



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

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE UMA FRAÇÃO DE C5+ DO GN UTILIZANDO A ZEÓLITA HZSM-5

Marcelo J. B. Souza¹, Antonio O. S. Silva¹, Valter J. Fernandes Jr.² e Antonio S. Araujo²

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química,
PPGEQ/PRH-ANP-14, 59078-970, Natal – RN – Brasil. e-mail: marcelojbs@yahoo.com.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59078-970,
CP 1692, Natal – RN – Brasil.

Resumo – Neste trabalho foi realizado um estudo do craqueamento catalítico da fração C5+ do Pólo de Guamaré (RN) sobre a zeólita HZSM-5. A zeólita ZSM-5 foi sintetizada por cristalização hidrotérmica e o material obtido foi filtrado, lavado e calcinado para se obter a forma sódica (NaZSM-5). Para a obtenção da forma ácida (HZSM-5), a zeólita NaZSM-5 foi submetida à troca iônica com solução de cloreto de amônio e subsequente calcinação. O material obtido foi caracterizado por difração de raios x, espectroscopia na região do infravermelho, absorção atômica e acidez via termogravimetria (TG). As reações de craqueamento catalítico da carga de C5+ foram realizadas em um microrreator catalítico de leito fixo com fluxo e os produtos reacionais analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS). Os resultados obtidos mostraram a obtenção de produtos de alto valor agregado como: GLP (propano e butano) e gás industrial (etano e eteno).

Palavras-Chave: Zeólita HZSM-5; C5+; craqueamento; GLP.

Abstract – In this work was realized a study of the catalytic cracking of the C5+ fraction from Polo of Guamaré (RN) over acid the HZSM-5 zeolite. The ZSM-5 zeolite was synthesized by hydrothermal crystallization with subsequent, filtering, washing and calcination to obtain the sodium form (NaZSM-5). To obtain the acidic form (HZSM-5), the NaZSM-5 zeolite was submitted to ion exchange with ammonium chloride solution. The obtained material was characterized by x ray diffraction, infrared spectroscopy, atomic absorption spectrophotometry and acidity via TG/DTG. The catalytic cracking reactions of the C5+ feedstock were performed in a fixed bed continuous flow reactor and the reaction products were analyzed in a gas chromatography coupled in a mass spectrometer (GC/MS). The obtained result shown the formation of high aggregate value hydrocarbons as: LPG (propane and butane) and industrial gas (ethane and ethene).

Keywords: HZSM-5 zeolite, C5+, cracking, LPG.

1. Introdução

O craqueamento catalítico é um dos processos mais utilizados na indústria do refino do petróleo. O objetivo do craqueamento é transformar hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso molecular. Os fragmentos pequenos apresentam alta volatilidade, sendo usados em grande escala como combustíveis. Dependendo da natureza e arquitetura globais do processo, pode-se dividir o craqueamento em: térmico, catalítico e hidrocrackeamento.

O craqueamento térmico é um dos processos mais antigos que existe. Este processo tem como objetivo a redução da massa molecular da mistura de hidrocarbonetos pela simples aplicação de calor sem sofisticações adicionais (Kanyanov et al., 1996; Yang et al., 1998). O craqueamento térmico pode assumir 3 configurações básicas: quebra de viscosidade, craqueamento em fase vapor e coqueamento. No craqueamento catalítico a quebra e fragmentação das cadeias longas de hidrocarbonetos se dão tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, que vai atuar diminuindo a energia de ativação, melhorando assim a seletividade a determinados produtos. O hidrocrackeamento é um processo em 2 estágios, combinando o craqueamento catalítico e a hidrogenação. Quando as cargas pesadas de petróleo são craqueadas em presença de hidrogênio são obtidos produtos mais desejáveis com altas razões parafinas em relação a olefinas (Meusinger e Corma, 1995 e 1996). Este processo emprega altas pressões, altas temperaturas, um catalisador e hidrogênio.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível (Smith, 1984; Breck, 1974). As principais aplicações das zeólitas são em adsorção e catálise. Durante muitos anos os adsorventes usados nas indústrias foram à base de sílica ou alumina e carvão ativado. Devido a exigências de pureza internacionais, se tornou indispensável pesquisar novos materiais com potencial para alcançar as especificações que o mercado exigia. As zeólitas vêm sendo, então, usadas desde a década de 70 com muito êxito, principalmente na indústria do petróleo, as quais fazem papel de catalisador em uma grande quantidade de processos petroquímicos e de refino. Por exemplo, podemos citar processos como: MTG (methanol to gasoline), MTO (methanol to olefins), processos de separação de hidrocarbonetos (Processos B.P., Molex U.O.P. e Iso Siv Union Carbide), separação de xilenos (Processo Parex U.O.P) e em reações de refino de petróleo como o craqueamento catalítico.

