

Síntese e caracterização de catalisadores tipo HY/MCM-48 visando aplicações em processos FCC

Lima, E. R. N.^{1*}; Pedrosa², A. M. G.; Souza, M. J. B.^{1,3}

1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

2 Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

3 Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE, Brasil.

* e-mail: elys_rayssa@hotmail.com

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese e caracterização de catalisadores micro-mesoporosos visando sua aplicação em processos de craqueamento realizado em leito fluidizado (FCC - *Fluid Catalytic Cracking*). Catalisadores micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48 em três proporções foram sintetizados através do método de mecanossíntese. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X e adsorção de N₂ a 77 K. Os difratogramas de raios-X indicaram que os catalisadores sintetizados apresentam os picos característicos da estrutura microporosa (zeólita HY) e da estrutura mesoporosa (MCM-48), mantendo assim as estruturas micro e mesoporosas após os procedimentos de síntese. As análises por adsorção de N₂ revelaram que os materiais apresentaram expressivos valores de áreas superficiais específicas na faixa de 1100 a 2000 m² g⁻¹ e volume de poros na faixa de 0,26 a 0,78 cm³ g⁻¹.

Abstract

The aim of this work was to study the synthesis and characterization of micro- mesoporous catalysts for potential application in fluidized bed catalytic cracking processes (FCC - *Fluid Catalytic Cracking*). Micro - mesoporous catalysts of HY/MCM -48 type at three different ratios were synthesized via mechanical synthesis method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and N₂ adsorption at 77 K. The X-ray diffractograms indicated that the synthesized catalysts show characteristic peaks of the microporous structure (HY zeolite) and the mesoporous structure (MCM-48), thus maintaining the micro and mesoporous structures after the procedures of synthesis. The analysis by N₂ adsorption showed that the materials have expressive values of specific surface areas in the range 1100 to 2000 m² g⁻¹ and a pore volume in the range 0,26 to 0,78 cm³ g⁻¹.

Keywords (Palavras chaves): HY, MCM-48, micro-mesoporous materials.

1. Introdução

No craqueamento catalítico, a quebra das frações pesadas de hidrocarbonetos constituintes do petróleo se dá tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador. Durante o processo de craqueamento catalítico ocorre uma desativação rápida do catalisador, motivada pela deposição de coque, aumentando assim o custo do processo. Isso geralmente era observado quando a reação se processava em grandes leitos catalíticos fixos. Devido a isto estudos culminaram com o desenvolvimento do processo de craqueamento realizado em leito fluidizado (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*) [1].

A peneira molecular microporosa zeolítica do tipo Y (Figura 1) é um dos principais componentes do

catalisador do craqueamento, sendo amplamente empregada em países, como o Brasil, que craqueiam petróleos pesados de cadeia longa. As zeólitas demonstraram serem apropriadas para a realização de transformação catalítica dos hidrocarbonetos de interesse comercial nos campos da produção química e da refinaria de óleo, petroquímica. Esse sucesso se dá devido a possibilidade de modificação da força ácida do catalisador onde a acidez pode ser adaptada para a necessidade de uma reação, aumentando assim a conversão para um determinado produto [3].

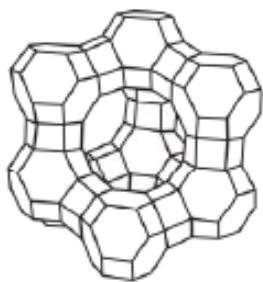


Figura 1: Estrutura da zeólita Y [2]

A peneira molecular MCM-48 é um material pertencente a família de materiais mesoporosos M41S, que apresenta uma rede de canais tridimensionais únicos que pode fornecer uma abertura altamente porosa com fácil e direto acesso para moléculas, assim facilitando inclusão ou difusão ao longo dos poros de canais sem o bloqueio destes [4]. A Figura 2 mostra um modelo para a estrutura mesoporosa cúbica do MCM-48 [5].

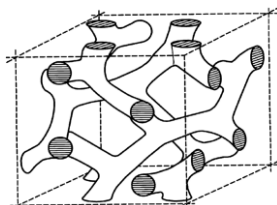


Figura 2: Modelo representativo para a estrutura cúbica do MCM-48 [6]

A combinação dos dois tipos de estrutura (microporosa zeolítica e mesoporosa do tipo MCM-48) pode gerar um catalisador que apresenta propriedades atrativas para usos em catálise, como é o caso do craqueamento catalítico em leitos fluidizados (FCC).

