

CRAQUEAMENTO DO TIOFENO UTILIZANDO ZEÓLITA BETA MODIFICADA COM MAGNÉSIO

Ronaldo Costa Santos^{1,2,3}, Daniel Freire Almeida², Fernanda Silva Costa Fonseca¹, Diego Santana da Silva¹, Angélica Amaral de Oliveira¹ e Luiz Antônio Magalhães Pontes^{2,3}

¹ Universidade Salvador – UNIFACS – Departamento de Engenharia

² Universidade Federal da Bahia – UFBA, Escola Politécnica

³ Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR

E-mail para contato: ronaldo.ead@gmail.br

Resumo: O desenvolvimento de aditivos para catalisadores de FCC visando maior remoção do enxofre na faixa da gasolina tem sido prioridade com a maior exigência da legislação ambiental. Neste contexto, este trabalho avaliou o efeito da zeólita beta modificada com magnésio sobre o craqueamento do n-hexano e sobre a conversão catalítica de tiofeno adicionado como contaminante. Os resultados dos testes catalíticos, realizados em baixa conversão à 400 °C com WHSV de 0,83 s⁻¹, indicaram que a adição de magnésio aumentou o craqueamento do n-hexano de 37,7 para 53,6% em mol, mas favoreceu a formação de compostos de enxofre alquilados em detrimento da produção de H₂S.

Palavras-chave: Craqueamento catalítico, Zeólitas Beta, Tiofeno.

1. INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos de refino de petróleo mais importantes para a produção da gasolina (KARAKHANOV et al., 2016). O processo tem como carga principal os gasóleos provenientes principalmente da destilação a vácuo e da destilação atmosférica, que possuem uma significativa quantidade de enxofre. No processo de FCC esses compostos de enxofre são craqueados, levando a produtos sulfurados na faixa da gasolina. Como resultado, a gasolina proveniente das unidades de FCC concentra cerca de 90% deste contaminante no pool da gasolina, exigindo investimentos em processos de hidrotreatamento subsequentes (RIO; BASTOS; SEDRAN, 2013). A remoção destes compostos sulfurados acontece nas unidades de hidrodessulfurização (HDS), que promovem a quebra da ligação C-S e formação de H₂S (GUPTA, IBRAHIM e SHOAIABI, 2016). No HDS, o desafio é catalisar as reações de hidrogenação seletiva de tiofenos e benzotiofenos sem, entretanto, hidrogenar hidrocarbonetos insaturados que elevam a octanagem da gasolina (LEFLAIVE et al., 2002). Por outro lado, o HDS aumenta o custo de produção do combustível, pois é uma unidade adicional com maior custo energético e grande quantidade de hidrogênio.

A reação de craqueamento dos compostos organosulfurados que se concentraram na faixa da gasolina na própria unidade de FCC, através de uso de aditivos ao catalisador apresenta-se como

uma solução interessante de ser estudada. Diversos autores indicam que esses compostos de enxofre reajam de forma semelhante aos hidrocarbonetos puros no FCC (CORMA; SAUVANAUD, 2013).

Desde a década de 1960, a maior parte dos catalisadores de FCC contem zeólitas como componente ativo. A zeólita do tipo Y (faujasita) é a mais usada por possuir uma maior estabilidade nas condições operacionais do processo (ZAFARI; KHARAT, 2013). Além dos avanços no desenvolvimento de catalisadores para FCC, os aditivos também desempenham um papel importante no avanço desta tecnologia. Alguns aditivos são adicionados ao catalisador de FCC com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina, diminuir a formação de coque ou reduzir o teor de enxofre na gasolina. Especificamente em relação a redução do teor de enxofre na gasolina, diversos metais suportados em diferentes óxidos e materiais aluminossilicatos têm sido estudados (KARAKHANOV et al., 2016; LEE; VALLA, 2017).

