

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO GASÓLEO DE VÁCUO
UTILIZANDO MATERIAL HÍBRIDO ZEÓLITO-MESOPOROSO H-MCM-41/ZSM-5

AUTORES:

Maria José F. Costa^{1*}, José G. A. Pacheco Filho² e Antonio S. Araujo¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, LCP, CEP 59078-970, Natal – RN, Brasil, *e-mail: mariadedeia@hotmail.com

²Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, LTL, Rua Prof. Artur de Sá S/N, Cidade Universitária, CEP 50740-521, Recife – PE, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO GASÓLEO DE VÁCUO UTILIZANDO MATERIAL HÍBRIDO ZEÓLITO-MESOPOROSO H-MCM-41 / ZSM-5

Abstract

This work deals with the synthesis and characterization of hybrid H-MCM-41/ZSM-5 material. Morphologic properties, such as surface area of the composite is approximately half of the surface area of the conventional MCM-41, and the formation of walls with the double of the density, characterizes the hybrid material, resulting in high stability materials for catalytic application. Aiming to obtain ideal structures of the hybrid material, variations in the synthesis time had been carried out. A compared analysis was performed including XRD, BET and SEM measurements. In order to determine the density of acid sites, n-butylamine adsorption and TGA desorption was used. The potential application of hybrid H-MCM-41/ZSM-5 material for the catalytic degradation of heavy oil has been investigated and compared with the H-ZSM-5 catalyst.

Introdução

Com o objetivo de aumentar a produção de hidrocarbonetos leves, de maior valor comercial, as refinarias brasileiras podem passar a processar o óleo pesado extraído no país (em terra ou em águas profundas), bem como otimizar o beneficiamento de derivados de petróleo de baixo valor agregado e resíduos pesados que apresentem em sua composição moléculas de alto peso molecular. Em particular, o craqueamento desses hidrocarbonetos sobre catalisador tradicional à base de zeólita Y, por exemplo, é limitado pela baixa acessibilidade aos seus microporos, que possuem diâmetros menores que 1 nm. Por outro lado, os materiais mesoporosos, como a MCM-41 e SBA-15, que possuem diâmetro de poros entre 2 e 50 nm, possuem baixa atividade catalítica, estabilidade térmica e/ou hidrotérmica.

Para superar essas restrições, buscamos a preparação de materiais que combinem a elevada atividade catalítica de zeólitas com a melhor acessibilidade de materiais mesoporosos. A obtenção de zeólitas contendo mesoporos foi estudada no presente trabalho através de síntese “one-pot” do híbrido zeólito-mesoporoso MCM-41/ZSM-5. Esse material apresenta propriedades morfológicas distintas, como área superficial de aproximadamente metade da área superficial do MCM-41 convencional e formação de paredes com o dobro da espessura (RAMÍREZ et al., 2004), e pode ser definido como sendo uma combinação de duas estruturas inorgânicas que estão intimamente misturadas através de um sistema de síntese homogênea, e cujas propriedades derivam do conjunto final e da sinergia que conseqüentemente é formada (GONÇALVES, 2006).

O MCM-41, principal representante de uma família de materiais mesoporosos denominada M-41S, descoberto pelos cientistas da *Mobil Oil Research and Development Corporation* (BECK et al., 1992), é um silicato obtido através do “mecanismo de suporte de cristal líquido”, além de ser considerado, neste trabalho, ponto de partida para preparações do material híbrido. Seu sistema poroso é formado por canais com tamanho e forma bem definidos, arranjos hexagonalmente no espaço como uma colméia, que se caracteriza por apresentar alta área superficial, estrutura hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro de poros variando entre 2 e 10 nm e acidez moderada.

Com base no exposto, objetivou-se avaliar o desempenho do zeólito-mesoporoso H-MCM-41/ZSM-5 para o craqueamento catalítico do Gasóleo de Vácuo, visando compreender a produção de derivados nobres. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Gasóleo de Vácuo ou VGO (do inglês, *Vacuum Gas Oil*) é uma fração de hidrocarbonetos derivado do petróleo produzido na unidade de destilação a vácuo a partir do resíduo obtido na destilação atmosférica. Ele é um produto intermediário que serve de matéria-prima para a produção de GLP e gasolina na unidade

de craqueamento. Reações de craqueamento catalítico do VGO foram realizadas na presença do híbrido H-MCM-41/ZSM-5 e da zeólita H-ZSM-5, SAR 27, (obtida comercialmente, na sua forma amoniacal) para fins comparativos. Os materiais catalíticos obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X, Adsorção de N₂, Microscopia Eletrônica de Varredura e Acidez via Termogravimetria.

