



ESTUDO DA PIRÓLISE DO GASÓLEO DE VÁCUO NA PRESENÇA DA ZÉOLITA HZSM-5 POR TERMOGRAVIMETRIA E PIROLISADOR-GC/MS.

Aruzza Mabel de Moraes Araújo^{1*}; Aneliése L. Figueiredo²; Amanda Duarte Gondim³; Luiz Di Souza⁴; Antonio Souza de Araújo⁵

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo – [*aruzzamabel@gmail.com](mailto:aruzzamabel@gmail.com)

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - anelfigueiredos@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - amandagondim.ufrn@gmail.com

⁴ Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Departamento de Química – souzaluzdi@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química - araujo.ufrn@gmail.com

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo de estudar a pirólise de gasóleo de vácuo (VGO) foi com e sem na presença do catalisador microporoso do tipo HZSM-5. A HZSM-5 foi sintetizado pelo método hidrotérmico na ausência de direcionador orgânico em seguida o material obtido foi lavado e calcinado para remoção de umidade. A caracterização do catalisador foi realizada por difração de raios-X, área superficial de nitrogênio pelo método de BET e microscopia eletrônica de varredura evidenciam que a estrutura típica MFI foi formada. A forma protônica do material foi obtido por permuta iônica com uma solução de cloreto de amônio e subsequente tratamento térmico. Os testes catalíticos foram realizados por termogravimetria (TG/DTG) e Pirólise-CG-MS. Inicialmente, foi obtida uma mistura física de 10% de catalisador/VGO que foi submetida a aquecimento em uma termobalança, nas taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C. min⁻¹, da temperatura ambiente a 550 ° C. A partir de dados de TG / DTG, foi realizado o estudo cinético pela cinética livre de modelo, foi obtida uma energia de ativação para a pirólise de VGO sem catalisador de 82 kJ.mol⁻¹. Para a mistura 10% de catalisador/VGO, o valor é de 60 kJ.mol⁻¹, portando a presença do catalisador reduziu significativamente a energia de ativação, assim demonstrando a eficácia do efeito dos sítios ácidos, fase cristalina e microporosidade da zeólita ZSM-5. Para a determinação das propriedades catalíticas, as amostras foram submetidas a pirólise-GC-MS sistema a 500 ° C, usando hélio como gás portador. Para VGO sem catalisador sofre decomposição de uma ampla variedade de hidrocarbonetos, normalmente C17-C41, enquanto que na presença de catalisador, da fração leve hidrocarbonetos, na gama de gás de petróleo liquefeito (C3-C5), gasolina (C6-C10) e gasóleo (C11-C16) eram obtidos, evidenciando que o material HZSM-5 é um catalisador eficaz para a pirólise de VGO.

Palavras-chave: Zeólita ZSM-5; Sítios ácidos; Gasóleo de vácuo; Pirólise.

1. INTRODUÇÃO

Com o objetivo de aumentar a produção de hidrocarbonetos leves, de maior valor comercial, as refinarias

brasileiras podem passar a processar o óleo pesado extraído no país (em terra ou em águas profundas), bem como otimizar o beneficiamento de derivados de petróleo de baixo valor agregado e resíduos pesados que apresentem em



sua composição moléculas de alto peso molecular. Em particular, o craqueamento desses hidrocarbonetos sobre catalisador tradicional à base de zeólita.

A estrutura nanoporosa estudada foi a zeólita MFI do tipo ZSM-5 sintetizada na ausência total de direcionador orgânico. Se por um lado a ZSM-5 é considerada um material promissor para o uso em reações catalíticas e processos de adsorção, por outro lado a síntese desse material gera subprodutos indesejáveis, principalmente no que diz respeito à decomposição térmica dos direcionadores estruturais. Essa decomposição térmica, ou calcinação, gera um custo maior para o produto final, além de promover danos ao meio ambiente. Em vista do exposto, o desafio colocado para este material objetiva diminuir ou eliminar os impactos ambientais gerados no processo de síntese da zeólita do tipo ZSM-5, buscando para isso o desenvolvimento de uma metodologia prática e simples de preparação, com boa reprodutibilidade e menor custo. Para isso, propõe-se eliminar o uso dos direcionadores (moldes) orgânicos.

Atualmente, novos métodos de síntese para a ZSM-5 já estão sendo projetados dentro desta ordem, nos quais a metodologia utilizada, mais próxima dos preceitos de Química verde, tem como base a utilização de cátions precursores inorgânicos desempenhando o papel de direcionador estrutural e de compensador de cargas.

