

AVALIAÇÃO DA DESATIVAÇÃO DAS ZEÓLITAS HY E HZSM-5 POR GASÓLEO DE VÁCUO LEVE USANDO TESTE DE MICROATIVIDADE E TERMOGRAVIMETRIA

SHUTDOWN ASSESSMENT OF ZEOLITES HY AND HZSM-5 IN VACUUM LIGHT OF DIESEL AND USING MICROACTIVITY THERMOGRAVIMETRY TEST

ANA C. F. CORIOLANO

Doutora em Geodinâmica e Geofísica (UFRN). Advogada. Professora na Universidade Potiguar (UnP). E-mail: catarina.coriolano@unp.br

CLÁUDIO WILLIAMS A. DE MEDEIROS

Mestrando em Engenharia de Petróleo e Gás. Universidade Potiguar (UnP). E-mail: claudiomedeiros@uol.com.br

GLAUBER JOSÉ TUROLLA FERNANDES

Doutor em Química. Doutor em Engenharia de Materiais. Ctgas-ER/Universidade Potiguar (UnP). E-mail: glauber@ctgas.com.br

ANDRESA C. LIMA

Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo e Gás. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). E-mail: catarinaufrn@yahoo.com.br

ANTONIO S. ARAUJO

Doutor em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). E-mail: catarinaufrn@yahoo.com.br

Envio em: Fevereiro de 2015

Aceite em: Junho de 2015

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar a acidez das zeólitas ácidas HY e HZSM-5, e avaliar a sua desativação por formação de coque. Os catalisadores utilizados foram as zeólitas NH₄ZSM-5 e NH₄Y, obtidas comercialmente, ambas do fabricante Zeolyst. Estas zeólitas foram calcinadas com o intuito de aumentar sua acidez, obtendo-se as respectivas formas protônicas. Os materiais foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG), adsorção de N₂ (método BET) e determinação da acidez. Através da adsorção e da termodessorção da base n-butilamina, foram determinadas as forças ácidas de cada sítio ácido para ambos os materiais. A zeólita HY apresentou uma acidez total superior à da zeólita HZSM-5. Foi realizado o teste catalítico com gasóleo leve de vácuo com a finalidade de desativar os catalisadores, na qual foram analisados os resíduos carbonáceos formados em suas estruturas. Através das curvas TG/DTG, foram verificadas duas perdas de massa na zeólita HZSM-5 desativada, apresentando tipicamente coque com caráter tanto alifático como aromático, enquanto que a zeólita HY apresentou tipicamente o coque alifático.

Palavras Chave: Desativação. HY . HZSM-5.

ABSTRACT

This work aimed to examine the acidity of acidic zeolites HY and HZSM-5 and evaluate its deactivation by coke formation. The catalysts used were NH₄ZSM-5 zeolites and NH₄Y commercially obtained both by the manufacturer Zeolyst. These zeolites were calcined in order to increase its acidity, obtaining their proton forms. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TGA / DTG), N₂ adsorption (BET method) and determination of the acidity. Through adsorption and termodessorction base n-butylamine were determined acid strengths of each acidic site for both materials. The HY zeolite showed a total acidity above the zeolite HZSM-5. Catalytic test with light vacuum gas oil in order to deactivate the catalysts, in which the carbonaceous residues formed were analyzed for their structures was performed. Through curves TG / DTG two mass losses were recorded on HZSM-5 zeolite deactivated typically coke having both aliphatic and aromatic character, while the HY zeolite typically presented coking aliphatic.

Keywords: Deactivation. HY. HZSM-5.

1- INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, alguns materiais, em especial as zeólitas, vêm contribuindo de maneira significativa para a evolução do Brasil no que diz respeito à produção de derivados do petróleo. Elas apresentam uma grande diversidade de formas e arranjos estruturais, o que lhes proporcionam seletividade, e essa característica é muito importante em reações de craqueamento¹. O interesse pelo estudo e emprego de zeólitas como catalisadores tem aumentado de modo significativo nas últimas décadas devido à elevada acidez desses materiais, e à sua peculiar estrutura de canais e cavidades. Alguns trabalhos realizados mostram que no processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), o componente ativo dos catalisadores, é a zeólita Y na sua forma USY, e como aditivos são utilizadas outras zeólitas, como a ZSM-5, a qual é incluída no processo para aumentar o índice de octano da gasolina e a formação de olefinas leves². Essas zeólitas apresentam sítios ácidos que são responsáveis pelas reações de isomerização, alquilação, craqueamento catalítico, entre outros. Elas promovem a quebra das moléculas de hidrocarbonetos, tornando cargas pesadas em produtos leves. O gasóleo de vácuo é utilizado como carga de alimentação no processo de FCC, e ao entrar em contato com o catalisador, o mesmo sofre mudanças em sua estrutura molecular, dando origem aos produtos com menor fração molar. Em contrapartida, à medida que ocorrem as reações de craqueamento, os catalisadores vão perdendo atividade e acidez, devido à formação de coque, o que provoca entupimento dos poros até a desativação parcial ou total dos sítios ativos. A formação do coque envolve várias etapas reacionais sucessivas, sendo a maior parte delas bimoleculares: condensação e transferência de hidrogênio. Além disso, a sua formação necessita não somente de etapas químicas, mas também da sua retenção no interior ou na superfície da zeólita. A retenção das moléculas de coque nos poros deve-se à sua forte adsorção sobre os sítios ácidos, e à sua baixa volatilidade ou ainda no seu bloqueio estequiométrico^{3,4}. A velocidade de formação do coque, a sua composição e seu modo de formação, dependem muito da temperatura de reação. Logo, os modos de formação do coque ocorrem tanto em baixas temperaturas (< 200 °C), denominados de coques alifáticos, como em temperaturas elevadas (> 320 °C) denominados de coques aromáticos⁵. A formação de coque em zeólitas ácidas às temperaturas elevadas é geralmente produzida por compostos poliaromático, e tem sua composição formada praticamente independente do reagente, sendo determinada principalmente pelo tamanho, forma dos poros e das cavidades das zeólitas. O objetivo deste tra-

balho foi avaliar a formação de coque e a acidez das zeólitas ácidas HY e HZSM-5, usando reator de microatividade adaptado e análise térmica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada como alimentação na reação de craqueamento foi o gasóleo de vácuo leve, procedente da Petrobras S/A (Rio Grande do Norte), e os catalisadores foram as zeólitas NH₄ZSM-5 e NH₄Y, obtidas comercialmente na forma amoniacal com razão SiO₂/AL₂O₃ (SAR) 30 e 12 respectivamente, ambas do fabricante Zeolyst. Para torná-las ácidas, foi realizada a calcinação destes materiais num forno mufla em um sistema horizontal de vidro borossilicato contendo 3g da zeólita comercial. A amostra foi submetida a um aquecimento com rampa de 10° C/min-1 da temperatura ambiente até atingir 400° C, onde permaneceu por 4 horas, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 10mL/ min⁻¹, em que o íon NH₄⁺ decompõe-se em NH₃, deixando o próton H⁺ ligado à estrutura, transformando-a em sua forma ácida (HY e HZSM-5)⁶.

Após essa etapa, foi realizada a análise termogravimétrica (TG) em uma termobalança da TA Instruments modelo Q600 TG/DSC. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C em um cadinho de alumina com capacidade para 90 µL, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹. com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica do material. A análise de adsorção de N₂ (BET), também foi realizada a fim de determinar as propriedades textuais, tais como: área superficial, volume de poro e diâmetro de poros. A determinação da acidez foi realizada através de adsorção e dessorção de base. Os testes de microatividade catalítica foram realizados em um reator de quartzo contendo 1 g de catalisador inserido em um forno aquecido a 500 oC. Foi utilizado o volume de 1,5 mL de gasóleo, o qual foi injetado no reator através de uma seringa, pelo tempo de 30s. O gás de araste utilizado no sistema foi o nitrogênio, a uma vazão de vazão de 30 ml/mim⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A calcinação foi feita com o objetivo de gerar prótons na rede cristalina das zeólitas, onde esses prótons se ligam aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando sítios ácidos de Bronsted, tornando a superfície da zeólita ácida, e assim proporcionar uma melhor atividade catalítica dos materiais. A análise termogravimétrica mostra que a calcinação foi eficiente e que ambas as zeólitas possuem boa estabilidade térmica. A determinação da acidez das zeólitas HY e HZSM-5 foi realizada pelo método de termodessorção de base (n-butilimina) com a

finalidade de quantificar a força dos sítios ácidos. Após a adsorção da base em um microreator de leito fixo e fluxo contínuo, a dessorção da n-butilamina foi efetuada em

uma termobalança. Através das curvas de TG foi possível determinar a faixa para os sítios ácidos de cada material. Como mostra a figura 1 e 2.