Metodologia

O composto híbrido zeólito-mesoporoso MCM-41/ZSM-5 foi sintetizado por método hidrotérmico, com base em procedimento experimental adaptado das sínteses de Huang et al. (2000), e composição molar igual a $1\text{SiO}_2 : 0,32\text{Na}_2\text{O} : 0,033\text{Al}_2\text{O}_3 : 0,20\text{TPABr} : 0,16\text{CTMABr} : 55\text{H}_2\text{O}$. Soluções aquosas de Brometo de Tetrapropilamônio (Sigma-Aldrich, 99%), como direcionador estrutural da zeólita e Aluminato de Sódio (Riedel-de Hæn, 53%Al₂O₃ 45% Na₂O), foram combinadas com solução de Silicato de Sódio (7,4 % Na₂O (Vetec, 97% NaOH), 25,4 % SiO₂ (Merck, 95% SiO₂) e 67,2 % H₂O deionizada). A mistura reacional foi agitada em temperatura ambiente, até a obtenção de uma suspensão branca gelatinosa. Em seguida, foi adicionada solução aquosa de Brometo de Cetiltrimetilamonio (Vetec, 98% C₁₉H₄₂BrN), como direcionador estrutural da peneira mesoporosa, e a mistura final foi agitada.

Após a preparação do hidrogel, este foi transferido para um vaso de teflon prensado, revestido por uma autoclave de aço inoxidável, onde o processo de cristalização do material se deu em duas etapas. A primeira etapa de cristalização foi realizada a 100°C em pH 11 por dois dias. A segunda etapa de cristalização (ou recristalização) foi conduzida a 125°C e pH entre 9-10, por períodos de sete dias, MCM-41/ZSM-5(7), a doze dias, MCM-41/ZSM-5(12). O pH da solução foi controlado a cada 24 horas mediante a adição de solução 50% de Ácido Acético P.A. (Vetec, C₂H₄O₂ Glacial). O material obtido foi filtrado, lavado e calcinado para se obter a forma sódica Na-MCM-41/ZSM-5.

A calcinação do híbrido, que teve como objetivo remover os materiais orgânicos utilizados no direcionamento estrutural da ZSM-5 e do MCM-41, ocorreu a 540°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ e vazão de 100 mL min⁻¹. Após a temperatura atingir 540°C, manteve-se o sistema nestas condições por uma hora. Na etapa posterior, a atmosfera de nitrogênio foi substituída pela de ar sintético sobre a mesma vazão, e o sistema foi mantido nesta condição de temperatura por mais cinco horas.

Para a obtenção da forma ácida (H-MCM-41/ZSM-5), o híbrido Na-MCM-41/ZSM-5 foi submetido à troca iônica através de dois processos de refluxo com solução de cloreto de amônio por 2 h a 60°C, sob agitação. Neste processo, os cátions sódio, compensando as cargas da estrutura da ZSM-5 e MCM-41, são substituídos pelos íons amônio provenientes de uma solução de cloreto de amônio. Por fim, o catalisador na sua forma amoniacal torna-se ácido através de posterior re-calcinação para decomposição dos íons NH₄⁺, liberando amônia e deixando o próton H⁺ “preso” na estrutura catalítica.

Com o objetivo avaliar o poder de craqueamento do catalisador híbrido em estudo, visando gerar dessa maneira uma maior proporção de derivados com elevado valor agregado a partir do subproduto pesado (VGO), teste catalíticos foram realizados em comparação à degradação térmica do VGO puro e da zeólita H-ZSM-5. Os compostos VGO/catalisador foram preparados por mistura física direta e homogeneização, na proporção relativa de 8:1, sendo em seguida, submetidos a avaliações termogravimétricas em equipamento modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851e, utilizando aproximadamente 10 mg de composto, com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900°C, em atmosfera inerte dinâmica e fluxo de 25 mL min⁻¹. A cinética de craqueamento catalítico do VGO foi estudada aplicando-se modelo proposto por Vyazovkin (VYAZOVKIN E GORYACHKO, 1992).

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X.

