



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

NOVA METODOLOGIA DE AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE CATALISADORES DE REFINO: ACESSIBILIDADE, ACIDEZ E DIFUSIVIDADE

Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto^{1,2} Maria Letícia Murta Valle² Eduardo Falabella Sousa-Aguiar^{1,2}

¹PETROBRAS/CENPES, Ilha do Fundão, Q7,21949-900, Rio de Janeiro, Brasil, FAX: 55-21- 3865-6771,
email: rcp@cenpes.petrobras.com.br

²Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, email: murta@eq.ufjf.br

Resumo - A exigência do mercado por produtos mais específicos para os diversos usos, o maior rigor das leis ambientais e a disponibilidade cada vez maior de petróleos mais pesados e com maior teor de contaminantes requerem a otimização e o desenvolvimento de processos de reação e separação nas indústrias de refino e petroquímica. Essa adequação depende, diretamente, da correlação entre a estrutura dos catalisadores utilizados e as características de adsorção e difusão das moléculas envolvidas no processo. O objetivo deste trabalho é a apresentação de uma nova metodologia de avaliação de catalisadores de craqueamento catalítico utilizando técnicas de *termogravimetria* (TG) e *calorimetria exploratória diferencial* (DSC), em análises simultâneas, para a determinação das características ácidas e sua correlação com a atividade catalítica. Os efeitos difusivos são avaliados a partir das análises de TG/DSC o que permite dimensionar a sua influência na correlação entre acidez e atividade catalítica.

Palavras-Chaves: craqueamento; zeolita; atividade; acidez; difusividade

Abstract – Market search for tailor-made products, environmental constraints and the growing production of heavy crude oils require optimization and development of reaction and separation processes for the refining and petrochemical industries. This tailoring depends on the correlation of the catalysts structures and adsorptive and diffusional characteristics of the molecules involved in these processes. The main objective of this work is to present a new methodology for the evaluation of cracking catalysts using termogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. These techniques are used simultaneously to determine the acidic characteristics of the solid and its correlation with catalytic activity. Diffusivities are calculated from TG/DSC data which allows one to know its influence on activity-acidity correlation.

Keywords: keyword: cracking; zeolite; activity; acidity; diffusivity

1. Introdução

A exigência do mercado por produtos mais específicos para os diversos usos e adequados às leis ambientais impulsiona as pesquisas para a adequação (*tailoring*) de catalisadores e adsorventes aos novos processos. Neste contexto, destacam-se as zeólitas de poros largos, tais como, as faujasitas sintéticas (zeólitas dos tipos X e Y). O conhecimento do comportamento das zeólitas passa por um estudo de sua estrutura, das suas características ácidas, ou seja, a quantidade, força e tipos de sítios ácidos, e do grau de acessibilidade a eles. A atividade zeolítica está ainda relacionada às características de adsorção e difusão das moléculas envolvidas no processo. Embora tenha havido diversas tentativas para estimar a atividade catalítica de zeólitas a partir de medidas de acidez, nenhuma correlação eficaz foi obtida (Arntz, 1993; Rostrup-Nielsen, 1993; Ackley et al., 1991; Su et al., 1995).

Diversas técnicas são utilizadas para identificar a quantidade e força dos sítios ácidos (Forni, 1974; Forni et al. 1992; Rabo et al. 1990; Sousa-Aguiar et al. 1995a), sendo a dessorção com temperatura programada (TPD) de moléculas padrão a mais utilizada. Esta técnica, entretanto, é bastante afetada pelas condições experimentais (Cavalcante Jr. et al. 1995; Ruthven 1993; Nascimento 1997). Por outro lado, o desenvolvimento de equipamentos de análise térmica que possibilitam a realização de diferentes ensaios simultaneamente tem permitido grandes avanços na elucidação de mecanismos de reação de processos catalíticos. Neste trabalho, a acidez de sólidos porosos é caracterizada pela utilização das técnicas simultâneas TG-DSC usando como molécula sonda a n-butilamina (Cunha Pinto, 2001). São obtidos dados relativos ao número e força dos sítios ácidos e às restrições difusivas encontradas pelo adsorbato ao deixar os poros, pela aplicação de um procedimento matemático proposto por Crank (1992) às curvas de TG. As informações quantitativas sobre a variação de energia nas etapas de adsorção e dessorção, são coletadas em um só ensaio, por medida direta, o que representa um grande avanço em relação à técnica tradicional de caracterização de acidez, TPD.