2. Materiais e Métodos

2.1 Obtenção da zeólita HY

A zeólita HY foi obtida através do processo de troca iônica com base no procedimento [7]. Para o procedimento foi utilizado 2,0 gramas de uma zeólita NaY comercial (CBV-100 da Zeolyst) e 250 mL de solução de cloreto de amônio a 1 mol L⁻¹. O sistema de troca iônica foi mantido sob agitação constante a 80°C por 2 horas. A solução 1 resultante da troca iônica foi filtrada a vácuo e lavada com cerca de 1 L de água deionizada para remover os íons amônio (NH₄⁺) não trocados e íons cloreto (Cl⁻). Para a identificação dos íons cloreto no meio aquoso foram utilizadas algumas gotas de nitrato de prata 0,2 mol L⁻¹.

A lavagem foi cessada quando não se observou mais a precipitação dos íons em meio aquoso. Depois das etapas descritas anteriormente, a amostra foi submetida a mais um processo de troca iônica. Ao final do processo, a amostra foi colocada em estufa a 100°C

por 2 horas para secagem e depois submetida à calcinação em um forno mufla a 450°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ por 2 horas, liberando assim a amônia e obtendo-se a forma HY. As etapas da síntese são mostradas na Figura 3.

2.2 Síntese do MCM-48

A síntese do MCM-48 foi feita pelo método hidrotérmico, empregando uma metodologia adaptada [8], [9] e [10]. Todas as etapas realizadas estão descritas na Figura 4. As razões molares dos precursores foram obtidas com base em cálculos estequiométricos a fim de se obter um gel de síntese com a composição molar de 0,55CTMABr:0,25Na₂O:1,0SiO₂:101,4H₂O. A primeira etapa consistiu na dissolução do hidróxido de sódio em água deionizada (solução 2). Em seguida adicionou-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador de estrutura e manteve-se o sistema sob agitação por 30 minutos e aquecimento a 40°C formando uma solução 3. Logo após adicionou-se vagarosamente o tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de silício.

Para o gel de síntese obtido foi medido o pH e corrigido com gotas de uma solução de ácido acético 30% (v/v), até pH 11, logo após foi colocado em um vaso de teflon e autoclave de aço inox para tratamento hidrotérmico em estufa, a 120°C, por um período de 24 horas. Posteriormente, a amostra resultante foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada e seca a 100°C por 2 horas em estufa, e calcinada em forno mufla a 450°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