Figura 1 – TG/DTG da dessorção de n-butilamina HZSM-5

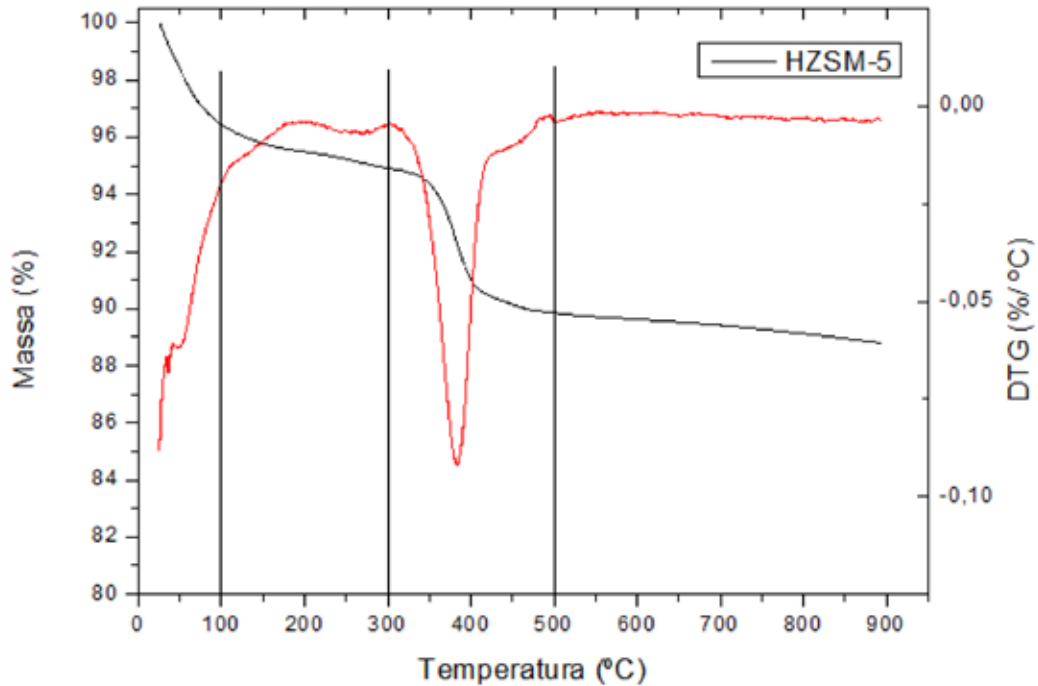
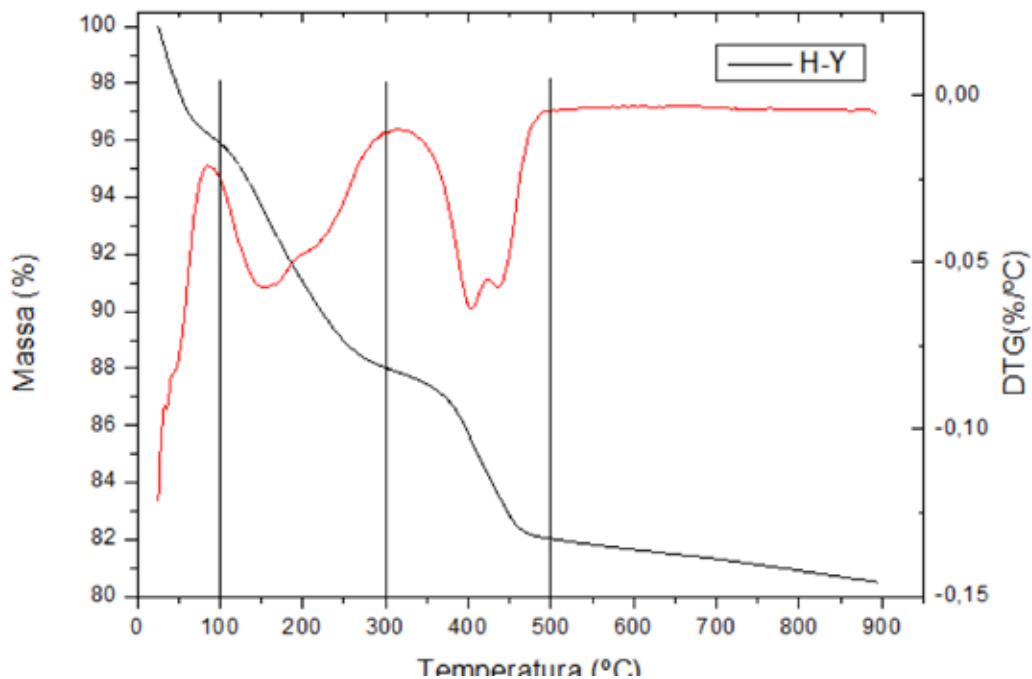