Estes cátions inorgânicos geralmente atuam influenciando na cristalinidade, morfologia, pureza do cristal e rendimento de uma determinada fase. O desenvolvimento de materiais nanoporosos a partir de géis puramente inorgânicos começa a ser encontrado na literatura [KIM et al., 2006; KALIPÇILAR et al., 2007; CHENG et al., 2008], visto que são métodos mais corretos do ponto de vista econômico e ambiental.

ZSM-5, pertencente à família MFI, também foi sintetizada pelos cientistas da Mobil Oil Research and Development Corporation [ARGAUER e LANDOLT, 1972]. Atualmente no Brasil, a ZSM-5 é utilizada pela Petrobras no processo de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) como o princípio ativo para maximização de GLP (Gás Liquefeito do Petróleo) e propeno, assim como para aumento de octanagem da gasolina, que são produtos com grande demanda no mercado nacional.

O gasóleo de vácuo (VGO) corresponde ao resíduo obtido na destilação de vácuo do resíduo gerado na atmosférica destilação de petróleo bruto. O VGO é composto basicamente por n-parafinas com número de carbonos distribuídos na faixa de C20 a C40 (MARCILLA et al., 2008).

O estudo do processo de beneficiamento catalítico de óleos pesados visa compreender a produção de derivados leves, incluindo produtos de maior valor agregado como olefinas leves e diesel.

No presente trabalho, objetivou-se a comparação entre a pirólise do gasóleo de vácuo (VGO) puro e VGO suportado na zeólita ZSM-5.

2. METODOLOGIA

Síntese da zeólita ZSM-5

Síntese da zeólita ZSM-5 utilizada no trabalho foi realizada pelo método hidrotérmico na ausência de direcionador orgânico adaptado de uma nova estratégia de síntese [COSTA E ARAUJO 2010]. Os precursores de ZSM-5 foram preparados, a partir de duas soluções a primeira contendo uma razão $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 50 e com a seguinte composição molar: 100SiO_2 : $14\text{Na}_2\text{O}$: $2\text{Al}_2\text{O}_3$: $2500\text{H}_2\text{O}$. O aluminato de sódio (NaAlO_2 , 50-56% de Al_2O_3 40-45% de Na_2O ;



Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, 98%; Scharlau) e água desionizada foram homogeneizados sob refluxo a 70 ° C durante 30 min com agitação (400 rpm). Em separado, realizou-se a dissolução de gel de sílica (SiO_2 , 0,035-0,070 mm; Acros Organics) em água desionizada durante 30 min à temperatura ambiente. Em seguida, a solução que contém o gel de sílica foi adicionada lentamente a mistura de NaOH e NaAlO_2 , sendo homogeneizada sob refluxo a 70 ° C durante 5 h com agitação vigorosa. As soluções foram, em seguida, direcionadas a fase de pré-cristalização em autoclaves de aço inoxidável revestido de Teflon sob pressão autogênica e condições estáticas, a 180 ° C durante 12 h. O produto sólido foi lavado com água desionizada, secou-se durante a noite a 110 ° C.

A forma protonada, HZSM-5 foi obtida por troca iônica repetindo duas vezes a 60 ° C com $0,8 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, 2 h cada vez, e, em seguida, lavadas com água desionizada. A forma protônica de amostras foi obtido por calcinação ao ar a 550 ° C durante 5 h.

Caracterização do material obtido

A amostra foi caracterizada por meio de técnicas convencionais. A cristalinidade da amostra foi verificada por medições (DRX) difração de raios-X recolhidos num difratômetro SHIMADZU modelo XRD 6000 utilizando uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel com uma voltagem de tubo de 30 KV e 30 Ma, respectivamente. Os dados foram coletados usando o método do pó na faixa de 2 de 1-80 graus com uma velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. As isotérmicas de adsorção e dessorção de nitrogênio da

amostra calcinada foi realizada num equipamento QUANTACHROME NOVA 2000. Esta técnica foi utilizada para obter propriedades superficiais dos materiais em estudo, onde os dados relativos a volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos para determinação da área superficial [Brunauer; Emmett; Teller, 1938], volume e distribuição de poros [Barret; Joynner; Halenda, 1953]. A morfologia das amostras foi examinado por microscopia electrónica de varrimento (SEM) em um equipamento PHILIPPS modelo XL30-ESEM As análises foram realizadas com ampliações na faixa de 2.500 a 10.000 vezes.

Pirólise do gasóleo de vácuo.

