



V CONEPETRO
V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

ESTUDO DE ZEÓLITAS COMO ADITIVOS CATALÍTICOS NA TRANSFORMAÇÃO DO TIOFENO EM CORRENTE DE N-HEXANO EM CONDIÇÕES DE FCC.

Daniel Ferreira Almeida¹
Vanessa Nascimento Monteiro²
João Pedro Pereira Alves³
Ronaldo Costa Santos⁴
Luiz Antônio Magalhães Pontes⁵

¹Universidade Federal da Bahia - UFBA, danielfreire88@hotmail.com

²Universidade Federal da Bahia - UFBA, Universidade Jorge Amado- UNIJORGE, van.monteiro1907@gmail.com

³Universidade Federal da Bahia - UFBA, joaopedropereiraalves@gmail.com

⁴Universidade Federal da Bahia - UFBA, Universidade Jorge Amado- UNIJORGE, Centro Universitário SENAI-CIMATEC, ronaldo.ead@gmail.com

⁵Universidade Federal da Bahia – UFBA, uolpontes@uol.com.br

Resumo: Neste estudo foi avaliada a utilização das zeólitas HZSM-5 (HZ) e Beta (HB) nas reações de craqueamento de hidrocarbonetos e sulfurados comparadas com a zeólita USY (HY). As zeólitas HZ e HB favoreceram as reações de craqueamento do n-hexano e, durante a transformação do tiofeno, o H₂S foi o principal produto formado aumentando o rendimento desse composto e, diminuindo na formação de condensados e alquilados. Isso torna esses materiais promissores para uso de aditivo catalítico industrial.

Palavras-chave: Zeólitas, Craqueamento, n-hexano, Tiofeno, Aditivos

1. INTRODUÇÃO

O cumprimento das recentes legislações ambientais exige uma considerável diminuição no teor de enxofre da gasolina. Considerando a totalidade da gasolina produzida em uma refinaria, a maior parte dos compostos sulfurados é proveniente da unidade de craqueamento catalítico da nafta-craqueada. A depender da origem do óleo cru, a nafta de FCC pode ter elevados teores de enxofre, que variam de 200 a 2000 ppm, o que excede os limites definidos pelas legislações da gasolina de diversos países (Gilbert, 2014). O processo de tratamento comumente empregado para a remoção dos sulfurados é a hidrodessulfurização, que tem elevados custos operacionais e que prejudica a octanagem da gasolina, devido à hidrogenação das olefinas. (Liu et al, 2019).

Uma alternativa de possível viabilidade é a remoção dos sulfurados durante o próprio processo de craqueamento catalítico. O craqueamento in situ destes compostos pode ocorrer mediante modificações do inventário catalítico circundante. Em FCC, são utilizados como catalisadores aluminossilicatos cristalinos porosos (zeólitas), que atuam como peneiras moleculares, com sítios ativos nos quais ocorrem as reações de craqueamento (Vogt e Weckhuysen, 2015). Catalisadores podem ser adicionados e atuar, paralelamente ao catalisador principal, reagindo seletivamente com os compostos sulfurados, sem modificar significativamente a distribuição dos produtos de craqueamento.

A modificação dos catalisadores de FCC utilizando aditivos catalíticos tem se mostrado promissora, especialmente os estudos que propõem as zeólitas como aditivos, em virtude da capacidade de interação com os compostos sulfurados na faixa da gasolina (Qi et al., 2015). Nestas modificações, as zeólitas Beta, Y e ZSM-5 podem ser destacadas, uma vez que possuem área

superficial elevada, acidez ajustável e considerável estabilidade térmica e hidrotérmica, possibilitando alta seletividade em reações de craqueamento de sulfurados (Alotibi et al., 2020; Choo et al., 2019; Degnan et al., 2000; Karthikeyani et al., 2017).

