

SÍNTESE DOS SUPORTES ZEÓLITA BETA E SAPO-5 DESTINADOS A REAÇÃO DE HCC

Rucilana P. B. Cabral¹, Aroldo F. de Azevedo Júnior², Maria Wilma N. C. Carvalho³, Ana Carlota B. dos Santos⁴, Maristela A. da Silva⁵

¹Universidade Federal de Campina Grande, Doutoranda em Engenharia de Processos, Bloco CL - Térreo, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58109-970 - rucilana_bc@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Campina Grande, Graduando em Engenharia Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, 58109-970 - aroldofelixjr@yahoo.com.br

³Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, 58109-970 - wilma@cct.ufcg.edu.br

⁴Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES)/PETROBRAS, Cidade Universitária, Q.07, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro/RJ, 21941-598 - carlota@petrobras.com.br

⁵Universidade Estadual da Paraíba, Avenida Juvêncio Arruda, S/N, Campus I, Bodocongó, Campina Grande/PB, 58109-970 - maristela.alves@globo.com

Resumo – O hidrocraqueamento (HCC) é o método mais eficiente para a produção de frações leves a partir de óleo pesado, embora problemas existam no seu uso, incluindo a formação de coque e desativação de catalisadores. Os compostos nitrogenados presentes em destilados médios de petróleo podem causar problemas sérios quando presentes em combustível. Eles apresentam instabilidade na cor, e uma tendência para formar sedimentos. O desenvolvimento de catalisadores de HCC com maior resistência a nitrogenados, pode ser instituído para solucionar certos problemas. A zeólita Beta (BEA), assim como as zeólitas com alto teor de silício é um catalisador importante devido à sua estabilidade térmica e ao tratamento ácido, pela sua elevada força ácida e hidrofobicidade. O SAPO-5 apresenta excelente estabilidade térmica e hidrotérmica. Para reações que requerem catalisadores ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPOs com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos. Síntese de zeólita Beta e SAPO-5 foram realizadas e analisadas por DRX e MEV. Em seguida os materiais foram impregnados com Ni e Mo com diferentes teores de metais, para que posteriormente esses catalisadores sejam testados quanto a sua resistência em presença de compostos nitrogenados.

Palavras-Chave: Zeólita Beta; SAPO-5; Hidrocraqueamento.

Abstract – Hydrocracking is the most efficient method for producing light fractions from heavy oil, although problems exist in its use, including coke formation and catalyst deactivation. Nitrogen compounds present in middle distillates from petroleum may cause serious problems when present in fuel. They show instability in colour and a tendency to form sediments. The development of HCK catalysts with larger resistance the nitrogen can be instituted to solve certain problem. The zeolite Beta (BEA), as well as zeolite with high silicon content, is an important catalyst due to its thermal stability and acid treatment, because of its high acidity and hydrophobic. The SAPO-5 present excellent thermal and hydrothermal stability. For reactions that need acid catalysts, it is advantageous to synthesis the SAPOs with high silica content so that the number of the acidic sites is increased. Synthesis of zeolite Beta and SAPO-5 support were performed and X-ray diffraction analysis and SEM were done. The materials were impregnated with different metal contents of Ni and Mo. Their catalytic properties are being tested so that a relationship for their resistance towards the presence of nitrogen compounds in the oil can be obtained.

Keywords: Beta Zeolite, SAPO-5, Hydrocracking

1. Introdução

Segundo Barbosa et al. (2004) os petróleos da Bacia de Campos, respondem por uma fração considerável da produção nacional, cerca de 80%, e têm uma composição química incomum, apresentando teores de compostos sulfurados relativamente baixos (0,75% p/p no petróleo Marlim, contra 1,63% num Árabe Leve), mas altos teores de nitrogenados (0,45% p/p no Marlim, contra 0,091% no Árabe Leve), que são venenos para os catalisadores empregados em processos como craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e hidrocrackeamento (HCC). Temos assim um sério problema, pois estes processos são fundamentais para a conversão das frações pesadas do petróleo (gasóleos pesados e resíduos) em produtos mais leves, de maior valor agregado, tais como nafta, querosene e diesel.

O hidrocrackeamento (HCC) a alta pressão é um processo catalítico versátil permitindo conversão de frações pesadas de petróleo como gasóleo de vácuo em gasolina ou destilados médios (querosene e óleo diesel). Também é usado para melhorar a qualidade de alguns produtos provenientes da unidade de FCC, como por exemplo, óleo desasfaltado e óleo leve de reciclo. Além do craqueamento das moléculas, o HCC assegura a eliminação de heteroátomos (como nitrogênio e enxofre), permitindo a produção de combustíveis de alta qualidade.