Os resultados obtidos foram correlacionados com dados de atividade catalítica das amostras em estudo. A atividade catalítica foi determinada pela taxa inicial de craqueamento de uma molécula padrão, o 1,3,5-triisopropilbenzeno (TIPB). A utilização de uma molécula volumosa como o TIPB permite caracterizar a atividade dos diferentes catalisadores em função dos sítios ácidos e da acessibilidade do reagente aos referidos sítios (Sousa-Aguiar et al., 1995a).

Para exemplificar a metodologia, foram selecionadas amostras de zeólitas Y desaluminizadas produzidas em série, a partir de uma zeólita mãe NaY. Estas zeólitas apresentam a mesma estrutura básica e diferentes graus de desaluminização, teor de mesoporos e tipo e força dos sítios ácidos.

2. Parte Experimental

As zeólitas utilizadas foram preparadas e caracterizadas de acordo com o procedimento desenvolvido por Sobrinho (1997) a partir de uma zeólita mãe NaY ($\text{Si/Al} = 2.8$). As principais características das zeólitas estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais características das zeólitas

Zeólita	Cristalinidade (%)	Al/u.c.	(Si/Al) global	(Si/Al) superfície	(Si/Al) rede	V (1)	V (2)	% Al (3)	% Al (4)
NaY	100	-	2,8	3,0	2,8	0,326	0,031	100,0	
DAZ1	110	29	3,8	4,0	5,6	0,326	0,092	68,5	31,5
DAZ2	119	11	11,2	15,0	16,2	0,358	0,191	70,7	29,3
DAZ3	126	6	27,8	35,0	33,5	0,360	0,188	64,8	35,2

(1), (2) Volume de microporos e mesoporos (cm^3/g)

(3), (4) % de alumínio tetraédrico e octaédrico

A n-butilamina foi escolhida como molécula padrão porque permite a identificação de um maior número de sítios, e por ser uma base mais forte, consegue se ligar a sítios mais fracos do que a amônia, normalmente usada em análises de TPD (Gosch, 1985). As dimensões das aminas são mais compatíveis com as da maioria dos reagentes químicos e são menos afetadas pela variação das condições operacionais pois as aminas formam um complexo com o sítio ácido apresentando, dessa forma, uma temperatura de dessorção bem característica. Assim, a escolha da n-butilamina permite que o catalisador seja avaliado em condições próximas daquelas utilizadas na indústria.

Nas medidas em TG/DSC foi empregado um analisador da Netzsch STA 409. Com o objetivo de evitar a manipulação da amostra durante o experimento foi montada uma unidade de admissão de n-butilamina na entrada da microbalança conforme mostrado na Figura 1. Esta unidade permite selecionar o gás de purga, o gás saturado com a molécula sonda (n-butilamina) a uma temperatura e fluxo controlados de forma que nenhum contato com a amostra é

necessário entre as diferentes etapas (Cunha Pinto, 1998a, 1998b). Todas as análises foram realizadas em porta amostra de platina.

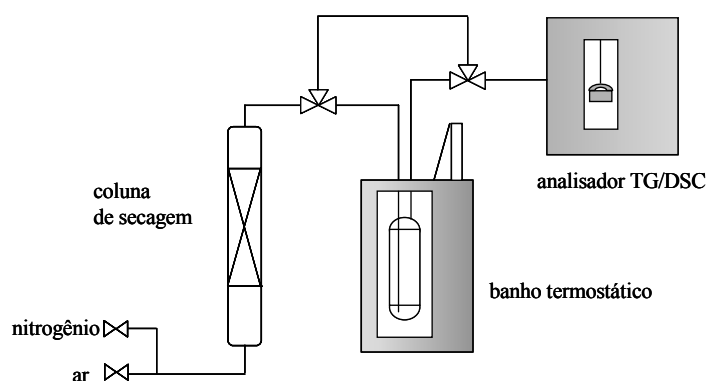


Figura 1. Sistema de alimentação de gases para corridas de TG/DSC.