Muitas amostras de gás natural coletado no Pólo de Guamaré (Rio Grande do Norte) contêm quantidades consideráveis de gasolina natural (C5+). O gás natural consiste basicamente numa mistura de metano, etano, propano, butano, pentano, hexano e até pequenas quantidades de heptano. Os hidrocarbonetos acima de 5 carbonos formam a gasolina natural, daí o nome C5+. Esta fração do petróleo é normalmente recuperada nas refinarias principalmente na forma líquida por processos de absorção ou compressão. pentano, hexano e heptano sobre condições atmosféricas normais se apresentam na forma líquida e são os componentes normais presentes na gasolina das refinarias. Praticamente todo o C5+ produzido na UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural) é incorporado ao petróleo produzido e enviado para refino (normalmente via oleoduto ou por navio), isto significa que o C5+ não processado tem um valor agregado muito pequeno, ou seja, torna-se carga de petróleo. O beneficiamento dessa matéria prima em produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, GLP e gás industrial são de grande interesse, visto que o consumo desses combustíveis tem aumentado consideravelmente nos últimos tempos.

2. Parte experimental

A zeólita NaZSM-5 foi sintetizada por cristalização hidrotérmica (Araujo et al., 1997) em um autoclave de aço a 150 °C por um período de 7 dias, sob pressão autogênica. Como materiais precursores foram usados hidróxido de sódio (Merck), sulfato de alumínio (Inlab), sílica gel (Riedel-de Haën), ácido sulfúrico (Merck) e brometo de tetrapropilamônio (Jansen Química) como direcionador estrutural. O produto obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado por 10 horas a 120 °C, sendo então calcinado por duas vezes, a uma taxa de 5 °C/min, primeiramente em fluxo de nitrogênio a 500 °C por 16 horas e em seguida em fluxo de ar seco, à mesma temperatura, por 10 horas. Para preparação da HZSM-5, a amostra de NaZSM-5 foi submetida a troca iônica com solução 0,6 Mol/L de cloreto de amônio e subsequente calcinação. O material obtido foi caracterizado por diversas técnicas físico-químicas de análise, tais como: difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), acidez via análise termogravimétrica e composição química por absorção atômica (AA). O C5+ foi amostrado em Guamaré (RN) e caracterizado por cromatografia gasosa (CG17A-QP5000), além da determinação do teor de enxofre (EDX800), densidade, curva de destilação e índices de octanagem (IROX2000).

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica em um micro-reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo (Araujo et al., 2001; Silva et al., 2001). Foi utilizada uma massa de 0,4 g de catalisador e razão hidrocarboneto/inerte de 1,6. O reator operou com velocidades W/F (razão entre a massa de catalisador e o vazão molar dos reagentes) de 5 a 17 g_{cat}/h/mol e temperaturas no leito variando de 350 a 450 °C. As vazões volumétricas foram medidas à saída do reator por um medidor digital de fluxo modelo ADM 1000 (Micronal). Os produtos efluentes do reator, uma mistura de hidrocarbonetos de C2 a C4, gás inerte, além do reagente não consumido, foram coletados por uma microseringa “gas tighr” especial para coleta de gases e, em seguida, foram injetados no cromatógrafo acoplado ao espectrometro de massa (GC/MS - QP 5000, Shimadzu). Foi utilizada uma coluna capilar Chromopack CP-Al₂O₃/KCl de 50 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno. Para avaliar a reação de craqueamento térmico, foi

purgada uma amostra de C5+ nas velocidades espaciais usadas na reação. Essa amostra passou pelo reator aquecido previamente a 450 °C sem a presença de catalisador, tal procedimento comprovou que, nesta temperatura (máxima usada), não haveria quebra das ligações C-C em função do calor.

3. Resultados e discussão

3.1. Síntese e caracterização da zeólita HZSM-5

Pelo método hidrotérmico foi obtida a zeólita ZSM-5 com estrutura cristalina bem definida (Araujo et al., 1997). A fórmula química para a composição molar da HZSM-5 determinada por AA foi: $\text{Na}_{2,27}\text{H}_{2,89}\text{Al}_{5,16}\text{Si}_{90,84}\text{O}_{192}$. Para a determinação da densidade dos centros ácidos presentes no material foi utilizado o método de termodessorção de n-butilamina (Silva et al., 2001). A densidades dos sítios médios, fortes e total obtidos por esse método foram de 0,42, 0,17 e 0,59 mmol g^{-1} , respectivamente. O difratograma de raios-X da zeólita NaZSM-5 sintetizada é mostrado na Figura 1. Os valores dos ângulos de difração (em graus), das distâncias interplanares (em Å), e das intensidades relativas (I/I_0), para a zeólita foram consistentes com a estrutura MFI, de acordo com dados da literatura (Meier et al., 1996).