Oliveira (2004) destacou que os compostos de nitrogênio que ocorrem no petróleo adversamente afetam estabilidade catalítica e os produtos. O nitrogênio é um componente universal de combustíveis fósseis, geralmente associados com a parcela orgânica de materiais crus; seu nível é ao redor 1-2% no óleo e no carvão do xisto. Com a exceção de alguns produtos de petróleo de valor comercial, os compostos do nitrogênio são considerados como indesejável devido aos problemas que podem causar no refinamento. Uns grandes números de compostos básicos de nitrogênio são tóxicos; diversos dos heterocíclicos e das aminas preliminares aromáticas do aza são cancerígenos. Os compostos neutros de nitrogênio parecem, em geral, ser mais menos tóxicos do que os compostos básicos.

Em recente trabalho Bennazi et al. (2002) mostrou experimentalmente que o fator fundamental que determina a distribuição de produtos de HCC é o tamanho dos poros do catalisador bifuncional selecionado para converter determinadas frações.

Os catalisadores usados no processo de HCC, segundo Ali et al. (2002), são bifuncionais e são capazes de craquear hidrocarbonetos de alto peso molecular e hidrogenar insaturados que são formados durante a fase de craqueamento. Estes catalisadores costumam conter, ainda, zeólitas em sua composição, visando conferir-lhes acidez adequada.

As zeólitas, devido a sua força e densidade de sítios ácidos, permitem alcançar níveis superiores de conversão a temperaturas de reações mais baixas que os catalisadores a base de sílica alumina. Durante anos, a zeólita Beta (Wadlinger, 1975) vem sendo a única zeólita conhecida que, contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico.

Os materiais silicoaluminofosfáticos (SAPOs) apresentam interessantes propriedades de uso potencial em aplicações de adsorção, troca iônica e catálise. O SAPO-5 pertence à família de silicoaluminofosfato, é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos ALPO's (Urbina, 1997). Estes tipos de materiais têm apresentado sítios ácidos de força média e alguns têm apresentado propriedades de seletividade, dado que a estrutura cristalina difere daquelas conhecidas nos materiais aluminosilicatos.

Desta forma, pretende-se preparar catalisadores a base de zeólita Beta e SAPO-5 suportados com NiMo e submetê-los futuramente a uma reação de hidrocrackeamento analisando a sua resistência a compostos nitrogenados.

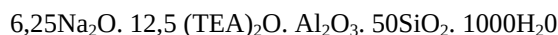
2. Experimental

2.1. Preparação do suporte zeólita Beta

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por Carvalho (1996). As sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C, com relação molar $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com 4 dias de cristalização.

Utilizaram-se os reagentes: Sílica amorfa aerogel marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O em peso, fórmula: NaAlO_2 0,125 Na_2O 0,025 H_2O (Riedel-de-Haen); Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma). As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Na^+/SiO_2 de 12,5 e 3,1 respectivamente.

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese está representada na seguinte equação:



O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,4702g de H_2O , 1,5144g de NaCl , 0,4884g de NaAlO_2 , 47,7428g de TEAOH , 7,7844g de SiO_2 , obedecendo-se à metodologia: dissolveu-se o cloreto de sódio em água. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final aproximadamente 66g de gel. Este gel foi dividido em duas autoclaves e foram colocados em estufa para a cristalização a 130°C .

Ao término do tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em água corrente. As amostras foram centrifugadas com uma solução saturada de NaNO_3 para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por 3 horas. O rendimento de zeólita Beta foi de 6,06g/100g de gel aproximadamente.

A calcinação da amostra foi realizada em condições estáticas, sendo o aquecimento feito em patamares de 15min até 100°C e 30min até 500°C com rampa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. A cristalinidade da amostra de zeólita Beta foi mantida após o processo de calcinação.

2.2. Preparação do suporte SAPO-5

Para as sínteses do SAPO-5 tomou-se por base a seguinte composição química molar:



O suporte foi preparado como se segue: adicionaram-se 13,72g de ácido fosfórico em um Becker contendo 9,29g de pseudobohemita já dispersada em 34,3mL de H_2O e manteve-se sob agitação por 2h. Passada às 2h adicionou-se 8,57g de trietilamina e deixou-se sob agitação por mais 2h. Em seguida, adicionou-se uma solução preparada pela adição de 5,71g do TEOS (Tetraetil Ortossilicato) + 26,77g do hexanol + 1,56g do CTMABr (Brometo de hexadecil trimetilamônio) e manteve-se sob agitação por mais 2h. Dividiu-se a mistura em autoclaves e levou-se para a estufa pré-aquecida à 170°C . Retiraram-se as autoclaves com os seguintes intervalos de tempo: 18 e 24 horas. O material resultante foi centrifugado, lavado com água destilada e colocado para secar a temperatura ambiente.