As amostras de zeólita (5 mg) foram moídas até uma granulometria entre 80 e 100 mesh. Para a remoção de contaminantes, foi utilizado nitrogênio ultrapuro nas etapas de pré-tratamento e de purga das amostras. A adsorção da n-butilamina foi realizada isotermicamente a 100°C e a dessorção da quantidade quimissorvida foi realizada pelo aquecimento da zeólita até 650°C, a 10°C/min, sob fluxo de gás inerte.

O equipamento de análise térmica fornece uma medida direta da acidez por massa de n-butilamina adsorvida obtida das curvas de TG. Por integração das curvas de DSC, obtidas, simultaneamente, a energia envolvida na dessorção pode ser também determinada. As condições experimentais empregadas nas análises de TG/DSC estão na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais empregadas nos ensaios de TG/DSC

Variável	Valor
Massa de amostra (mg)	6-10
Vazão de gás de arraste (ml/min)	70
Vazão de gás de purga dos componentes eletrônicos (ml/min)	100
Temperatura da adsorção de amina (°C)	100
Rampa de temperatura (°C/min)	10
Temperatura final (°C)	650
Gás de arraste	N ₂ 99,999%

A difusividade aparente foi determinada pelo método proposto por Crank (1992) que utiliza a relação entre a difusividade aparente e a quantidade da espécie adsorvida nos poros de uma partícula esférica. A estimativa da difusividade, para uma determinada temperatura, é feita na fase de purga do adsorbato fisissorvido. Para a determinação das difusividades aparentes, as amostras foram saturadas e depois submetidas à etapa de purga em três temperaturas diferentes (100, 140 e 180°C). Nestas condições, as moléculas quimicamente adsorvidas apresentam dessorção desprezível e, assim, não influenciam o resultado experimental (Sousa-Aguiar et al., 1995b). As difusividades aparentes foram calculadas por meio de regressão linear da Equação 1, onde M_t é a quantidade da molécula sonda difundida em um tempo t , M_∞ é a quantidade total que difunde, R é o raio da molécula e D_{ap} é a difusividade aparente.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \pi^2 D t / r^2\right) \quad (1)$$

A medida da atividade catalítica das zeólitas foi realizada segundo metodologia proposta por Souza-Aguiar et al. (1995a e b), a qual utiliza o 1,3,5-triisopropilbenzeno (TIPB) como substância padrão. Os resultados indicaram que a acessibilidade a esses sítios, devido às restrições difusivas existentes, pode ser a etapa determinante do processo.

O teste catalítico foi realizado em uma unidade contínua em um micro-reator com leito fixo, com 15 mm de altura, contendo 5% em peso de zeólita diluído em esferas de vidro com a mesma granulometria (80 a 100 mesh) utilizada nos ensaios de análise térmica. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa usando uma coluna HP-PONA (50m, 0,2 mm, 0,5 µm) para a fase líquida e Al₂O₃/KCl (50m, 0,3 mm, 0,5 µm) para a fase gasosa. A atividade catalítica de cada amostra é calculada pela taxa inicial de desaparecimento do TIPB. O valor da taxa inicial de desaparecimento do reagente é obtido pelo ajuste da equação de Voohries (1945). Os testes foram realizados a 450°C. O

valor da taxa inicial de desaparecimento do reagente é obtido pelo ajuste da equação 2, onde, r é a taxa da reação em um tempo t , r_0 é a taxa inicial de desaparecimento do TIPB, ou seja, a atividade catalítica da zeólita em estudo, e n é a ordem da reação. A partir de um conjunto de pares de dados $\{r, t\}$ coletados, colocando-se em gráfico valores de $\ln(r)$ em função do $\ln(t)$, obtém-se uma reta cujo coeficiente linear é o valor de $\ln(r_0)$.