A zeólita-Y, também conhecida como faujasita sintética, é o componente ativo principal do processo de craqueamento, desde 1964. Possui uma estrutura tridimensional, na qual microporos de 7,3 Å estão conectados a poros maiores. A dimensão dos microporos notadamente impõe limitações ao emprego da zeólita Y em FCC, dificultando a difusão de moléculas maiores dentro da estrutura e impedindo seu craqueamento (Martinez et al., 2012).

A ZSM-5 também é amplamente utilizada em FCC. Sua aplicação busca principalmente aumentar a produção de olefinas, de modo a aumentar a octanagem da gasolina, por causa de sua baixa densidade de sítios ácidos e da sua seletividade de forma (Ferracine et al., 2020; Doronin et al., 2021). Como as demais, a ZSM-5 é um aluminossilicato de estrutura tridimensional, cujos poros têm dimensões de 5,6 Å (Jae et al., 2011).

A zeólita Beta tem sido extensivamente estudada e testada para a catálise em FCC, embora o seu custo e a sua estabilidade térmica dificultem a sua aplicação em larga escala (Vogt e Weckhuysen, 2015). Sua estrutura é formada por uma arquitetura tridimensional, com diâmetros de poro de 5,6 x 5,6 Å e 6,6 x 6,7 Å.

As espécies tiofênicas compõem cerca de 60% do enxofre no pool da gasolina (Jaimes et al., 2011). A complexidade dos compostos sulfurados presentes no gasóleo e suas múltiplas vias reacionais dificultam uma previsão do comportamento do tiofeno em FCC, sendo possíveis a alquilação, a isomerização e reações de transferência com hidrogênio (Corma et al., 2001).

Assim, o objetivo deste trabalho é estudar transformação do tiofeno em uma corrente de n-hexano utilizando zeólitas Beta, Y e ZSM-5, de modo a analisar a influência de cada estrutura zeolítica na formação dos produtos do craqueamento de sulfurados e de hidrocarbonetos.

2. METODOLOGIA

Preparação dos catalisadores

As zeólitas comerciais utilizadas para obtenção dos catalisadores foram obtidas da Zeolyst International: zeólitas Beta amoniacal CP814N, SAR 18; zeólita ZSM-5 amoniacal CBV2314, SAR 23; e zeólita USY CBV712 (forma amoniacal), SAR 12. Todas zeólitas foram transformadas para a forma protônica através da calcinação a 500°C com fluxo de ar seco em mufla durante 3 horas. Para atingir esta temperatura aquecimento foi gradual através de patamares a cada 100°C com tempo de espera de 15 min cada, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após 3h em 500°C os materiais foram resfriados sob fluxo de ar seco. Os catalisadores foram denominados HY, HB e HZ originados respectivamente das zeólitas comerciais USY, Beta e ZSM-5. O catalisador USY foi usado nesse estudo como referência, já que este tipo de zeólita é usada como componente principal da matriz do catalisador de FCC.

Testes reacionais

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator tubular de fase gasosa a 500°C com leito fixo, utilizando-se uma mistura de 400 ppm (m/m) de tiofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) em n-hexano ($\geq 99\%$ A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). Foi usada uma carga de 0,2 mL/min da mistura n-hexano/tiofeno, que foi evaporada em um fluxo de 50 mL/min de N₂, resultando em uma velocidade espacial de 0,83 s⁻¹ com massa de catalisador utilizada. Antes da reação, os

catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento sob atmosfera de nitrogênio por 2 horas a 500°C. Os produtos reacionais foram avaliados utilizando-se um cromatógrafo Agilent, modelo 7890B acoplado ao teste catalítico. Os hidrocarbonetos foram detectados por um detector de ionização por chama (FID) e uma coluna capilar de alumina clorada, Supelco, 50 m x 0,32 mm x 5 µm, com um split 400:1. Os compostos sulfurados foram quantificados por um detector de enxofre por quimiluminescência com queimador de plasma duplo (SCD-DP) e uma coluna capilar DB-sulfurSCD, Agilent, 40 m x 0,32 mm x 0,75 µm, com um split de 100:1. Após a quantificação dos produtos reacionais, a conversão (C_i) de n-hexano ou tiofeno (%mol) foi calculada pela Equação 1.

