



DEGRADAÇÃO TÉRMICA E CATALÍTICA DE PETRÓLEO USANDO ZEÓLITA H-Y E MATERIAL MESOPOROSO MCM-41

Gabriel F. S. Barbosa¹, Cláudio W. A. de Medeiros², Ana C. F. Coriolano³, Antonio S. Araujo⁴

¹ Discente de Graduação do Curso de Engenharia de Petróleo e Gás da Universidade Potiguar/ UnP – *Laureate International Universities* – bielfernando@hotmail.com - ² Mestrando do Mestrado Profissional em Engenharia de Petróleo e Gás da Universidade Potiguar/ UnP – *Laureate International Universities* – claudiomedeiros@uol.com.br - ³ Geóloga, Advogada, Professora Doutora da Universidade Potiguar/ UnP – *Laureate International Universities* – catarinaufrn@yahoo.com - ⁴ Professor Doutor da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – antonio.ufrn@gmail.com

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo geral o estudo de reação da degradação do petróleo grau API 22,1 na presença e na ausência de catalisadores. Para esta finalidade, os processos foram conduzidos com zeólita H-Y, com MCM-41, e na presença dos dois juntos. Foi avaliada a energia de ativação (E_a) para o processo de degradação do óleo com e sem os catalisadores utilizando um reator de batelada em vaso aberto, variando-se a temperatura e o tempo de reação. Os experimentos foram conduzidos com 1 g de petróleo e 10% em massa de catalisador. O grau de conversão foi determinado via gravimetria conhecendo-se a massa inicial de amostra e quantidade de material degradado para cada temperatura e tempo. Os valores obtidos foram comparadas com a da amostra de petróleo sem catalisador. Verificou-se que na presença dos catalisadores obtivemos reações químicas e sem a presença dos mesmos, houve apenas evaporação levando em consideração os valores da energia de ativação.

Palavras-chave: Degradação, catalisador, cinética.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, considerável quantidade de pesquisa e desenvolvimento tem sido realizada, com a finalidade de se obter combustíveis e matérias-primas. Essas pesquisas visam o aperfeiçoamento dos subprodutos do petróleo e a obtenção de frações mais leves com a ajuda de catalisadores, levando em consideração o valor de mercado que os produtos finais possuem.

Quando se pensa em catalisadores, pensa-se em muitas vezes nas enzimas, pois sem elas muitas das reações nos seres vivos não aconteceriam. Mas quando se fala em catalisadores na indústria do petróleo, pensamos em

substâncias que permitam que as reações aconteçam, e/ou melhorem o rendimento das reações de refino. O primeiro zeólito mineral (stilbita) foi descoberto na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756); no entanto apenas em 1926 as características de adsorção dos zeólitos (em especial a chabazita) foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å (ångström) de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo "peneira molecular". A natureza microporosa dos zeólitos (< 2nm de diâmetro) permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros.



A produção de derivados de petróleo em especial a gasolina processo de craqueamento catalítico mostra a interdisciplinaridade da química e a importância da ciência e da tecnologia para o desenvolvimento do país. Ao longo da história, alguns materiais, em especial as zeólitas, ajudaram o Brasil a evoluir muito na produção de derivados nobres do petróleo. Elas apresentam uma grande diversidade de formas e arranjos estruturais, que lhes atribui a seletividade, muito importante em reações de craqueamento. Seus sítios ácidos lhes permitem participar com bom aproveitamento em reações como catalisadores. Esse trabalho mostra a evolução histórica dos métodos de craqueamento no mundo, aplicações das zeólitas na indústria do petróleo, com alguns exemplos de estruturas, explicando sua seletividade e seus sítios ácidos, apresentando um mecanismo comum de craqueamento, tanto de reações primárias quanto reações secundárias. Estes catalisadores, oriundos de refinarias de petróleo, possuem ainda boa atividade catalítica, podendo ser empregados em outros tipos de processo. O catalisador é constituído de uma matriz (alumina), de um ligante (sílica) e de uma zeólita Y trocada em geral com terras raras. Neste trabalho foi estudada cinética da degradação catalítica do óleo de petróleo na presença dos catalisadores H-Y e MCM-41 com o objetivo de analisar a degradação observando as energias de ativação, comparando com a degradação do óleo puro. A estrutura da zeólita H-Y, e da MCM-41 com seus sistemas de poros específicos, é mostrada na Figura 1.