Aditivos zeolíticos ao catalisador de FCC contendo sítios ácidos Bronsted e de Lewis com diferentes forças promovem a adsorção e o craqueamento dos compostos sulfurados na faixa da gasolina. A zeólita Beta tem sido estudada como aditivo devido a sua alta seletividade adsortiva e atividade para craqueamento catalítico de compostos tiofênicos (DEGHAN e ANBIA, 2017). A incorporação de íons metálicos como promotor catalítico altera a acidez dos sítios catalíticos da zeólita e aumenta sua capacidade adsortiva, promovendo a dessulfurização. (PENZIEN et al., 2004).

Visando avançar na investigação de novos aditivos ao catalisador de FCC, este trabalho avaliou o efeito da zeólita beta modificada com magnésio sobre o craqueamento do n-hexano e sua influência nas reações de transformação de tiofeno adicionado como contaminante na corrente de h-hexano.

2. METODOLOGIA

Uma zeólita Beta comercial amoniaca (BEA - CP814N) da Zeolyst International com SAR 18 foi utilizada. A zeólita na forma protônica - H-Beta - foi obtida após calcinação da zeólita amoniaca durante 4h em forno mufla com fluxo de ar, a 500 °C. O magnésio foi incorporado a zeólita Beta através do método de troca catiônica. O nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), Sigma-Aldrich/Vetec (P.A. 99%) foi utilizado como precursor. Para o processo de troca catiônica, a zeólita Beta na forma protônica foi mantida em agitação constante com uma solução de magnésio 0,1 M à temperatura ambiente, por 48 h. Após filtração e lavagem com água deionizada, o precursor de catalisador foi seco, calcinado e peneirado.

A composição química dos elementos presentes nos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDFRX) em equipamento Bruker modelo S2 Ranger, com fluxo de hélio, com tempo de exposição de 200 s e condições de operação da fonte de radiação especificada para cada elemento químico indicado (Si, Al e Mg).

A área superficial e distribuição do tamanho de poros foi medida usando o equipamento da Quantachrome modelo Nova-2000 através da adsorção de N₂ à -196 °C com o método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) e a metodologia BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para isotermas de adsorção, respectivamente. Cerca de 0,1g de amostra foi pré-tratada a 300 °C sob vácuo, por 1 hora anteriormente à cada análise.

O estudo reacional foi conduzido utilizando um sistema de reação com reator tubular, em fase gasosa. O controle de temperatura foi realizado por forno de resistência cilíndrico envolvendo a porção central do reator. Os reagentes foram alimentados por uma bomba dosadora infinita isocrática de alta performance modelo 1260 Infinity Series, Agilent Technologies, injetando a mistura reacional em um vaso evaporador aquecido em atmosfera de N₂ e pressão controlada. Os reagentes foram mantidos sob pressão de hélio para evitar contaminação do meio reacional com gases do ambiente externo. Os parâmetros de vazão e tamanho do leito foram definidos de modo a operar com velocidade espacial (WHSV) de 0,83 s⁻¹. Foram utilizados 5 mg de catalisador em cada reação, em temperatura de 400 °C. Os catalisadores foram pré-tratados em atmosfera de nitrogênio à 500 °C, durante 2h, antes de cada teste no reator. A mistura reacional é composta de 100 ppm de tiofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) em n-hexano (≥99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). O tiofeno foi utilizado como molécula modelo representando os organossulfurados e o n-hexano como componente parafínico na faixa da gasolina.

O sistema de análise online é composto por um cromatógrafo modelo 7890B, Agilent Technologies com amostragem automática, detector de ionização por chama (FID) e detecção de enxofre por quimiluminescência com queimador de plasma duplo (SCD-DP). Para determinação de hidrocarbonetos, utilizou-se coluna capilar Alumina Clorada 50 m x 0,32 mm x 5 µm, com uma razão de split de 400:1. Para separação dos compostos sulfurados, utilizou-se coluna capilar DB-Sulfur SCD 40 m x 0,32 mm x 0,75 µm, com uma razão de split de 100:1. Após quantificação dos produtos, as conversões e seletividades catalíticas do n-hexano e do tiofeno foram calculadas a partir das equações 1, 2 e 3. Os termos mol⁰ e mol refere-se à quantidade de moléculas em mols na entrada e na saída do reator, respectivamente.