$$C_i = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i} \cdot 100 \quad (1)$$

As percentagens da formação dos produtos, a partir da conversão de n-hexano e de compostos sulfurados (F_j), foram calculadas usando a Equação 2.

$$F_j = \frac{n_j}{n_{total(s)}} \cdot 100 \quad (2)$$

Para avaliar as reações de transferência de hidrogênio em cada catalisador, foram calculados os índices (I_{TH}), seguindo a Equação 3 que utiliza as percentagens de formação dos grupos de butanos e butilenos obtidos (Potapenko et al., 2020).

$$I_{TH} = \frac{\sum F_{butanos}}{\sum F_{butilenos}} \quad (3)$$

A reação modelo de n-hexano puro permite estimar indiretamente o número de sítios ácidos de Bronsted fortes através da taxa ($-r_h$) de reação em $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ (teste α) dada pela Equação , contendo a vazão molar (F_h , em mol/h^{-1}), a conversão do n-hexano (C_h), a massa do catalisador (m_c , em g). A reação foi feita a 500 °C sob pressão atmosférica e velocidade espacial de $0,83 \text{ s}^{-1}$ (Knott et al., 2018; Hopkins et al. 1988).

$$-r_h = \frac{F_h \cdot C_h}{m_c} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na transformação do n-hexano a 500°C os produtos de hidrocarbonetos foram determinados e classificados em reações de craqueamento (produtos craqueados de C_1 a C_5), de isomerização (produtos C_6), e outras reações como: ciclização, desidrogenação e oligomerização. Esses valores são mostrados na Figura 1.

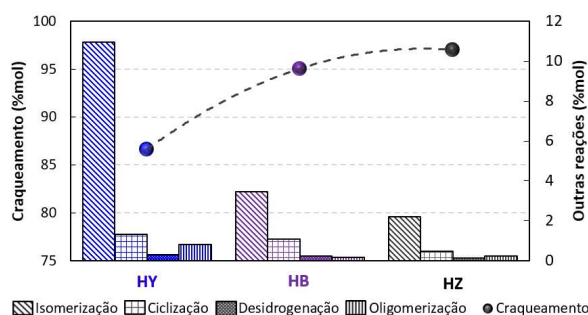


Figura 1. Distribuição de produtos dos hidrocarbonetos.

A transformação do n-hexano a 500°C foi investigada nas mesmas condições reacionais obtendo-se uma faixa de conversão aproximadamente de 5-20% em mol. Verificou-se que todas as zeólitas estudadas foram favoráveis para reações de craqueamento, resultando em quantidades

consideravelmente elevadas de produtos craqueados de C_1 a C_5 . O catalisador HZ apresentou maior predominância nas reações de craqueamento em detrimento das reações de isomerização. As reações de craqueamento e isomerização têm como ponto de partida um intermediário carbocátion comum, formado por meio da protonação de uma molécula de reagente no sítio de Bronsted. A distribuição dos produtos craqueados ou isomerizados formada a partir deste carbocátion depende das condições reacionais, da estrutura de poros da zeólita, da natureza e força ácida dos sítios catalíticos (Santos et al., 2019; Kamarudin et al., 2012; Corma et al, 1985).

Em relação às reações secundárias de ciclização, desidrogenação e oligomerização, o catalisador HZ apresentou a menor formação desses produtos reacionais. Pode-se inferir que o menor tamanho de poros desta zeólita em relação às outras e a baixa densidade de sítios ácidos desfavorecem essas reações que, em grande parte, ocorrem por mecanismos bimoleculares para formação de compostos maiores.

A Tabela 1 mostra os valores dos índices de transferência de hidrogênio, as conversões de n-hexano, a razão dos produtos de craqueamento e lineares/ramificados (L/R) e o número de sítios de Bronsted fortes calculados pelo teste α .