2.3. Caracterizações dos Suportes

2.3.1. Difração de raios-X (DRX)

O equipamento utilizado para análises quantitativas foi o difratômetro RIGAKU – Rotaflex RU – 200 B, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{nm}$) gerada a 40KV e 40mA.

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – PHILIPS, modelo XL. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador, para garantir uma melhor condutividade térmica da amostra.

2.3.3. Análise Térmogravimétrica

As curvas TG foram obtidas em uma termo balança SHIMADZU modelo TGA-50, em atmosfera de $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de ar e $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Nesta análise foram utilizados cadinhos de alumina com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, massa da amostra de $5,0 \pm 0,5\text{mg}$ e em intervalo de temperatura de 25 a 900°C . O tratamento dos dados coletados foi realizado no programa TASYs.

2. 4. Estimativa do Volume Poroso

Foi estimado o volume poroso aparente das amostras de zeólita Beta, com o objetivo de determinar o volume de poro disponível a ser utilizado nos cálculos de volume máximo de solução para ser utilizado na impregnação. O volume poroso encontrado para a zeólita Beta foi de $0,8\text{cm}^3/\text{g}$.

2.3.5. Impregnação da zeólita Beta e do SAPO-5

Foram utilizados como precursores do Ni e do Mo, nitrato de níquel e heptamolibdato de amônio, respectivamente. Foi utilizada a técnica de impregnação ao ponto úmido da zeólita Beta pura e calcinada, na forma de pó. A composição desejada foi de 4% p/p de NiO e 15% p/p de MoO_3 .

Após a etapa de impregnação, os dois catalisadores foram secos em estufa a 90°C por 12h, seguida de calcinação em forno mufla a 500°C, por 6h. De forma análoga se procedeu à impregnação do SAPO-5. Estas amostras foram encaminhadas para o CCDM para análises química e BET e ainda estamos no aguardo dos resultados.

3. Resultados e Discussão

3.1. Zeólita Beta

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A partir do difratograma de raios-X (Figura 1) é possível que o material apresenta uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta, quando comparado com o DRX padrão apresentado na literatura por Newsam et al. (1988).

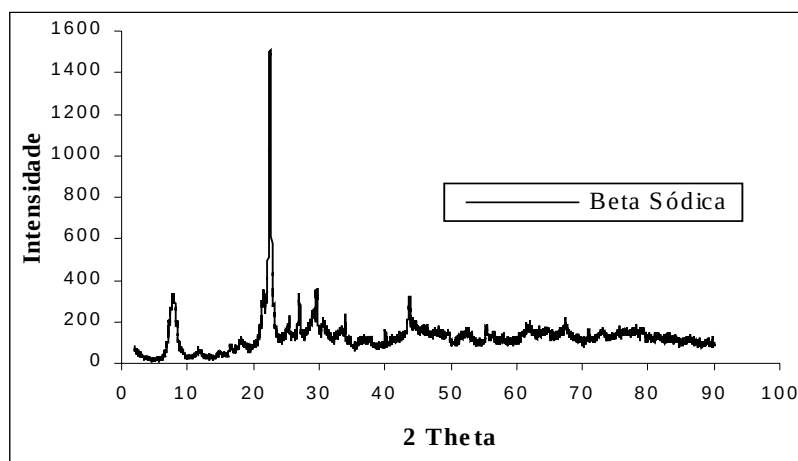


Figura 1. DRX da BEA Sódica

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da micrografia das zeólita Beta sódica (BEA) obtida a partir da análise de MEV (Figura 2) foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de 0,6µm aproximadamente. Essa observação com relação as partículas da BEA também foi vista por Carvalho (1996) .