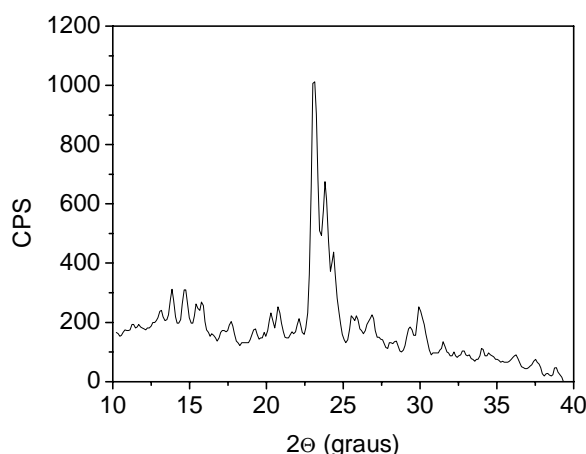


Figura 1. Difratograma de raios X da zeólita ZSM-5.

3.2. Caracterização físico-química do C5+

A análise por cromatografia permitiu determinar a composição em termos de fração mássica dos hidrocarbonetos presentes na mistura de C5+. A análise de enxofre via EDX confirmou que não há a presença de enxofre na amostra. Este fato caracteriza que o C5+ é uma carga limpa, logo os seus produtos de craqueamento também serão isentos de enxofre e não oferecerão, assim, riscos ambientais nem para os equipamentos da unidade de craqueamento. A Tabela 1 apresenta a composição química além de outras propriedades do C5+.

Tabela 1. Propriedades físicas do C5+.

| Composição (% mássica) | |
|---|-------|
| Cicloalcanos | 6,34 |
| 2-metil-butano | 30,51 |
| n-pentano | 40,39 |
| 2-metil-pentano | 9,37 |
| n-hexano | 12,39 |
| Índices de octanagem | |
| MON | 78,8 |
| RON | 85,0 |
| (MON+RON)/2 | 81,9 |
| Curva de Destilação | |
| PIE | 34,3 |
| T10 | 52,6 |
| T50 | 81,4 |
| T90 | 160,5 |
| PFE | 190,9 |
| Densidade (g/cm^3): 0,6917 | |

3.3. Reações de craqueamento

A reação de craqueamento catalítico da fração de hidrocarbonetos C5+, sobre a zeólita HZSM-5, levou a formação dos seguintes produtos: C2 (etano e etano), C3 (propeno e propano) e C4 (isobutano e butano). Como tendência geral observou-se um aumento da conversão da mistura com o aumento da temperatura e da razão W/F, atingindo o valor máximo em $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $W/F = 16,56\text{ g.h/mol}$, de 74,38 %. Um cromatograma típico da reação é apresentado na Figura 2. Neste podemos observar a distribuição dos produtos de craqueamento para a zeólita HZSM-5 em comparação com um ensaio em branco sem a presença de catalisador nas mesmas condições. Na Figura 3 pode-se observar como variou a conversão da fração C5+ em função da razão W/F a diversas temperaturas.