$$\text{Conversão}_{\text{hexano}}(\%) = \frac{\text{mol}_{\text{hexano}}^0 - \text{mol}_{\text{hexano}}}{\text{mol}_{\text{hexano}}^0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$Conversão_{tiofeno}(\%) = \frac{mol_{tiofeno}^o - mol_{tiofeno}}{mol_{tiofeno}^o} \cdot 100 \quad (2)$$

$$Seletividade_X(\%) = \frac{mol_{produto\ X}}{\sum mol_{produtos}} \cdot 100 \quad (3)$$

O índice de transferência de hidrogênio (TH) é um importante parâmetro para medir a capacidade de craqueamento e é mesurável a partir da razão de alcanos/alcenos dos produtos craqueados (CORMA et al., 1995). Nesse trabalho esse parâmetro foi medido pela equação 4.

$$TH = \frac{\sum mol_{parafinas}}{\sum mol_{olefinas} + \sum mol_{dienos}} \quad (4)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise química e textural dos catalisadores

A análise textural e química dos catalisadores foi realizada através das técnicas adsorção de nitrogênio (BET) e FRX. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise dos catalisadores

Parâmetro	H-BEA	Mg-BEA
Composição Química		
% Mg (massa)	0,0	0,4
Si/Al	20,7	22,3
Mg/Al	0,00	0,16
Propriedades Físicas		
Área superficial (BET) (m ² /g)	560	525
Volume de poros (BJH) (cm ³ /g)	0,42	0,49

Não foi observada uma variação significativa na área superficial ou volume dos poros após a incorporação do magnésio a zeólita. Pode-se inferir que a incorporação do magnésio não provocou modificações texturais na zeólita Beta. A partir dos resultados de FRX, determinou-se a razão molar SiO₂/Al₂O₃ (SAR) e a razão molar Mg/Al nos catalisadores. Os teores metálicos encontrados foram semelhantes aos calculados, confirmando o êxito do procedimento experimental.

3.2. Conversão catalítica do hexano

Os testes catalíticos de conversão do n-hexano e do tiofeno foram realizados simultaneamente, em regime de baixa conversão (< 10%). Na conversão catalítica do n-hexano,

observou-se a formação de produtos de craqueamento, isomerização, desidrogenação, ciclização e oligômeros (Tabela 2).

Tabela 2 – Seletividade a produtos na conversão do n-hexano em base molar

Seletividade	H-BEA	Mg-BEA
TH	7,4	4,5
Craqueamento	37,7	56,3
Isomerização	58,3	38,3
Desidrogenação	0,5	1,0
Ciclização	2,7	3,8
Oligômeros	0,8	0,6

A atividade catalítica da zeólita Beta pode ser ajustada modificando sua textura e propriedades eletrônicas pela incorporação de metais. Estas modificações provocam uma variação na sua acidez e capacidade adsorptiva de compostos sulfurados.

Observou-se que a incorporação do magnésio a zeólita Beta promoveu um aumento na seletividade a produtos de craqueamento e uma diminuição a produtos de isomerização. Noda *et al.* (2008) estudando zeólitas Y modificadas com cátions alcalino-terrosos por troca catiônica constataram que a atividade para craqueamento de octano aumentou com o aumento do grau de troca iônica sendo que, os autores confirmaram teoricamente por cálculos de densidade funcional o aumento da força ácida dos sítios de Brønsted OH devido à introdução dos cátions metálicos. Nos estudos dos efeitos da incorporação de cátions alcalino-terrosos em ZSM-5, Lersch e Banderman (1991) afirmaram que com a adição dos metais houve um aumento no número de sítios ácidos fortes nos catalisadores.