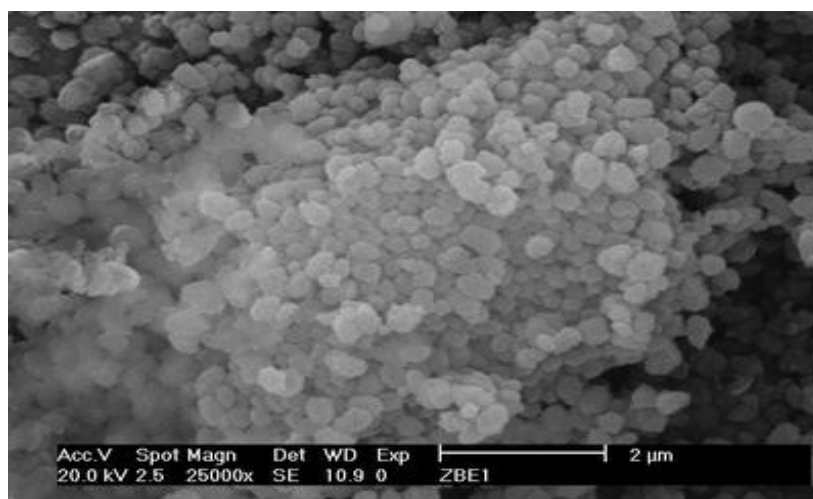


Figura 2. MEV da BEA Sódica

3.1.3. Medida de Área Superficial

A área de BET da zeólita Beta na sua forma sódica foi de $306\text{m}^2/\text{g}$. De acordo com Oliveira et al. (2004) o valor encontrado para H β foi de $558\text{m}^2/\text{g}$. O valor de BET determinado foi menor do que o encontrado pelo autor, tal fato pode ser aplicado à presença de direcionador e sódio no interior da estrutura da zeólita.

3.1.4. Análise Termogravimétrica (ATG)

Com o objetivo de confirmar, se durante a calcinação, o direcionador foi removido, efetuou-se a Análise Termogravimétrica - ATG das amostras calcinadas e de uma não calcinada. O resultado dessa análise pode ser observado no gráfico da Figura 3, onde se percebeu que apenas a mostra Na/BEA (com direcionador) apresentou significativa perda de massa, atribuída a saída de direcionador. Carvalho (1996) em seus estudos também demonstrou perfis de ATG similares.

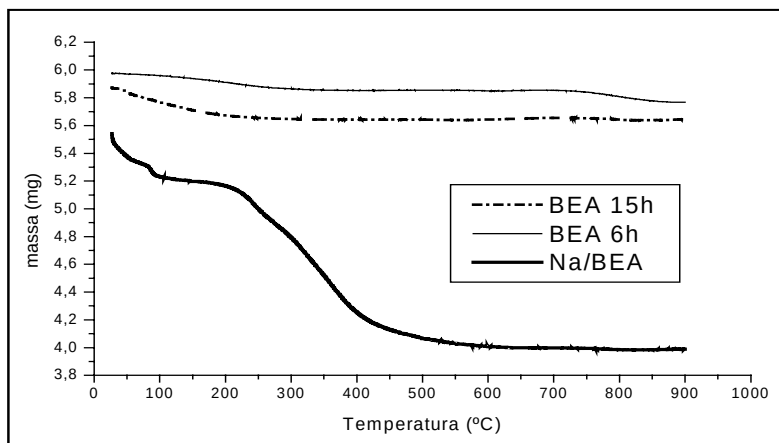


Figura 3. ATG da zeólita Beta Sódica

3.2. SAPO-5

3.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 4 e 5 apresentam o perfil de difração das amostras de SAPO-5 sintetizadas com os tempos de 18 e 24 horas respectivamente. A amostra que apresentou maior cristalinidade foi obtida com 18 horas de cristalização. A partir desses resultados, todas as sínteses estão sendo realizadas com o tempo de cristalização de 18 horas. Vale salientar que a radiação de Fe foi utilizada nessa análise, ocasionando um pequeno deslocamento dos picos. Isso pode ser verificado se comparamos esse difratograma com o apresentado na literatura por Qiu et al. (1989).