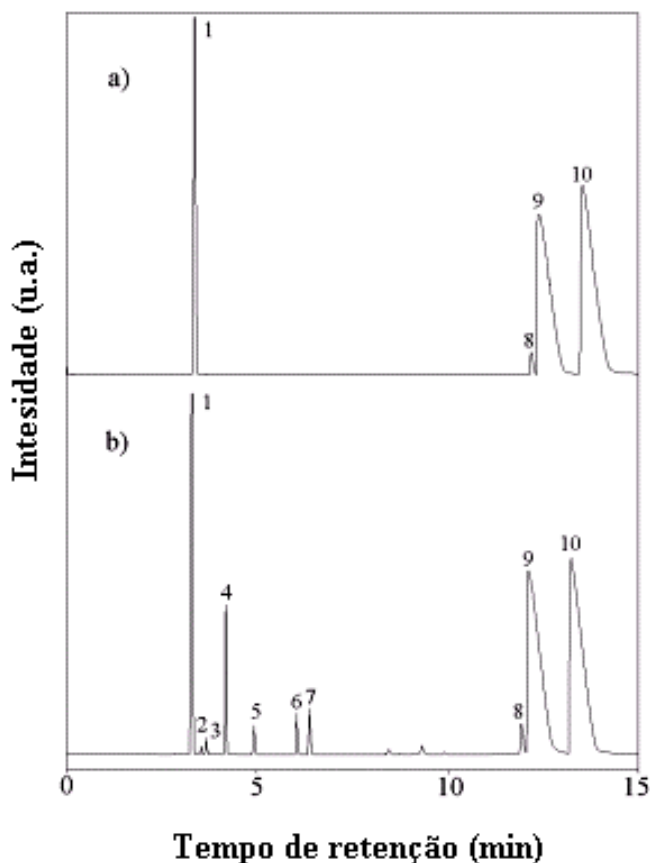


Figura 2. Cromatogramas típicos da reação de craqueamento catalítico do C5+ a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $W/F = 6,9\text{ g.h/mol}$ (1 = nitrogênio; 2 = etano; 3 = eteno, 4 = propano, 5 = propeno, 6 = isobutano, 7 = butano, 8 = ciclopentano, 9 = 2- metilbutano e 10 = pentano). a) sem catalisador, b) usando a zeólita HZSM-5.

A Figura 4 mostra a seletividade aos produtos da reação de craqueamento do C5+. Podemos observar que houve predominância na produção de propano (53 % a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e W/F de 16,56 g.h/mol). Em todos os casos, observou-se também uma acentuada razão de propano/propeno, em torno de 5. Foram obtidos também grande quantidades de C4 (butano e isobutano), atingindo seletividades em torno de 25 % para butano e 21 % de isobutano, na temperatura de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e W/F de 17 g.h/mol. Neste caso houve uma formação mais ou menos equivalente, com quantidades dos 2 isômeros praticamente iguais. Os hidrocarbonetos na faixa de C2 (etano e eteno) foram obtidos em menores quantidades. Houve produção máxima de etano de 10,1 % a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 17 g.h/mol, sendo essa produção aumentada com o aumento da temperatura. Para o eteno, esse máximo foi de 12 % a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e W/F de 5,2 g.h/mol. Em todos os experimentos pode-se observar que os valores da conversão de C5+ teve uma dependência significativa com variação da temperatura e da razão W/F. Como regra geral, os produtos reacionais apresentaram a seguinte ordem de seletividade: S-C3 > S-C4 > S-C2.

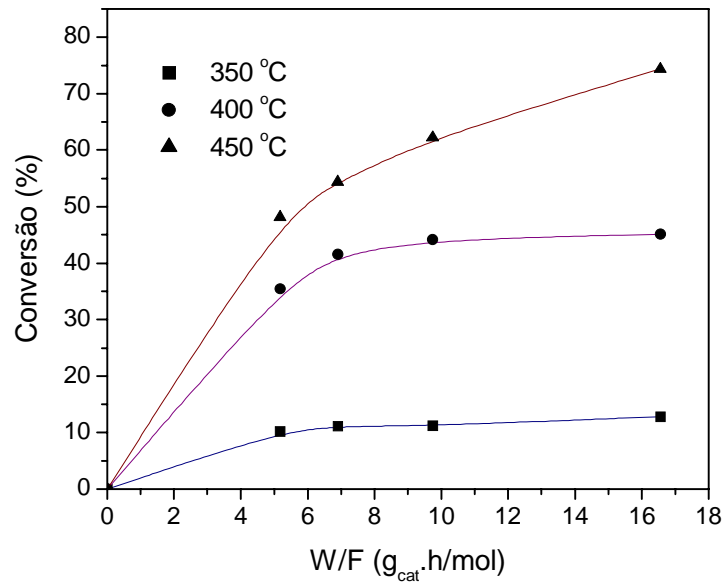


Figura 3. Conversão de C5+ sobre a zeólita H-ZSM-5 em função da razão W/F a diversas temperaturas. a) 350 °C; b) 400 °C e c) 450 °C.