$$r = r_0 t^{-n} \quad (2)$$

O critério de repetibilidade adotado (Box et al., 1978) foi aceitar como válidos os experimentos cujos valores estivessem na faixa $\bar{x} \pm 3\sigma$, onde, \bar{x} é a média dos experimentos repetidos e σ é o desvio padrão calculado pelos experimentos com a amostra mãe NaY, considerando-se um intervalo de confiança de 99,73%.

3. Resultados e Discussão

Os resultados completos dos experimentos obtidos das curvas de TG/DSC e da atividade catalítica são apresentados na Tabela 3. Os valores de acidez total são obtidos da curva de TG, medidos como a quantidade de amina dessorvida por unidade de massa da zeólita, e os de força ácida pela integração das curvas de DSC. Em relação à quantidade de sítios ácidos, os resultados indicam uma diminuição da massa de amina adsorvida com o aumento do grau de desaluminização. Este resultado é coerente com o esperado teoricamente, pois, a medida em que são retirados átomos de alumínio da estrutura cristalina, o número de sítios ácidos diminui.

Tabela 3 - Resultados de acidez obtidos a partir das curvas TG-DSC

Amostra	Amina dessorvida (g/100g amostra)	Força Ácida (J/g de amostra)	Difusividade aparente (cm ² /s)	Atividade catalítica (mol TIPB/g zeólita.h)
DAZ1	15,9	-1522	2,29x10 ⁻⁴	2,35
DAZ2	15,1	-1887	0,85x10 ⁻⁴	3,15
DAZ3	9,5	-1454	1,84x10 ⁻⁴	2,57

As Figuras 2 e 3 apresentam uma comparação dos valores de atividade catalítica, medida como a taxa inicial de craqueamento de 1,3,5-triisopropilbenzeno, e os valores obtidos por TG-DSC para a força ácida das zeólitas e a difusividade aparente nos poros, respectivamente. Os valores são apresentados em função do número de átomos de alumínio por cela unitária das zeólitas.

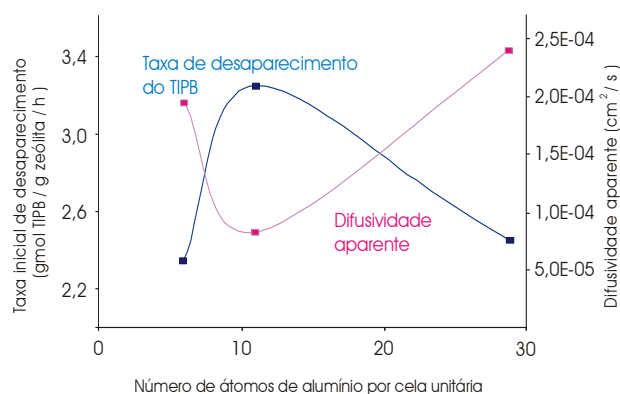
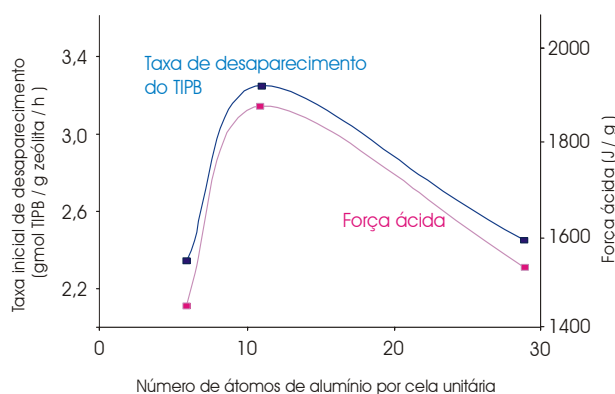


