cálculo da fração condensada $[(\text{massa da fração} / m \text{ total}) \times 100\%]$ indicou que o catalisador promoveu uma quebra mais eficiente das moléculas, resultando em 15,44% de condensado, 85% de resíduos e uma fração de 10% de voláteis perdidos. Atingida a temperatura de 275°C, foi observado um pico no processo de destilação, resultando em um gotejamento do condensado com intervalo de 5 a 9 segundos até o término do procedimento, sendo assim, um parâmetro importante para o andamento de outros processos industriais

Em comparação, o processo sem catálise resultou em 10,4% de frações destiladas – aproximadamente 5% a menos do que com o catalisador – com 86,36% de resíduos e 3,36% de voláteis perdidos. Esses dados demonstram a eficácia do catalisador no aumento da eficiência da destilação e na redução da perda de voláteis. Esses resultados se relacionam com a literatura [9], e reforçam a importância de catalisadores em processos de destilação de petróleos densos. Além disso, os dados podem servir de base para reajustes em processos industriais de craqueamento, visando que a seleção e a aplicação de catalisadores específicos têm a capacidade de melhorar grandemente a eficiência de destilação e refino.

Conclusões

Neste trabalho, foi demonstrado o efeito de material de aluminossilicato mesoporoso tipo AISBA-15 na destilação catalítica para obtenção de produtos de maior valor agregado, na faixa de combustíveis líquidos (gasolina e diesel). A caracterização do AISBA-15 por análise de adsorção-dessorção de nitrogênio mostrou que os materiais AISBA-15, com razão Si/Al = 50 apresenta área de superfície, diâmetro e volume de poro apropriados para a utilização como catalisador para processamento de moléculas volumosas de hidrocarbonetos, como aquelas presente em petróleo pesado. As propriedades cristalográficas por análise de difração de raios



X mostraram que a estrutura hexagonal mesoporosa contendo microporos foi obtida. A atividade catalítica sugere que a ordenação e o canal de poro aberto do catalisador AISBA-15 são apropriados para conversão de petróleo e seletividade para maior obtenção de combustíveis, em comparação à destilação sem catalisador. Portanto, é evidente que o processo visou utilizar um catalisador de poros maiores para aumentar a acessibilidade de moléculas volumosas e acelerar a reação de craqueamento, direcionando a conversão das moléculas maiores em frações menores, aumentando a eficiência do processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), IQ/UFRN e CNPq.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). RESOLUÇÃO ANP nº 874/2022 – Escala hidrométrica utilizada para determinação da densidade relativa de líquidos, 2022.

COUTINHO, A.C.S.L.S.; BARROS, J.M.F.; ARAUJO, M.D.S.; SILVA, J.B.; SOUZA, M.J.B.; DELGADO, R.C.O.B.; FERNANDES JR., V.J.; ARAUJO, A.S. Hydrodesulfurization of Thiophene in n-Heptane Stream Using CoMo/SBA-15 and CoMo/AISBA-15 Mesoporous Catalysts. *Catalysts*, 14, 198, 2024.

DHAR, G.M.; KUMARAN, G.M.; KUMAR, M.; RAWAT, K.S.; SHARMA, L.D.; RAJU, B.D.; RAO, K.S.R. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Catal. Today*, 99, 309-314, 2005.

KUMARAN, G.M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L.D.; DHAR, G.M.; RAO, K.S.R. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. *Appl. Catal. A Gen.*, 305, 123-129, 2006.

MORAIS, C.G.D.P.; SILVA, J.B.; ALMEIDA, J.S.; OLIVEIRA, R.R.; ARAUJO, M.D.S.; FERNANDES, G.J.T.; DELGADO, R.C.O.B.; CORIOLANO, A.C.F.; FERNANDES, V.J., JR.; ARAUJO, A.S. Catalytic Distillation of Atmospheric Residue of Petroleum over HY-MCM-41 Micro-Mesoporous Materials. *Catalysts*, 13, 296, 2023

SOUZA, M. R. O.; SILVA, J. M. R.; ARAUJO, M. D. S.; ALMEIDA, J. S.; FERNANDES, V. J.; CORIOLANO, A. C. F.; DELGADO, R. C. O. B.; ARAUJO, A. S. Kinetic study of distillation and cracking of heavy oil on bimodal meso–macroporous materials of silica and aluminosilicate by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146, 1737-1751, 2021.

SZKLO, A.S; ULLER, V.C; BONFÁ, M.H.P. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 87, 1051–1069. 2015.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548–552, 1998.