Tabela 1. Parâmetros calculados a partir do craqueamento de hidrocarbonetos.

Parâmetro	HY	HB	HZ
C_h (%mol)	6,2	13,7	22,2
Teste α (mol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	1,1	2,5	4,1
I_{TH} (mol/mol)	2,5	2,2	1,1
Razão L/R (mol/mol)	1,0	1,0	1,5

Verificando-se os valores do teste α com os produtos de craqueamento da Figura 1, pode-se inferir que o aumento do número sítios de Bronsted fortes aumentou o craqueamento. Os sítios mais fortes favorecem a energia de ativação necessária para o craqueamento protolítico monomolecular do n-hexano a partir da formação de íons carbônios em sítios de Bronsted. (Corma et al, 1985). A HZ, mesmo apresentando baixa densidade de sítios, contém sítios fortes suficientes, apresentando uma maior taxa de conversão do n-hexano e uma maior quantidade de produtos craqueados. Além, disso a razão de produtos lineares e ramificados é 50% maior para esse catalisador em relação aos outros corroborando o efeito conhecido da zeólita ZSM-5, no qual a forma e tamanho dos poros promovem formação de maior quantidade de produtos leves (C_2 - C_4) e lineares (observada na distribuição de produtos neste trabalho). Para zeólita HY esperava-se uma maior acidez relacionada ao menor SAR de sua estrutura. No entanto, possui menor valor de sítios de Bronsted fortes e promove menos reações de craqueamento. Esse efeito pode estar relacionado ao processo de tratamento para ultra estabilidade realizada nessa zeólita para utilização em FCC (Não realizado nas zeólitas ZSM-5 e Beta comerciais)

Os valores dos índices de transferência de hidrogênio são típicos dos valores encontrados para as três zeólitas da literatura (Santos et al., 2019; Smirniotis e Ruckenstein, 1994).

Na conversão do tiofeno com 400 ppm de enxofre (em massa) em n-hexano, foram observadas faixas de conversão de 10-25% em mol. Nesse processo, foram identificadas reações de formação de sulfeto de hidrogênio (H_2S), a formação de mercaptanas (tióis), a alquilação (metil-, etil- e propil-tiofenos) e a condensação (benzotiofenos, dibenzotiofenos ou compostos de maior tamanho). A Figura 2 apresenta os dados da distribuição dos produtos sulfurados.

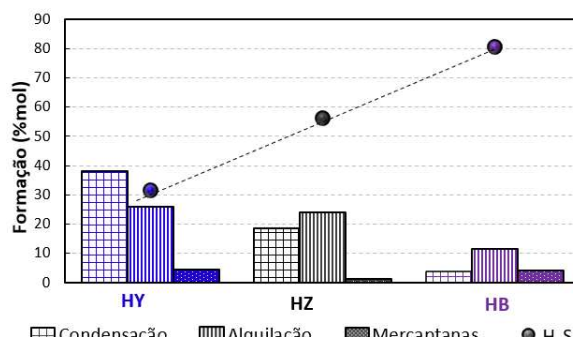


Figura 2. Distribuição de produtos dos sulfurados.

Na Figura 4, foi observado que os catalisadores HB e HZ demonstraram uma alta taxa de formação de H₂S em comparação com outros produtos, enquanto a zeólita HY formou maior quantidade de produtos de condensação do que H₂S. Comparado com HY a quantidade de formação de H₂S aumenta 2,5 e 1,8 vezes mais para a HB e HZ, respectivamente. Além disso, elas produzem menos produtos secundários de alquilação e condensação. A formação de H₂S é explicada pelas reações bimoleculares de transferência de hidrogênio entre sítios vizinhos, que no caso de tiofeno, promovem a saturação sucessiva do anel tiofênico formando um intermediário (hidrotiofeno) mais instável capaz de craquear, como um hidrocarboneto, em sítios de Bronsted fortes (De Oliveira et al., 2020; Potapenko et al., 2012; Corma et al., 2001). O resultado deste craqueamento é a formação de H₂S+olefina ou formação de mercaptanas. A combinação sinérgica dos índices de transferência de hidrogênio e sítios de Bronsted mais fortes dos catalisadores HB e HZ pode explicar a maior formação de H₂S. O alto valor de I_{TH} zeólita HY sugere a presença de reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, no entanto, os mecanismos resultam em vias para alquilação e formação de moléculas maiores (Corma et al., 2001).