Na Figura 1 (a) e (b) são apresentados os difratogramas de Raios-X na faixa de 2θ entre 1 a 7° e 7 a 50° , baixo ângulo e alto ângulo respectivamente, para as amostras calcinadas. Estudo comparativo relacionado ao tempo de síntese hidrotérmica do híbrido MCM-41/ZSM-5 foi realizado no intuito de observar a melhor relação tempo-cristalinidade. A segunda etapa de cristalização (ou recristalização), que foi conduzida a 125°C e pH entre 9-10, teve variações de tempo por períodos de sete, MCM-41/ZSM-5(7), oito, MCM-41/ZSM-5(8), nove, MCM-41/ZSM-5(9) e doze dias, MCM-41/ZSM-5(12).

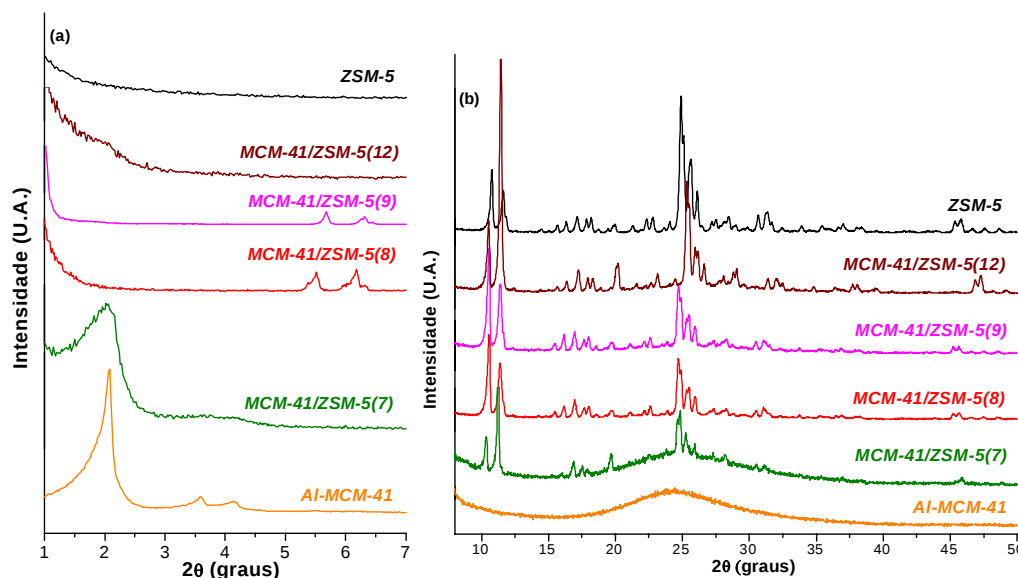


Figura 1. Difratogramas de Raios-X das amostras calcinadas em (a) baixo ângulo e (b) alto ângulo.

Os difratogramas dos materiais híbridos foram confrontados, em baixo ângulo ($1-7^\circ$), com o difratograma padrão do Al-MCM-41 que apresenta três picos típicos. O primeiro pico, de elevada intensidade, é atribuído à linha de reflexão do plano (100), e os dois outros, com menores intensidades, são atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200), caracterizando assim a estrutura hexagonal mesoporosa. Em alto ângulo ($7-50^\circ$), a cristalinidade do híbrido foi comparada à amostra da zeólita H-ZSM-5. A melhor preservação da estrutura mesoporosa, com baixa formação da fase zeolítica MFI do tipo ZSM-5 é atribuída ao menor tempo de recristalização (sete dias ou MCM-41/ZSM-5(7)).

Adsorção de Nitrogênio.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas em equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000 a $77,35\text{ K}$ (-196°C), na faixa de P/P_0 variando de 0,1 a 0,95, sendo as amostras previamente degaseificadas a 200°C por 3 horas.

Na Figura 2, corroborando com os resultados de DRX, o material híbrido otimizado apresentou isoterma do tipo IV, garantindo a permanência da fase mesoporosa em paralelo com a fase microporosa, e satisfatória distribuição de tamanho de poros, com mesoporos em torno de 5 nm.