Na conversão do n-hexano, a formação do carbocation é uma etapa inicial comum tanto para reações de isomerização como para a reação de craqueamento. Estas ocorrem em sítios ácidos de Brønsted e há uma relação entre a atividade catalítica e a força destes sítios (CORMA e SAUVANAUD, 2013). Com isto, pode-se inferir que a incorporação do magnésio a zeólita Beta por troca catiônica promoveu um aumento no número de sítios ácidos de Bronsted mais fortes promovendo a formação de produtos de craqueamento em detrimento da formação de isoparafinas.

3.3. Conversão catalítica do tiofeno

Os produtos observados do craqueamento do tiofeno na corrente de n-hexano contendo 100 ppm foram oriundos de reações de hidrogenação (H₂S e compostos hidrotiofênicos), reações de

craqueamento (mercaptanas) reações de alquilação (metil, etil e propil tiofênicos) e condensação (benzo e dibenzotiofenos e outros pesados). Os resultados da seletividade a produtos, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Seletividade aos produtos do tiofeno em base molar

Seletividade	H-BEA	Mg-BEA
H ₂ S	85,7	78,6
Hidrotiofeno	0,3	0,6
Craqueamento	3,2	3,4
Alquilação	10,2	16,0
Condensação	0,6	1,4

O principal produto observado na conversão catalítica do tiofeno foi o H₂S. Entretanto, a incorporação do magnésio a zeólita Beta resultou em menor seletividade à formação de H₂S e aumentou a seletividade à formação de produtos alquilados, tendo como principal o metiltiofeno. Jaimes et al. (2009) estudando as reações do tiofeno sobre zeólitas, propôs que a reação de alquilação do tiofeno pode ocorrer entre uma molécula de tiofeno e diferentes moléculas de hidrocarbonetos adsorvidas em sítios vizinhos que, segundo Shan et al. (2002), ocorrem através de um ataque eletrofílico nas posições α e β da molécula do tiofeno. O aumento da densidade dos sítios de Bronsted na incorporação dos íons cálcio e magnésio por troca catiônica em zeólitas, segundo Miotto e Machado (2002), é devido a geração de sítios ácidos CaOH⁺ e MgOH⁺ com base na dissociação e adsorção de moléculas de água a alta temperatura, promovida pelo campo eletrostático existente em torno dos cátions:



Diversas vias são propostas para a formação dos produtos das reações observadas na tabela 3. No entanto, o mecanismo de sucessivas hidrogenações do anel tiofênico, convertendo-o a hidroderivados através da transferência de hidrogênio – que por sua vez são craqueados em sulfeto de hidrogênio – apresenta-se o mais elucidativo aos produtos obtidos neste trabalho (POTAPENKO et al., 2014). A partir dos resultados da seletividade para TH no craqueamento de n-hexano (Tabela 2) e da seletividade para formação de H₂S na conversão do tiofeno (Tabela 3), observou-se que o catalisador com maior seletividade para transferência de hidrogênio (H-BEA), apresentou uma maior formação de H₂S. A incorporação do magnésio a zeólita Beta inibiu a seletividade para transferência de hidrogênio e apresentou uma menor seletividade para formação de H₂S. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por Potapenko, Doronin e Sorokina (2012) que,

estudando a seletividade para H₂S no craqueamento de 2-metiltiofeno em uma carga de undecano, observaram que um aumento na seletividade para reações de transferência de hidrogênio, em vários catalisadores, apresentou uma maior seletividade para formação de H₂S.

4. CONCLUSÃO

Ambos os catalisadores H-BEA e Mg-BEA mostraram-se ativos para as reações de craqueamento de hidrocarbonetos e dessulfurização de compostos presentes na faixa da gasolina. A adição do magnésio ao catalisador aumentou o craqueamento do n-hexano e favoreceu a formação de compostos sulfurados alquilados. A incorporação de magnésio a zeólita Beta aumentou o número de sítios ácidos de Bronsted que promovem o craqueamento de hidrocarbonetos e melhorou a capacidade adsorptiva do catalisador através de modificações na natureza dos sítios de Lewis presentes na superfície. A transferência de hidrogênio, resultante do craqueamento do hexano, favoreceu a conversão tiofeno e a formação de H₂S.