Os valores de rendimento à H₂S, obtidos a partir dos valores de conversão e formação (Rend.= F_{H₂S} . C_{tiofeno}) são mostrados na Figura 5.

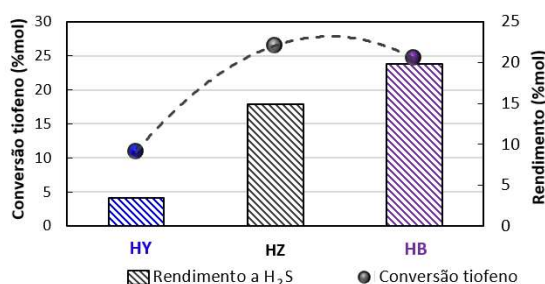


Figura 3. Rendimento de H₂S e conversão de tiofeno dos catalisadores.

Conforme verificado na Figura 3, os catalisadores HB e HZ exibiram rendimentos na formação de H₂S, respectivamente, 6 e 4 vezes maiores que a HY. A alta formação de H₂S mostra que essas zeólitas são materiais promissores para serem misturados no inventário catalítico de FCC pois favorece o deslocamento quantidades de enxofre para frações mais leves, como GLP e gases C₁-C₂ na forma de H₂S. Este composto pode ser separado facilmente nessas frações mais leves.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios catalíticos realizados com a reação de n-hexano/tiofeno, utilizando o processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), destacaram o potencial das zeólitas HZSM-5 e Beta

como aditivos catalíticos no FCC para a redução de enxofre na gasolina. Essas zeólitas demonstraram uma notável capacidade de gerar quantidades elevadas de H_2S em comparação com o catalisador de referência do FCC (HY). Além de direcionar uma maior proporção de enxofre para frações mais leves na forma de H_2S , essas zeólitas também apresentam uma menor produção de compostos pesados e alquilados. Essas características tornam esses aditivos mais promissores para aplicação industrial, especialmente considerando que o H_2S é um composto facilmente separável.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, ao CNPq e a Capes (programa CapesPrint) e ao grupo CATAM.

6. REFERÊNCIAS

- ALOTIBI, M. F; ALSHAMMARI, B. A; ALOTAIBI, M. H; ALOTAIBI, F. M; ALSHIHRI, S; NAVARRO, R. M; FIERRO, J. L. G. ZSM-5 Zeolite Based Additive In Fcc Process: A review on modifications for improving propylene production. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 24, n. 1, p. 1-10, 2020. Springer New York.
- CHOO, M. Y., JUAN, J. C., OI, L. E., LING, T. C., NG, E. P., NOORSAADAH, A. R., CENTI, G., LEE, K. T. The role of nanosized zeolite y in the H_2 -free catalytic deoxygenation of triolein. **Catalysis Science and Technology**, v. 9, n. 3, p. 772–782, 2019. Elsevier.
- CORMA, A; MARTÍNEZ, C; KETLEY, G; BLAIR, G. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 208, p. 135 - 132, 2001. Elsevier.
- DEGNAN, T. F., CHITNIS, G. K., SCHIPPER, P. H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35–36, p. 245– 252, 2000. Elsevier.
- DORONIN, V; POTAPENKO, O.V; SOROKINA, T; LIPIN, V; DMITRIEV, K.I; PLEKHOVA, K.S; KONDRASHEV, D.O; KLEIMENOV, A.V. Features of petrochemical cracking catalysts produced by aluminosilicate technology. **Catalysis Today**, v. 378, 75-82, 2021. Elsevier.
- FERRACINE, E.D.S; CARVALHO, K.T; SILVA, D.S; UERQUIETA-GONZALEZ, E.A. Carbon-Templated Mesopores in HZSM-5 Zeolites: Effect on Cyclohexane Cracking. **Catalysis Letters**, v. 150, p. 3481-3494, 2020. Springer New York.
- GARCIA-MARTINEZ, J; JOHNSON, M; VALLA, J; LI, K; YING, J. Y. Mesostructured zeolite Y - high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 5, p. 984 - 994, 2012. Royal Society of Chemistry.