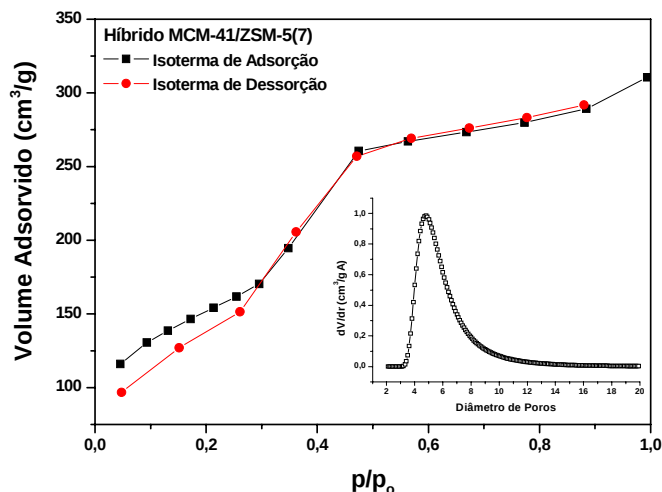


Figura 2. Isotermas de adsorção (■-)/dessorção (●-) de N₂ para o híbrido MCM-41/ZSM-5(7); No detalhe, gráfico de distribuição de tamanho de poros.

As propriedades estruturais e textuais do catalisador híbrido MCM-41/ZSM-5(7), obtidas a partir dos resultados de DRX e adsorção de N₂, estão sumarizadas na Tabela 1. A determinação da área superficial específica (S_{BET}), do diâmetro de poros (D_p) e do volume total dos poros (V_t) foram obtidas, respectivamente, pelos métodos BET, BJH e t-plot. O pico de difração de Bragg em torno de 23° (2 θ) foi utilizado para determinar a cristalinidade relativa (C_{rel}) da fase zeolítica no compósito híbrido, tomando como padrão o difratograma da amostra de H-ZSM-5 comercial. Vale ressaltar que apesar da presença da estrutura microporosa da ZSM-5 ter sido confirmada por DRX (Figura 1 (b)), o volume de microporos (V_{mic}) determinado na amostra H-MCM-41/ZSM-5(7) é desprezível, o que indica que o acesso do nitrogênio aos microporos está impedido. Esse fato pode ser explicado pela formação de cristais da ZSM-5 no cerne das partículas mesoporosas e, durante o processo dinâmico da transformação das paredes da MCM-41, sílica amorfa precipita sobre os cristalitos da ZSM-5, bloqueando o acesso aos seus poros.

Tabela 1. Propriedades estruturais e textuais dos catalisadores em estudo

Amostras	Estrutura Mesoporosa		Estrutura Microporosa	Propriedades Textuais			
	a_0 (nm)	D_p (nm)	C_{rel} (%)	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	E_p (nm)	V_{mic} (cm ³ /g)
MCM-41/ZSM-5(7)	4,9	4,0	38,3	529	0,7	1,0	0,0
ZSM-5	-	-	100	300	0,1	-	-

a_0 = parâmetro de rede do arranjo hexagonal

E_p = espessura de parede

Microscopia Eletrônica de Varredura.

As micrografias realizadas neste trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6360, com a finalidade de observar a morfologia, tamanho das partículas e homogeneidade das amostras. Os materiais analisados foram previamente dispersos em H₂O, numa concentração de 1 mg mL⁻¹, utilizando aparelho de ultra-som, e posteriormente seco a 100°C. As amostras foram colocadas numa metalizadora, modelo BAL-TEC SCP-050, a vácuo, para evaporação de ouro metálico, proporcionando a condutividade elétrica necessária para a análise.

A Figura 3 (a) mostra a micrografia da amostra do híbrido MCM-41/ZSM-5(7). Como pode ser visto, essa amostra consiste de partículas em forma de placa e com geometria próxima à de um

prisma hexagonal com tamanhos de até 300 nm, sendo essa morfologia comumente reportada para aluminiossilicatos MCM-41 (ARAÚJO, 2006). Cristais de ZSM-5 isolados (Figura 3 (b)) ou a presença de outras fases ou partículas segregadas, que indicariam a formação da ZSM-5 independente da estrutura mesoporosa (CAMPOS et al., 2006), não são observados, indicando a formação de um único tipo de sólido, e comprovando, dessa maneira, a estrutura híbrida formada.