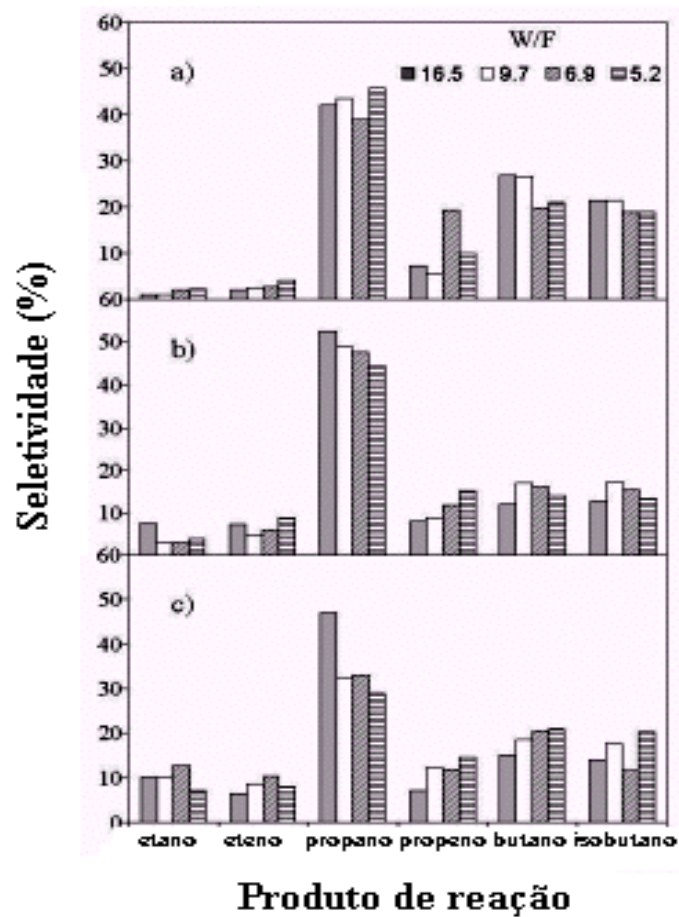


Figura 4. Seletividade aos produtos da reação de craqueamento catalítico de C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da razão W/F a diversas temperaturas. a) 350 °C; b) 400 °C e c) 450 °C.

4. Conclusões

O craqueamento catalítico da fração de hidrocarbonetos C5+ sobre a zeólita HZSM-5 levou a formação dos seguintes produtos: C2 (eteno e etano), C3 (propano e propeno) e C4 (butano e isobutano), atingindo valores máximos em T = 450 °C e W/F = 16,56 g.h/mol, de 74,38 %. Nestas condições obteve-se também uma seletividade marcante de propano, butano e isobutano, podendo escrever como regra geral que a seletividade: S-C3 > S-C4 > S-C2. Dessa forma a partir do craqueamento catalítico de C5+ produzido em Guamaré (RN), podem ser produzidos hidrocarbonetos leves na faixa de C2-C4, que podem ser usados para diversos fins industriais..

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP – Agência Nacional do Petróleo (PRH/ANP/MME/MCT-14) pelo suporte financeiro e bolsas concedidas.

6. Referências

- ARAUJO, A. S., CARVALHO, J. M., ARAUJO, A. K. C., SOUZA, M. J. B. Cristalização hidrotérmica da zeólita ZSM-5 usando tetrapropilamônio como direcionador estrutural. *An. Ass. Bras. Quím.*, v. 45, n. 3, p. 117-125, 1997.
- ARAUJO, A. S., DOMINGOS, T. B., SOUZA, M. J. B., SILVA, A. O. S. Meta-xylene isomerization in SAPO-11/HZSM-5 mixed catalyst. *Reac. Kin. Catal. Lett.*, v. 73, n. 2, p. 283-290, 2001.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER J. S. *Statistics for experiments*. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieve*. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- KANYANOV, V. F., SIVIRILOV, P. P., LEBEDEV, K., SHABOTKIN, I. G. Initiated low temperature cracking of natural bitume. *Petrol. Chem.*, v. 36, n. 2, p. 124-128, 1996.
- MEIER, W. M., OLSON, D. H., BAERLOCHER, C. *Atlas of Zeolite Structure Types*, New York: Elsevier, 1996.
- MEUSINGER, J., CORMA, A. Activation on hydrogen on zeolites: kinetics and mechanism of n-heptane cracking on HZSM-5 zeolites under high hydrogen pressure. *J. Catal.*, v. 152, n. 1, p. 189-197, 1995.
- MEUSINGER, J., CORMA, A. Influence of zeolite composition and structure on hydrogen transfer reactions from hydrocarbons and from hydrogen. *J. Catal.*, v. 159, n. 1, p. 356-360, 1996.
- SILVA, A. O. S., SOUZA, M. J. B., ARAUJO, A. S. Hydrothermal synthesis and thermal characterization of niobium-aluminophosphate with AEL structure. *Intern. J. Inorg. Mat.*, v. 3, n. 6, p. 461-466, 2001.
- SMITH, J. V. Definition of a zeolite. *Zeolites*, v. 4, p. 309-310, 1984.
- YANG, M. G., NAKAMURA, I., FUJIMOTO, K., Hydrothermal cracking of heavy oils and its model compound. *Catal. Today*, v. 43, p. 273-280, 1998.