Figura 2. Atividade catalítica e força ácida das zeólitas DAZ Figura 3. Atividade catalítica e difusividade aparente

O máximo de atividade catalítica foi obtido para a zeólita com 11 átomos de alumínio por cela unitária que também corresponde a um ponto de mínimo para o valor da difusividade e de máximo para a força ácida. O máximo de força ácida indica um máximo de atividade catalítica em processos onde a acidez seja controladora da reação. Da mesma forma, um valor mínimo de difusividade dos produtos que deixam os poros indica um máximo de atividade catalítica em processos onde a difusão seja controladora da taxa de reação. Assim, independentemente do mecanismo que controle a reação para essa família de zeólitas, a metodologia prevê corretamente o máximo de atividade catalítica para a zeólita com a característica estrutural da amostra DAZ2.

4. Conclusões

As análises térmicas simultâneas de TG/DSC mostraram-se muito eficazes para a caracterização quantitativa da acidez de sólidos porosos e da difusividade aparente dessas moléculas no interior dos poros do sólido, em um mesmo ensaio.

O método de análise proposto foi capaz de prever corretamente a atividade catalítica de uma família de zeólitas do tipo Y altamente cristalinas e desaluminizadas, contribuindo para explicar as observações existentes na literatura, mas, até então, não comprovadas.

A associação destas diferentes técnicas permite avaliar catalisadores de craqueamento catalítico em condições próximas as das industriais e tem se mostrado superior aos métodos convencionais na seleção de catalisadores e adsorventes.

5. Referências Bibliográficas

- ACKLEY, M. W., YANG, R. T.; *AIChE Journal*, 37, 11 (1991) 1645
 ARNTZ, D.; *Catalysis Today*, 18 (1993) 173
 BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S.; *Statistics for Experimenters: an Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, John Wiley & Sons, New York, 1978
 CAVALCANTE JR., C. L., EIC, M., RUTHVEN, D. M., OCELLI, M. L.; *Zeolites*, 15 (1995) 293
 CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1992
 CUNHA PINTO, R. R., TEIXEIRA, S. C. S., MOREIRA; *I Congresso Brasileiro sobre Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas*, 1998a
 CUNHA PINTO, R. R., TEIXEIRA, S. C. S., MOREIRA, M. M; *Anais da Associação Brasileira de Química*, V.47, 4 (1998b) 316
 CUNHA PINTO, R. R.; *Desenvolvimento de metodologia, utilizando técnicas de TG/ DSC, para caracterização da acidez de sólidos meso e microporosos: catalisadores e adsorventes*, Tese de Doutorado, EQ/UFRJ, 2001
 FORNI, L.; *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, 8, 1 (1974) 65
 FORNI, L., VATTI, F. P., ORTOLEVA, E.; *Zeolites*, 12 (1992) 101
 GHOSH, A. K.; *Journal of Catalysis*, 96 (1985) 288
 NASCIMENTO, M. A. C.; *Anais do IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu*, 1997
 RABO, J. A., GAJDA, G. J.; *Catal. Ver. – Sci. Eng.*, 31, 4 (1990) 385
 ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; *Catalysis Today*, 18 (1993) 125
 RUTHVEN, D. M.; *Zeolites*, 13 (1993) 7
 SOBRINHO, E. V.; *Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício por Desaluminização em Série*, Tese de Mestrado, UFSCar, 1997
 SOUZA-AGUIAR, E. F., MURTA-VALLE, M. L., SOBRINHO, E. V., CARDOSO, D.; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 97 (1995a) 417
 SOUZA-AGUIAR, E. F., MURTA-VALLE, M. L., SOBRINHO, E. V., CARDOSO, D.; *Anais do VIII Seminário Brasileiro de Catálise, Nova Friburgo*, (1995b)
 SU, B. L., BARTHOMEUF, D.; *Applied Catalysis A: General*, 124 (1995) 81
 VOOHRIES, A.; *Industrial Engineering and Chemistry*, 37 (1945) 318