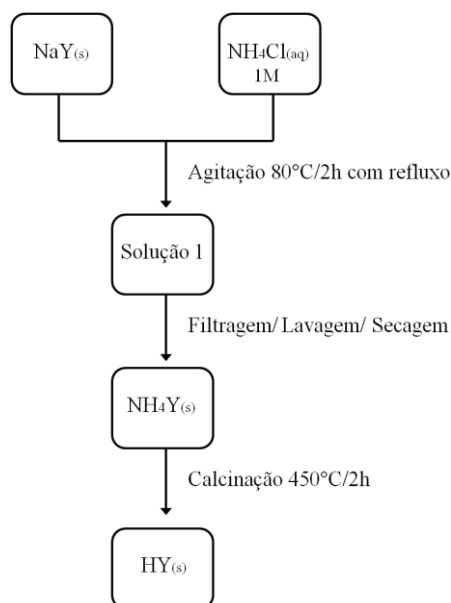


Figura 3: Etapas da síntese da zeólita HY

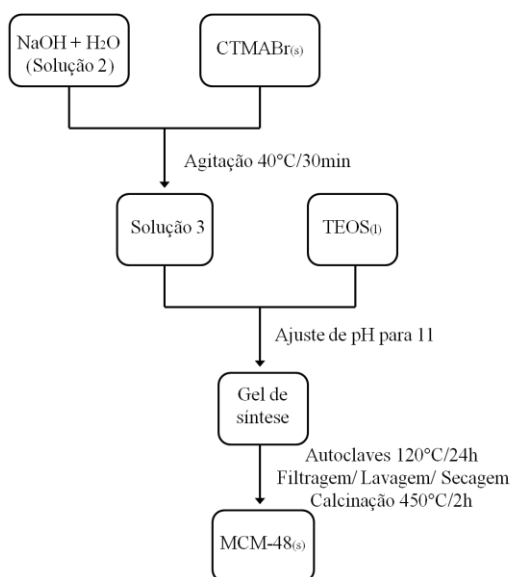


Figura 4: Etapas da síntese do material mesoporoso MCM-48

2.3 Síntese do HY/MCM-48

A síntese do catalisador compósito HY/MCM-48 foi realizada pelo método da mecanossíntese, empregando um procedimento adaptado [11], onde proporções com massas pré-estabelecidas, considerando o teor de umidade dos componentes microporoso HY e mesoporoso MCM-48, foram misturadas através da moagem em um almofariz com pistilo durante 20 minutos até homogeneização uniforme.

A mistura foi realizada em quatro etapas: uma quantidade equivalente a $\frac{1}{4}$ da massa do material microporoso e $\frac{1}{4}$ do material mesoporoso (previamente pesados na proporção estabelecida) foram colocados no almofariz e submetidos à mistura manual contínua durante 5 minutos. Este procedimento foi repetido por mais de três vezes, sendo que a cada etapa a massa dos materiais microporoso e mesoporoso era adicionada sobre o material já misturado contido no almofariz. As proporções mássicas utilizadas da zeólita HY e do material mesoporoso MCM-48 estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Proporções da zeólita HY e do MCM-48 nos materiais micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48

Proporção	Percentual mássico		Notação para HY/MCM-48
	HY	MCM-48	
1:3	25%	75%	25HY/75MCM-48
1:1	50%	50%	50HY/50MCM-48
3:1	75%	25%	75HY/25MCM-48

2.4 Caracterização

2.4.1 - Difratogramas de raios-X

Através dessa técnica é possível obter informações sobre as fases presentes nos catalisadores. Para os catalisadores microporoso (HY) e mesoporoso (MCM-48) foram investigadas as fases presentes e para o catalisador HY/MCM-48 foi investigada a manutenção das estruturas microporosas e mesoporosas após as etapas de síntese.

As análises de DRX foram realizadas através do método do pó em um equipamento Shimadzu XRD6000 com fonte de radiação Cu, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. Para o material HY, foi utilizado um passo de $0,02^\circ$ graus e uma faixa angular (2θ) de 5 a 55° , para a amostra de MCM-48 a faixa angular (2θ) foi de 1 a 10° e um passo de $0,01^\circ$. Os DRX dos materiais compósitos foram realizados em um equipamento Rigaku DMAX100 à 40 kV e 40 mA em uma faixa de varredura angular de 1 a 60° com passo de $0,02^\circ$.

2.4.2 – Adsorção de N_2 a 77 K

As análises de adsorção de N_2 a 77 K foram realizadas em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA 1200e. As áreas superficiais específicas foram obtidas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) na faixa de P/P_0 de 0,05 a 0,20 e os volumes de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

3. Resultados e Discussão

A Figura 5 mostra o difratograma de raios-X da zeólita HY. Os picos de difração observados podem ser atribuídos a estrutura do tipo FAU da zeólita HY, caracterizada por reflexões intensas em 2θ igual a $6,4^\circ$, $23,76^\circ$ e $15,78^\circ$, conforme descritos na literatura [12] e [13]. Os demais picos presentes também são atribuídos a zeólita com estrutura do tipo FAU e com alto grau de pureza.

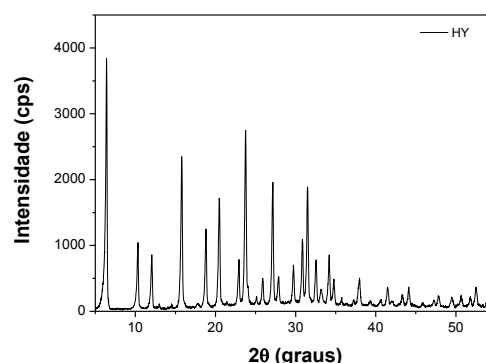


Figura 5: Difratograma de raios-X da zeólita HY

O difratograma de raios-X do mesoporoso MCM-48 é mostrado na Figura 6. De acordo com a Figura 6 é possível observar os picos em região de baixo ângulo referente aos planos de reflexão (211) e (220),

localizados em 2θ igual $2,44^\circ$ e $2,71^\circ$, e um conjunto de picos de baixa intensidade: (321), (400), (420), (332), (422) e (431), que são característicos de uma estrutura cúbica, comum a materiais MCM-48. Esses planos estão de acordo com vários difratogramas relatados na literatura para esse tipo de material [14], [15], [16] e [17].