Os testes catalíticos foram realizado por termogravimetria (TG/DTG) e Pirólise-CG-MSAs amostras estudadas foi o VGO e HZSM-5/VGO, onde foram utilizada em proporções de 10% em massa de catalisador. TG/DTG foram obtidas pelo equipamento XXX, modelo XXXX, na faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 900 ° C, a uma taxa de aquecimento de 5; 10 e 20 ° C min^{-1} com fluxo de XXXX, XXX mL.min^{-1} . O estudo cinético foi realizado pelo modelo cinético desenvolvido por Vyazovkin [VYAZOVKIN e GORYACHKO, 1992; SAHA et al., 2006] foi usado para calcular os parâmetros cinéticos relativos a térmico e degradação catalítica de VGO. O potencial de aplicação do catalisador para a reação de pirólise de VGO foi investigada e comparada com puro. As energias de ativação em relação à térmica e pirólise catalítica de VGO foram determinados. Além disso, o processo foi realizado numo microreactor a 500 ° C, sob atmosfera de hélio com vazão de 25 mL.min^{-1} .

O pirolisador foi acoplado a um cromatógrafo a gás e espectrômetro de



massa equipamentos, GC/MS QP 2010 Series from Shimadzu. Os produtos foram analisados por meio de uma coluna capilar UA5-30M-0,25F (30m x 0,25 milímetros de diâmetro interno, 0,25 mm de espessura de filme).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da ZSM-5

A partir do difratograma de raios-X ilustrado na Figura 1 pode-se observar uma estrutura cristalina tipo MFI com cinco picos característicos referentes aos índices de Miller [(101), (200), (501), (15), (133)], de elevada intensidade semelhante ao padrão proposto pela IZA; satisfatória cristalinidade para cada etapa durante o percurso de obtenção da forma protonada, e comprovação que a estrutura pertinente à zeólita ZSM-5 não foi alterada devido aos tratamentos térmicos utilizados. A síntese demonstra a eficiência dos métodos de síntese na ausência de direcionador orgânico.

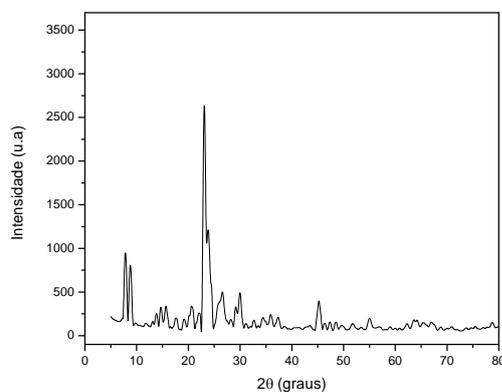


Figura 1. Difratograma de raios-X da zeólita ZSM-5.

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77K foi executada nas amostras de ZSM-5 com a finalidade de determinar as propriedades texturais área específica, área externa e de microporos, volume de microporos e volume de mesoporos. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a zeólita ZSM-5 na ausência de direcionador está exposta nas Figura 2.

De acordo com a classificação da IUPAC para materiais sólidos porosos, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5 presente neste trabalho foram classificadas como uma combinação das isotermas do tipo I, característico de adsorventes microporosos, com a do tipo IV, característicos de sólidos mesoporosos com a presença de um *loop* de histerese [GREGG; SING; 1982].

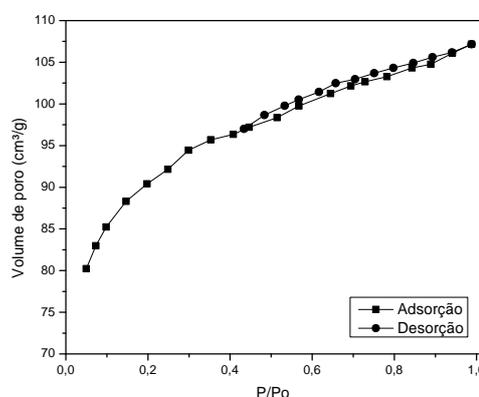


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da zeólita ZSM-5.

A Tabela 1 apresenta os dados das propriedades texturais das zeólitas ZSM-5 em ausência de direcionador. Para a zeólita ZSM-5 sintetizada os valores da área específica calculada pelo método BET foram elevados, característicos dos sólidos microporosos. Na forma protonada apresentaram áreas de microporos superiores comparadas às mesmas zeólitas na forma sódica, devido ao processo de troca iônica e consequentemente uma maior acessibilidade aos poros. A uma presença de mesoporos caracterizados pelo *loop* de histerese nas isotermas de adsorção foi comprovada pelo pertinente volume de mesoporos, e quanto maior o volume de mesoporos maior a área externa.