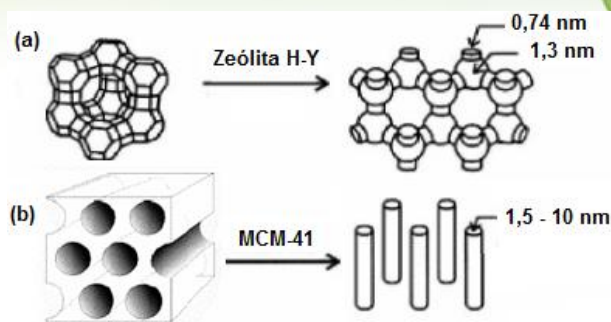


Figura 1: (a) Arranjo estrutural da zeólita X e Y com seu sistema de microporos; (b) Estrutura do MCM-41 e seus mesoporos.

2. METODOLOGIA

O petróleo de $^{\circ}$ API 22 foi obtido em plataforma Petrobras de campos de produção do Estado do RN.

Os catalisadores utilizados foram zeólita H-Y, pertencente à família FAU (Faujasita), a qual foi obtida a partir da calcinação de uma amostra comercial NH₄-Y procedente da *Zeolyst*, e o material mesoporoso MCM-41 (*MCM: Mesoporos Composition of Matter*).

Para o processamento do petróleo, cerca de 1g do petróleo recebeu adição de 10% em massa do catalisador: H-Y, MCM-41 ou mistura 1:1 de H-Y/MCM-41. As amostras de petróleo foram codificadas como: Óleo Puro (Óleo sem a presença de nenhum catalisador), Óleo/H-Y (Óleo com o catalisador H-Y), Óleo/MCM-41 (Óleo com o catalisador MCM-41) e Óleo/(HY+MCM-41).

As massas relativas às degradações das amostras foram analisadas através de uma balança de precisão da marca Marte nas temperaturas de 200; 300; 400 e 500 °C, a tempos de contato variando de 4 a 60 min. O reator utilizado consiste de um sistema em batelada, leito de lama, em vaso aberto inserido num forno-mufla, com controlador de temperatura e sistema de saída de gases (*trapp*), como pode ser visualizado na Figura 2.

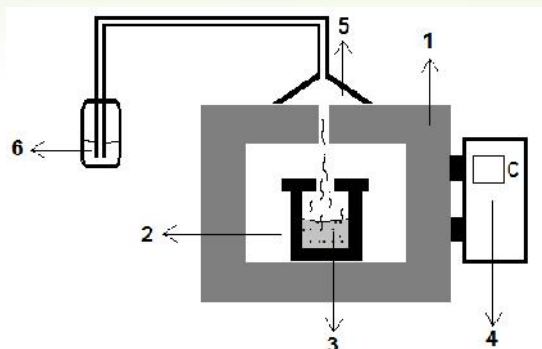


Figura 2: Esquema do sistema catalítico, onde 1: forno-mufla; 2: reator em vaso aberto; 3: petróleo com catalisador; 4: Indicador e controlador de temperatura; 5: exaustão; 6: *trapp* para gases.

Para o processo de degradação foram utilizados reatores em vaso aberto, (cadinhos), onde eram introduzidos, com o auxílio de pegadores, em um forno-mufla da marca Digimec FHMP. Os reatores com as amostras só eram inseridos no forno, quando este atingia a temperatura desejada (200; 300; 400 e 500 °C). A temperatura do sistema era controlada por um pirômetro contendo um termopar. A reação foi monitorada variando-se o tempo de 4 a 60 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o processo de degradação térmica e catalítica, foram determinados os percentuais de conversão, que estão relacionados ao grau de avanço da reação com o tempo. Conhecendo-se a massa inicial (m_0) do material a ser degradado e a massa após a degradação em função de diferentes tempos de reação (m_t), o grau de conversão da reação (C%) foi determinado, utilizando-se a seguinte equação:

$$C(\%) = \left(\frac{m_0 - m_t}{m_0} \right) \times 100$$

O uso de catalisadores sólidos nas degradações de petróleo requer informações relativas aos parâmetros

cinéticos, principalmente, no que se refere a energia de ativação do processo.