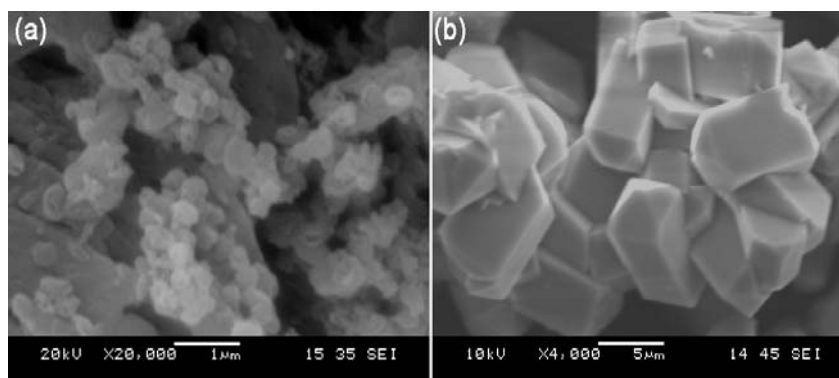


Figura 3. MEV do (a) híbrido MCM-41/ZSM-5(7) e (b) zeólita ZSM-5.

Avaliação da Densidade dos Sítios Ácidos.

Para a determinação da densidade dos centros ácidos presentes no material híbrido H-MCM-41/ZSM-5(7) e na zeólita comercial H-ZSM-5, foi utilizado o método de termodesorção de n-butilamina via ATG (SILVA et al., 2001). As análises termogravimétricas mostraram o perfil de decomposição das amostras, sendo possível calcular, através das perdas de massa, as densidades dos sítios ácidos. As densidades dos sítios médios, fortes e total obtidos por esse método foram de 1,18, 1,03 e 2,21 mmol g⁻¹, respectivamente, para o híbrido micro-mesoporoso, e 0,42, 0,17 e 0,59 mmol g⁻¹, respectivamente, para a zeólita comercial.

Teste Catalítico.

Na Figura 4 (a) temos as curvas termogravimétricas de degradação térmica e catalítica do gasóleo de vácuo. Os resultados aqui apresentados mostram que o compósito híbrido micro-mesoporoso do tipo H-MCM-41/ZSM-5, preparado por método “one-pot”, possui uma maior atividade que o aluminossilicato cristalino MFI do tipo ZSM-5 no processamento do VGO.

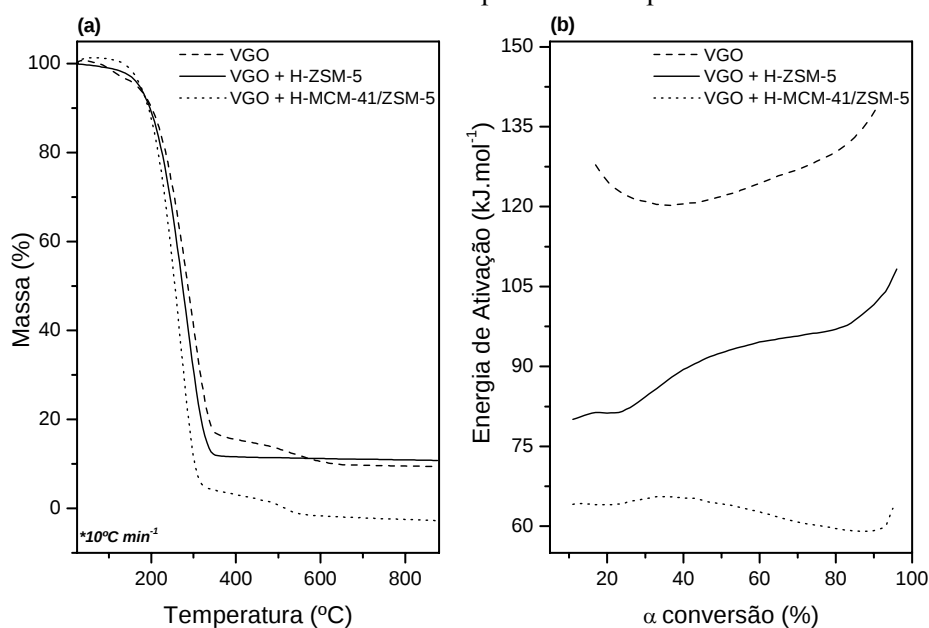


Figura 4. (a) Curvas TG; (b) Curvas de Energia de Ativação para a craqueamento do VGO.

Corroborando com os gráficos de TG, curvas de energia de ativação (Figura 4 (b)) foram calculadas utilizando-se o modelo cinético “*model free*” proposto por Vyazovkin. A partir dessas curvas, foi possível estipular um valor médio da E_a , em torno de 60 kJ mol^{-1} , para o catalisador híbrido, 95 kJ mol^{-1} para a H-ZSM-5, e 130 kJ mol^{-1} para o processo de degradação térmica.