Figura 2 – TG/DTG da dessorção de n-butilamina HY



Através das curvas TG/DTG, foi calculada a densidade total de sítios ácidos de cada zeólita, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades ácidas da dessorção de n-butilamina das zeólitas HZSM-5 e HY

Amostras	Faixa de temperatura (° C)	Dessorção de n-butilamina		Concentração de sítios ácidos (mmol.g ⁻¹)		
		Δm(%)	Massa(mg)	Médios (a)	Fortes (b)	Totais
H-Y	100 - 500	13,88	1,00	1,31	0,99	2,30
H-ZSM-5	100 - 500	6,6	0,48	0,23	0,77	1,00

Faixa (a): de 100 a 300° C / Faixa (b): de 300 a 500° C.

No que diz respeito à adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂), as zeólitas HY e HZSM-5 apresentaram áreas superficiais 512 e 236 m²/g, respectivamente. As Figuras 3 e 4 mostram as análises termogravimétricas das zeólitas antes e depois da reação. Foi observado que a zeólita HY

apresentou tipicamente uma perda de massa entre 50 e 200 °C, referente ao coque leve (alifático), enquanto que a HZSM-5 apresentou duas faixas de perdas de massa, entre 50 e 200, e 200 a 500 °C, sendo esta segunda atribuída ao coque aromático.

Figura 3 – Curvas TG/DTG da Zeólita HY antes e depois da reação com o gasóleo

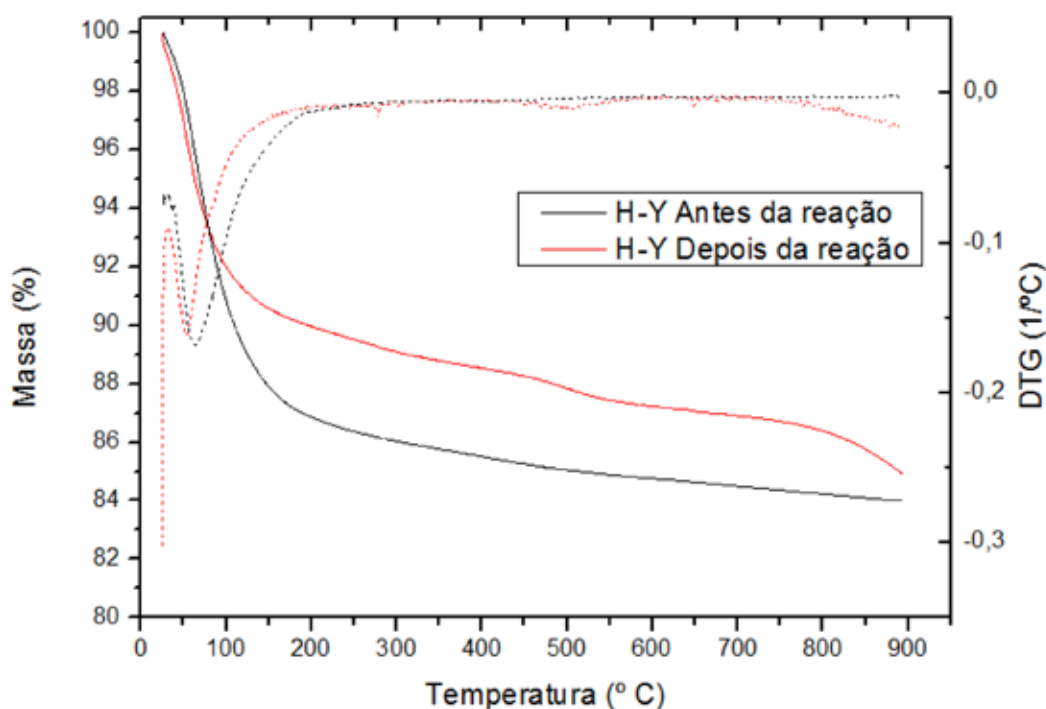
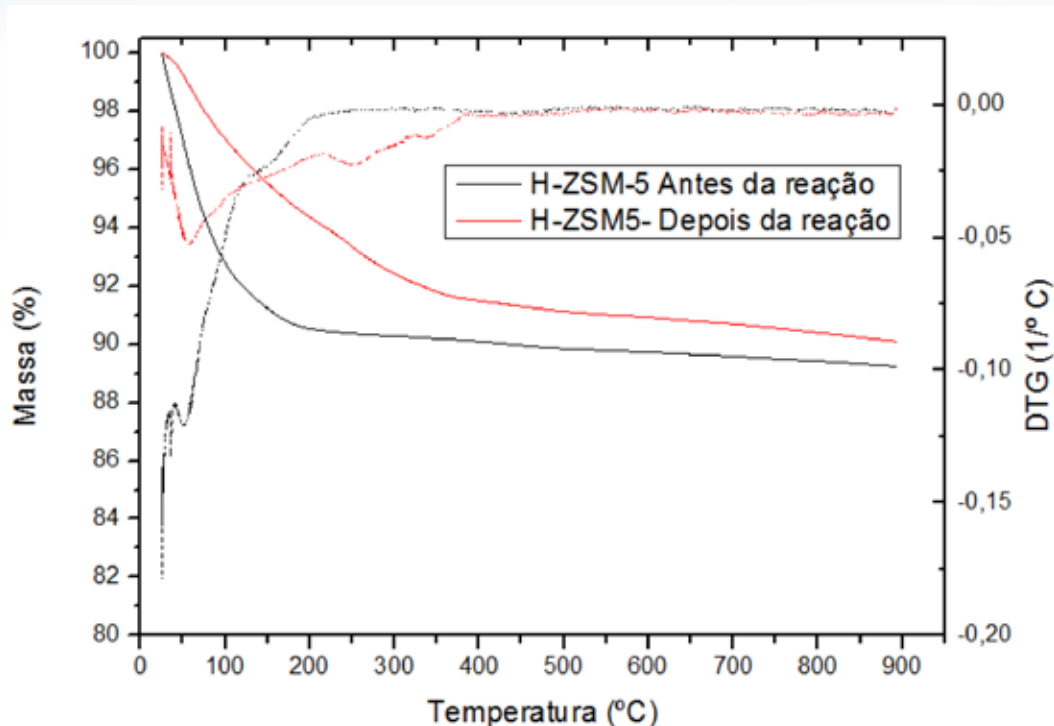