5. REFERÊNCIAS

- CORMA, A., GONZALEZ-ALFARO, V., ORCHILLES, A. V. Catalytic cracking of alkanes on MCM-22 zeolite. Comparison with ZSM-5 and beta zeolite and its possibility as an FCC cracking additive. *Applied Catalysis A: General*, v. 129, n. 2, p. 203-215, 1995.
- CORMA, A., MARTÍNEZ, C., KETLEY, G., BLAIR, G. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, v. 208, p. 135-152, 2001.
- CORMA, A, SAUVANAUD, L. FCC testing at bench scale: New units, new processes, new feeds. *Catal Today*, v. 218, p. 107-114, 2013.
- DEL RIO, D, BASTOS, R, SEDRAN, U. Commercial additives for sulfur control in FCC gasoline: Overall analysis of their impact on LCO and gasoline. *Catal Today*, v. 213, p. 206-210, 2013.
- DEHGHAN, R., ANBIA, M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 167, p. 99-116, 2017.
- GUPTA, A. K., IBRAHIM, S., SHOAIBI, A. AL. Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.54, p. 65-92, 2016.
- JAIMES, L., FERREIRA, M. L., DE LASA, H. Thiophene conversion under mild conditions over a ZSM-5 catalyst. *Chemical Engineering Science*, v.64, n.11, p.2539-2561, 2009.

- KARAKHANOV, E. A., GLOTOV, A. P., NIKIFOROVA, A. G., VUTOLKINA, A. V., IVANOV, A. O., KARDASHEV, S. V., MAKSIMOV, A. L., LYSENKO, S. V. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. *Fuel Processing Technology*, v.153, p. 50–57, 2016.
- LEE, K. X., VALLA, J. A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 201, p. 359–369, 2017.
- LEFLAIVE, P., LEMBERTON, J. L., PÉROT, MIRGAIN, C., CARRIAT, J. Y., COLIN, J. M. On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline - Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions. *Applied Catalysis A: General*, v.227, p. 201-215, 2002.
- LERSCH, P.; BANDERMANN, F. Conversion of chloromethane over metal-exchanged ZSM-5 to higher hydrocarbons. *Applied Catalysis*, v. 75, n. 1, p. 133-152, 1991.
- MIOTTO, D. M. M., MACHADO, N. R. C. F. Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 24, p. 1627-1635, 2002.
- NODA, T.; SUZUKI, K.; KATADA, N.; NIWA, M.. Combined study of IRMS-TPD measurement and DFT calculation on Brønsted acidity and catalytic cracking activity of cation-exchanged Y zeolites, *Journal of Catalysis*, v.259, p. 203–210, 2008.
- PENZIEN, J., ABRAHAM, A., BOKHOVEN, J. A., JENTYS, A., MÜLLER, T. E., SIEVERS, C. , LERCHER, J. A. Generation and Characterization of Well-Defined Zn²⁺ Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.108, p.4116–4126, 2004.
- POTAPENKO, O. V., DORONIN, V. P., & SOROKINA, T. P. Influence of [H]-donating activity of hydrocarbons on transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Petroleum Chemistry*, v. 52, n. 1, p. 55-59, 2012.
- POTAPENKO, O.V., DORONIN, V.P., SOROKINA, T.P., KROL, O.V., LIKHOLOBOV, V.A. Hydrogen transfer in transformations of olefin and thiophene compounds for the refining of gasoline fractions. *Fuel Processing Technology*, v.128, p. 251–256, 2014.
- SHAN, H. H., LI, C. Y., YANG, C. H., ZHAO, H., ZHAO, B. Y., ZHANG, J. F. Mechanistic studies on thiophene species cracking over USY zeolite. *Catalysis Today*, v. 77, p. 117–126, 2002.
- ZAFARI, R., KHARAT, A. N., Application of Zeolitic Additives in the Fluid Catalytic Cracking (FCC). *Journal of nanostructure*, v.3, n.2, p. 209-217, 2013.