Com base no exposto, podemos concluir que a utilização do catalisador híbrido micro-mesoporoso H-MCM-41/ZSM-5 proporcionou uma diminuição significativa na energia necessária para ativar o sistema de craqueamento do VGO. Esse fato está diretamente relacionado à combinação das forças ácidas dos sítios H-ZSM-5 e da melhor acessibilidade desses sítios na estrutura mesoporosa MCM-41, resultando na potencialização de eficiência do catalisador híbrido, uma vez que este combina os benefícios de ambos os regimes de poros.

Para estudos futuros, a comparação da atividade catalítica de zeólitas microporosas com compósitos micro-mesoporosos deverá considerar o novo método de síntese para o catalisador híbrido, este preparado a partir da estrutura zeolítica do tipo ZSM-5 sintetizada na ausência total de direcionador orgânico. O desenvolvimento desses novos catalisadores é caracterizado por minimizar impactos ambientais causados pelo uso excessivo dos direcionadores estruturais orgânicos, que são materiais de alto custo e geralmente muito tóxicos.

Conclusões

O catalisador híbrido MCM-41/ZSM-5 conduz à formação de um material no qual o crescimento de cristalitos de zeólitas ocorre na massa mesoporosa do MCM-41. Análises de DRX comprovaram a estrutura micro-mesoporosa, onde a fase zeolítica nanocristalina cresce durante a síntese da peneira mesoporosa.

Foi observada uma proporcional elevação na cristalinidade relativa à fase zeolítica e o desarranjo da estrutura mesoporosa em consequência do aumento do tempo da recristalização. Concluiu-se, portanto, que o aumento da cristalinidade da zeólita ZSM-5 dificulta sua organização em torno do arranjo hexagonal mesoporoso orientado pelo direcionador CTMA⁺.

Medidas de MEV e Adsorção de N_2 mostraram compatibilidade morfológica e de área superficial do material híbrido sintetizado quando comparado com a literatura.

Com o objetivo de identificar como os nanocristais de ZSM-5 contribuem com a formação de sítios ácidos, o material híbrido foi caracterizado por dessorção térmica via ATG após adsorção de n-butilamina, e o resultado obtido revelou densidade superior de sítios ácidos em relação à zeólita ZSM-5, evidenciando a eficiência do catalisador híbrido no processo de craqueamento.

O material híbrido apresentou um significativo potencial catalítico no processo de degradação do gásleo de vácuo (VGO), devido à combinação das forças ácidas dos sítios H-ZSM-5 e da acessibilidade desses sítios na estrutura MCM-41, resultando na potencialização de eficiência desse catalisador, uma vez que este combina os benefícios de ambos os regimes de poros (distribuição bimodal de poros).

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e Capes. M. J. F. C. agradece ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pela bolsa de doutorado concedida.

Referências Bibliográficas

ARAUJO, A. S. Síntese e caracterização de peneiras moleculares. RECAT/6ºENCAT/Escola de Catálise, p. 87-113, 2006.

BECK, J. S.; KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. American Chemical Society, v.114, p. 10834-10843, 1992.

CAMPOS, A. A.; DIMITROV, L. D.; SILVA, C. R.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Recrystallisation of mesoporous SBA-15 into microporous ZSM-5. Microporous and Mesoporous Materials, v.95, 1-3, p. 93-104, 2006.

GONÇALVES, M. L. Sólidos micro-mesoestruturados tipo zeólita ZSM-5/peneira molecular MCM-41 - Síntese e estudo de propriedades. 2006. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2006.

HUANG, L.; GUO, W.; DENG, P.; XUE, Z.; LI, Q. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. Journal of Physical Chemistry B, v.104, p. 2817-2823, 2000.

RAMÍREZ, S.; DOMÍNGUEZ, J. M.; GARCÍA, L. A.; MANTILLA, M. A.; FLORES, C. A.; SALMONES, J.; JERÓNIMO, D. One-pot synthesis of hybrid materials composed by crystalline ZSM-5 and noncrystalline MCM-41 phases. Petroleum Science and Technology, v.22, p. 119-127, 2004.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S. Hydrothermal synthesis and thermal characterization of niobiumaluminophosphate with AEL structure. Intern. J. Inorg. Mat., v.3, n. 6, p. 461-466, 2001.

VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V. Potentialities of software for kinetic processing of thermoanalytical data by the isoconversion method. Thermochimica Acta, v.194, p. 221, 1992.