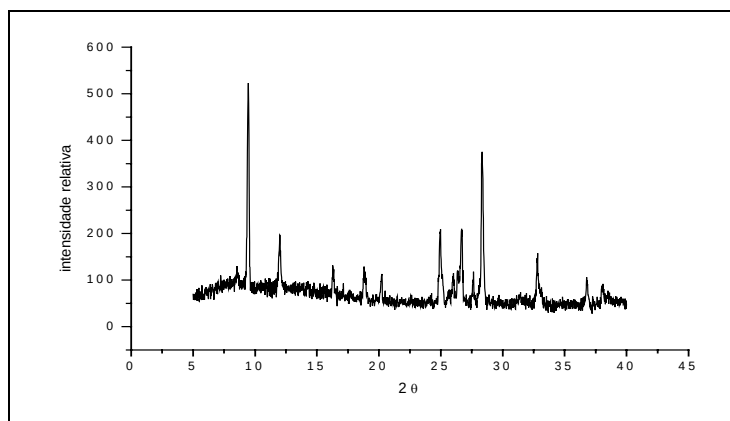


Figura 4. DRX das amostras de SAPO-5 sintetizadas com 18 horas

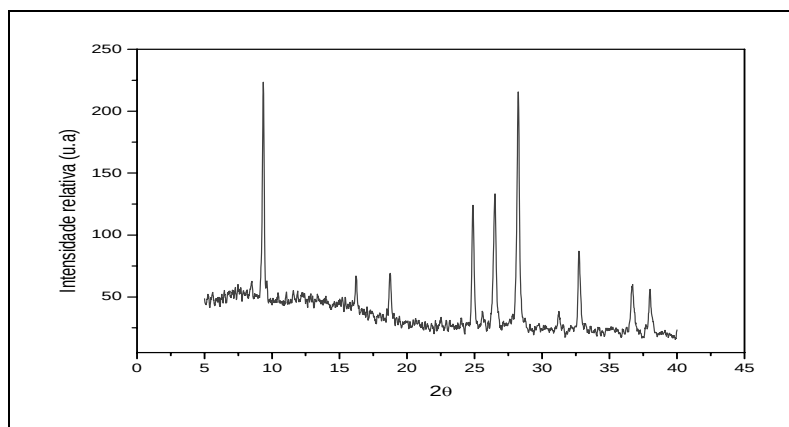


Figura 5. DRX das amostras de SAPO-5 sintetizadas com 24 horas

4. Conclusões

Após a análise por difração de raios-X (DRX), observou-se que o material apresentou uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

Através da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas ovaladas, com tamanhos médios da ordem de 0,6µm aproximadamente. A área superficial da zeólita Beta, calculado pela técnica de BET apresentou-se baixa, porém deve-se considerar que o direcionador ainda estava ocluído nos poros da zeólita.

Observando-se a análise de ATG, percebeu-se que houve perda de massa, correspondendo à saída do direcionador dos poros da zeólita.

Para o SAPO-5 a difração de raios-X, mostrou que a amostra sintetizada no tempo de 18h apresentou maior cristalinidade com uma única fase cristalina, a AFI.

5. Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), CTPETRO, CT Brasil, FINEP pelo apoio financeiro, ao PRH-25, ao CENPES/PETROBRAS, a Coordenação do Doutorado em Engenharia de Processos (CDEP)/UFCG e a professora Dulce Maria de Araújo Melo da UFRN pela análise de BET.

6. Referências

- ALI, M. A., TATSUMI, T., MASUDA, T. "Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports". *Applied Catalysis A: General*; v. 233, p. 77-90, 2002.
- BARBOSA, F. A., SANTOS, A. C. B. et al. "Desenvolvimento de Catalisadores de Hidrocrackeamento com Resistência ao Envenenamento por Compostos Nitrogenados". *Anais 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*, Bento Gonçalves, R.G.S., Brasil, p. 821-826, 2001.
- BENAZZI, E.; LEITE, L.; MARCHAL-GEORGE, N.; TOULHOAT H.; RAYBAUD, P. "New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions". *Journal of Catalysis*, v. 217, p. 376, 2002.
- CARVALHO, M. W. N. C. "Efeito do teor de direcionador TEA⁺ nas propriedades da zeólita Beta". Tese de Doutorado, São Carlos, UFSCar, 1996.
- NEWSAM, J.M., TREACY, M.M.J., KOETSIER, W.T. and DE GRUYTER, C.B. "Structural characterization of zeolite beta". *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 420, p. 375-405, 1988.
- OLIVEIRA, E. C., VAZ de CAMPOS, M. C., LOPES, A. S., RODRIGUES, M. G., CAMARÃO, E. B. "Ion-exchange resins in the of nitrogen compounds from petroleum residues". *Journal of Chromatography A*, v. 1027, p. 171-177, 2004.
- URBINA, M. M. "Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica". Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos, 1997.
- WADLINGER, R. L., KERR, G. T. and ROSINSKI. "Catalytic Composition of a crystalline zeolite". US Pat. 3308069, 1967; and reissued US Pat. Re 28 341' 1975.
- QIU, S., PANG, W., KESSLER, H. AND GUTH, J.L. "Synthesis and structure of the [AlPO₄]₁₂·Pr₄NF molecular sieve with AFI structure". *Zeolites*, v. 9, p. 440-444, 1989.