Figura 4 – Curvas TG/DTG da Zeólita HZSM-5 antes e depois da reação com gasóleo.



4 CONCLUSÃO

A partir das curvas termogravimétricas de dessorção da n-butilamina foi possível determinar a acidez total (A_{total}) das amostras, que foi calculada através do somatório dos sítios ácidos. A zeólita HY apresentou valores de sítios ácidos fortes menores do que a zeólita HZSM-5, mas em contrapartida, a acidez total da HY foi maior. Os valores de áreas foram calculados através do método de BET, onde se pode constatar que o valor da área superficial da zeólita HY foi superior ao da HZSM-5. Com relação

à desativação pelo gasóleo leve, houve formação de depósito de coque nos poros da zeólita HY, tipicamente de natureza alifática, enquanto que para a zeólita HZSM-5, além deste tipo de coque, houve também a formação de coque aromático.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, ANP, Petrobras e FINEP-Rede de Catalise.

REFERÊNCIAS

CALDEIRA, V. P. S. **Avaliação da síntese e caracterização de zeolitas ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química. Natal, Rio Grande do Norte.

FERNANDO, R; GUISET, M. ZEOLITOS. **Um nanomundo ao serviço da catalise**. Brasil. Fundação Calouste Gulbenkian –BR; 2004. 220 p.

GUISET, M; MAGNOUX, P. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 1994, 88,53.

_____, **Martin D. Stud. Surf. Sci. Catal.**, 1997, 111,1.

MAXWELL, I; STORK, W. CHAPTER 17 Hydrocarbon processing with zeolites. In: H. VAN BEKKUM, E. et al. (Ed.). **Studies**

in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2001; 137: 747-819.

SILVESTRE, A; VIEIRA, E; BARRETO L. Importancia das zeolitas na industria do petroleo e no craqueamento em leito fluidizado (FCC). **Revista de divulgacao do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense.**, v.2, n.1, p. 63-75, 2012.