Foi observado que a conversão aumentou com a temperatura e com o tempo, permanecendo praticamente constante após cerca de 40 minutos de reação. A partir da tangente de cada curva, foram determinadas as constantes de velocidade (k) para cada temperatura absoluta T .

A cinética da decomposição das amostras de petróleo puro e com catalisador, foram estudadas através dos parâmetros de Arrhenius.

A dependência da constante de velocidade com a temperatura, através da expressão matemática:

$$k = A \cdot e^{(-E_a / RT)}$$

$$\ln k = \ln A - (E_a / RT)$$

Onde K , é a constante de velocidade; A é conhecido como “constante de Arrhenius” ou fator pré-exponencial; E_a corresponde à energia de ativação; R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T é a temperatura absoluta.

As grandezas E_a e A são conhecidas como parâmetros de Arrhenius. A construção do gráfico referente à expressão de Arrhenius, ou seja, $\ln k$ versus $1/T$, fornece: $\ln A$ que corresponde ao coeficiente linear. Sabendo-se que o coeficiente angular é igual a $-E_a/R$, obtém-se a energia de ativação do processo. O gráfico relativo aos dados obtidos para o processo de degradação térmica e catalítica do petróleo são visualizados na Figura 3.

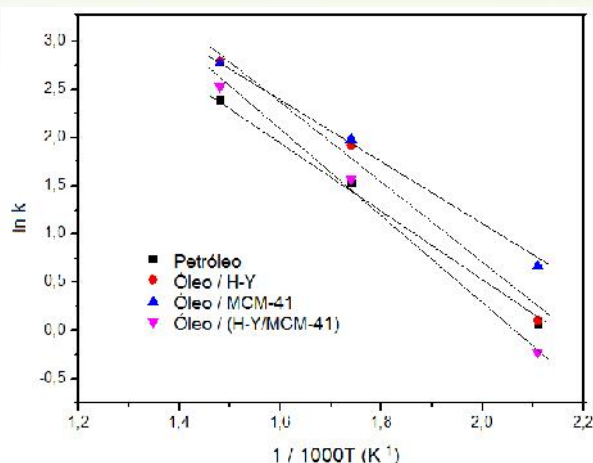


Figura 3: Gráfico de Arrhenius, ($\ln k$) em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$), para determinação da energia de ativação.

Como pode ser visualizado na Figura 3, colocando-se num gráfico os valores de ($\ln k$) em função do inverso da temperatura absoluta ($1/T$), obtém-se uma reta e através da equação de Arrhenius foram obtidos as energias de ativação, cujos valores são dados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de energia de ativação observados para as degradações.

AMOSTRA	Ea (kJ/mol)
Petróleo	27
Óleo / H-Y	37
Óleo / MCM-41	29
Óleo / (HY+MCM-41)	33

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que os catalisadores H-Y e MCM-41, isolados ou misturados formando o híbrido micromesoporoso (H-Y/MCM-41), foram ativos para o processo de degradação catalítica de petróleo, na faixa de temperatura de 200 a 400 °C, usando reator de batelada, com 10% em massa de catalisador. A partir dos dados cinéticos, observou-se a seguinte ordem de energia de ativação:

Petróleo < MCM-41 < HY/MCM-41 < H-Y. Estes valores sugerem que a amostra de petróleo apenas sofreu o processo de vaporização e destilação, sem reação, até 400 °C, seguindo-se com degradação térmica com formação de óleo residual acima de 400 °C. Para os catalisadores, observou-se que o petróleo evaporado sofreu reação com os sítios ácidos dos materiais, formando frações mais leves de hidrocarbonetos. A zeólita H-Y, apresentou maior percentual de conversão para gases leves e gasolina, enquanto que o MCM-41 formou mais diesel.

5. AGRADECIMENTOS

ANP, CNPq, FINEP e Petrobras

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MEDEIROS, R. de A; VIEIRA, E. B; BARRETO, L. S; **Caracterização tecnológica da zeólita natural chabazita e aplicação para a degradação catalítica de polietileno.** 1998, 93p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Rio Grande do Norte - RN.

OLIVEIRA, A, H. **Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc).** 2014, 75p. (Artigo) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense. Disponível em <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2396/1285>> Acesso em: 28 Março. 2015.