GILBERT, R. W. Formation of thiophenic species in FCC gasoline from H₂S generating sulfur sources in FCC conditions. **Fuel**, v. 121, p. 65-71, abr. 2014. Elsevier.

HOPKINS, P.D; MARSHALL, C; MILLER, J; RASKA, L. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam: Elsevier, 1988, v. 38, p. 281 - 293.

JAIMES, L; LUJAN, M.F; DE LASA, H. Thiophene conversion under mild conditions over a ZSM-5 catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 11, p. 2539 – 2561, 2009. Elsevier.

KARTHIKEYANI, A. V., ANANTHARAMAN, N., PRABHU, K. M., KUMARESAN, L., PULIKOTTIL, C. A., RAMAKUMAR, S. S. V. In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 42, p. 26529– 26544, 2017. Elsevier.

KNOTT, B.C; NIMLOS, C.T; ROBICHAUD, D.J; NIMLOS, N.R; KIM, S; GOUNDER, R. Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research. **ACS Catalysis**, v. 18, p. 770 - 784, 2018. American Chemical Society.

LIU, Y., WANG, H., ZHAO, J., LIU, Y., LIU, C. Ultra-deep desulfurization by reactive adsorption desulfurization on copper-based catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 29, p. 8-16, 2019. Elsevier.

M.L. De Oliveira; S.B.C. Pergher; D. De Aguiar Pontes; E.A.U. Gonzalez; R.C. Santos; L.A.M. Pontes, *Mol. Catal.* **2020**, 493, 111085.

N.H.N. Kamarudin; A.A. Jalil; S. Triwahyono; R.R. Mukti; M.A.A. Aziz; H.D. Setiabudi; M.N.M. Muhid; H. Hamdan, *Appl. Catal., A*. 2012, 431, 104-112.

O.V. Potapenko; V.P. Doronin; T.P. Sorokina; V.P. Talsi; V.A. Likholobov, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 117-118, 177-184.

P.G. Smirniotis, E. Ruckenstein, Comparison of the performance of ZSM-5, Beta zeolite, Y, USY, and their composites in the catalytic cracking of n-octane, 2,2,4-trimethylpentane, and 1-octene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 800–813

POTAPENKO, O.V; PLEKHOVA, K.S; GAIFULLINA, E.V, YUERTAEVA, A.S; SOROKINA, T; DORONIN, V. Special Features of Cyclohexane Cracking over DualZeolite Catalysts in the Presence of Sulfur and Nitrogen Compounds **Petroleum Chemistry**, v. 60, p. 490 - 498, 2020. Springer New York.



V CONEPETRO

V Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis

QI, H. X., ZHAI, S. R., WANG, Z. Z., ZHAI, B., AN, Q. D. Designing recyclable Cu/ZrSBA15 for efficient thiophene removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 21– 29, 2015. Elsevier.

SANTOS RC, ALMEIDA DF, PONTES DA, LAU LY, PONTES LAM, Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite. *Mol. Catal*, v. 470, p. 112-119, 2019.

VALLA, J; LAPPAS, A.A; Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics. **Applied Catalysis A: General**, V. 297, n. 1, p. 90 - 101, 2006. Elsevier.

VOGT, E.T; WECKHUYSEN, BM. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**,v. 44, p. 7342-7370, 2015. Royal Society of Chemistry.