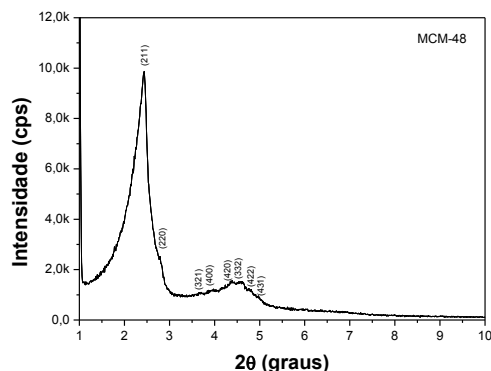


Figura 6: Difratograma de raios-X do mesoporoso MCM-48

Na Figura 7 têm-se os difratogramas de raios-X dos catalisadores micro-mesoporosos do HY/MCM-48 em três proporções (25HY/75MCM-48; 50HY/50MCM-48; 75HY/25MCM-48). Os difratogramas apresentaram picos de difração característico do HY para o catalisador 25HY/75MCM-48 em ângulo $2\theta = 6,2^\circ$; $23,64^\circ$ e $14,98^\circ$, para o catalisador 50HY/50MCM-48 em ângulo $2\theta = 6,46^\circ$; $23,86^\circ$ e $15,72^\circ$, e para o catalisador 75HY/25MCM-48 em ângulo $2\theta = 6,68^\circ$; $23,94^\circ$ e $14,12^\circ$. Todos os difratogramas dos catalisadores apresentaram picos de difração devido ao MCM-48 em baixos ângulos, confirmando assim que após o processo de mecanossíntese houve a manutenção da estrutura do MCM-48 no catalisador micro-mesoporoso.

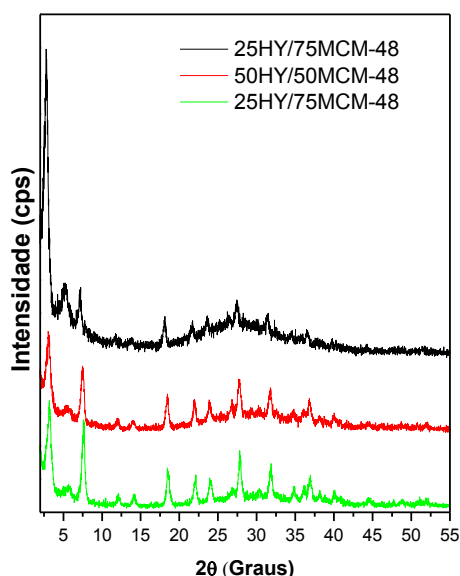


Figura 7: Difratograma de raios-X dos catalisadores micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48

De acordo com a Figura 7 é observado que a intensidade dos picos relativos ao MCM-48 é levemente diminuída em relação ao MCM-48 puro (Figura 6), refletindo dessa forma na diminuição do grau de ordenamento da estrutura (Tabela 2).

É possível observar que nas amostras relativas ao HY/MCM-48 ocorreu deslocamento do pico para ângulos um pouco menores em 2θ , observado através do ligeiro aumento nos valores do parâmetro mesoporoso nas amostras. No entanto, esse aumento no valor do parâmetro mesoporoso não é significativo, já que os picos característicos do MCM-48 estão presentes, mostrando dessa forma que os mesocanais são mantidos [18] e [19].

Na Tabela 2 é mostrado os valores do parâmetro mesoporoso (a_0) e o grau de ordenamento (GO) para o MCM-48 nos catalisadores 25HY/75MCM-48, 50HY/50MCM-48 e 75HY/25MCM-48. O GO para o MCM-48 foi calculado com relação ao pico (211) do MCM-48 puro e comparado a intensidade do pico nas demais amostras.

Tabela 2: Principais parâmetros estruturais MCM-48 nos catalisadores HY/MCM-48

Catalisador	Índice de Miller (hkl)	2θ (graus)	d_{211} (nm)	a_0 (nm)	GO (%)
MCM-48	(211)	2,44	3,62	8,87	100
25HY/75MCM-48	(211)	2,42	3,65	8,94	97
50HY/50MCM-48	(211)	2,40	3,68	9,02	24
75HY/25MCM-48	(211)	2,43	3,64	8,91	31

Através das análises de adsorção de nitrogênio se observou que as amostras HY, MCM-48, 25HY/75MCM-48, 50HY/50MCM-48 e 75HY/25MCM-48 apresentaram valores de áreas superficiais específicas BET de 587, 1241, 1124, 1996, 1098 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e volumes de poros de 0,225; 0,693; 0,256; 0,780 e 0,319, respectivamente.

4. Conclusões

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores 25HY/75MCM-48, 50HY/50MCM-48 e 75HY/25MCM-48 mostraram a presença conjunta das fases microporosa (HY) e mesoporosa (MCM-48). Os catalisadores micro-mesoporosos apresentaram um pequeno aumento no parâmetro do mesoporo e uma significativa redução no grau de ordenamento hexagonal em relação ao MCM-48 puro. Os catalisadores apresentaram significativos valores de

áreas superficiais específicas e volumes de poros na faixa de 1100 a 2000 m² g⁻¹ e 0,26 a 0,78 cm³ g⁻¹. Tais características estruturais podem tornar esses catalisadores potencialmente atrativos para processos de conversão catalítica de hidrocarbonetos, como processos de FCC.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFS (PEQ/UFS) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

6. Referências

- [1] BIONDA, K. S. *et al.* Fuel Proc. Tech., v. 64, p. 107-115, 2000.
- [2] BAERLOCHER, C.H., *et al.* Atlas of Zeolite Structure Types. 6 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [3] BORGES, L. D. Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de Zeólitas Y Desaluminizadas: Investigação das Interações Fluido-Sólido. 134 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2011.
- [4] YATES, T. J. V., *et al.* Chem. Phys. Lett., v. 418, p. 540-543, 2006
- [5] KIM, S., *et al.* J. Phys. Chem. B, v.109, p.628, 2008.
- [6] ROTH, W. J.; SEWELL, N. J. U. S. Patent 6, 096, 288, 2000.
- [7] MACHADO, S. W. M. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos contendo terras raras para utilização no craqueamento de frações de petróleo. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2015.
- [8] JUN, S., *et al.* Microp. Mesop. Mat., v. 41, p. 199-127, 2000.
- [9] DOYLE, A; HODNETT, B. K. Microp. Mesop. Mat., v. 63, p. 53-57, 2003. [10] BOOTE, B., *et al.* Chem. Comm., v. 43, p. 4543-4545, 2007.
- [10] BOOTE, B., *et al.* Chem. Comm., v. 43, p. 4543-4545, 2007
- [11] SILVA, S. C. G. S. Síntese de materiais compósitos micromesoporosos visando a captura de CO₂. 200f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2015.
- [12] PEDROSA, A. M. G., *et al.* Mat. Res. Bull., v. 41, p. 1105-1111, 2006.
- [13] RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. App. Cat. B: Env., v. 163, p. 487-498, 2015.
- [14] SOUZA, M. J. B., *et al.* J. Ther. Anal. Cal., v. 79, p. 493-497, 2005.
- [15] ZHAO, W., *et al.* Mat. Res. Bull., v. 40, p. 1775-1780, 2005.
- [16] ZHAO, D.; WAN, Y. The synthesis of mesoporous molecular sieves. 3 ed., chap. 8, Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [17] HUANG, L., *et al.* Microp. Mesop. Mat., v. 111, p. 404-410, 2008.
- [18] KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. Chem. Soc. Rev., v. 42, p. 3663-3670, 2013.
- [19] RÊGO, A. C. B., *et al.* Scien. Plen. v.12, n. 5, p. 1-10, 2016.