Tabela 1. Propriedades texturais da zeólita ZSM-5

Amostra	D_p (nm)	V_t (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
ZSM-5	1,8	0,23	286,8



Análise de microscopia eletrônica de varredura foi executada com a finalidade de identificar a morfologia, tamanho das partículas e homogeneidade da zeólita ZSM-5 na forma protonada, apresentadas na Figura 3. A micrografia apresentada foi obtida com ampliação de 10.000 vezes e medição da barra de escala de 2 μm .

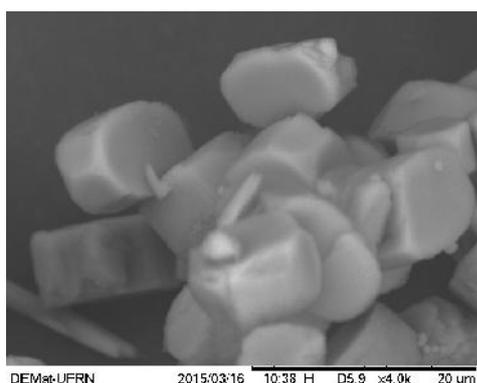


Figura 3. Micrografia eletrônica de varredura da zeólita ZSM-5.

A zeólita ZSM-5 também pode ser caracterizada morfologicamente pela ausência de material amorfo, desta forma, a partir da micrografia apresentada pode-se observar os diferentes tamanhos de partículas.

A amostra de zeólita ZSM-5 apresenta morfologia ortorrômbica, com cristalitos na forma prismática bem definida, e concordando com o relatado na literatura [COSTA e ARAUJO, 2010; KIM et al., 2006; NARAYANAN et al., 1998].

Pirólise do gasóleo de vácuo.

O desempenho da zeólita ZSM-5, como catalisador para a decomposição do VGO foi primeiramente determinada por termogravimetria.

Os perfis de comportamento térmico do VGO puro e na presença da amostra de HZSM-5/VGO são mostrados na Figura 4. Podemos observar que tanto a pirólise térmica como a termocatalítica apresenta apenas uma perda de massa.

Na Figura 5 mostra-se a energia de ativação. Os dados relacionados com as perdas de massa obtidos a partir das curvas de termogravimetria deve ser convertido em conversões de dados antes de serem submetidos ao estudo cinético pelo método de Vyazovkin. Partindo do princípio de que a massa total perdida corresponde a 100% de conversão, assim, as perdas de massa em temperaturas mais baixas eram normalizada em relação à perda de massa total originado a curva de conversão.

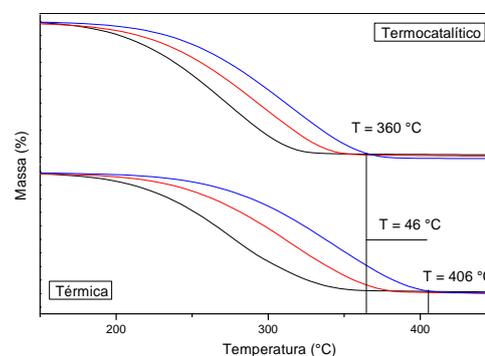


Figura 4. Curvas de TG para a pirólise térmica e termocatalítica.

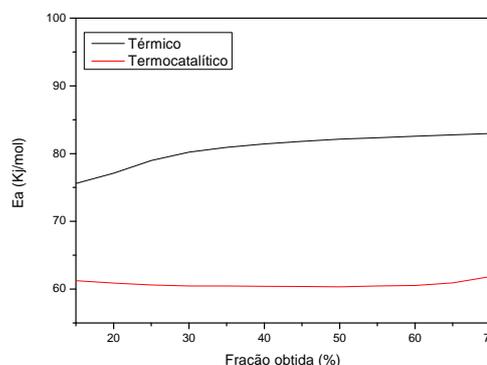


Figura 5. Energia de ativação das reações de pirólises térmica e termocatalítica.

O padrão de degradação térmica e catalítica de óleos pesados depende de diversos fatores, sendo os principais: a temperatura e do tipo e da quantidade de catalisador adicionado ao sistema. A taxa de reação e outros parâmetros cinéticos para cada sistema deve ser determinados através de dados experimentais, no entanto, devido à complexidade das hidrocarbonetos reações de degradação,



os métodos convencionais de determinação dos dados cinéticos são difícil de ser aplicado. Portanto, no presente estudo foi aplicado cinética livre de modelo não-isotérmico Vyazovkin de [VYAZOVKIN e GORYACHKO, 1992], para determinar a energia de ativação para a reação de degradação em VGO na presença de catalisadores, sem a necessidade de um modelo de velocidade de reação em função da concentrações de reagentes.

Algoritmos cinéticos livre de modelo do Vyazovkin foram utilizados para calcular a ativação energia (E_a) para o processo de pirólise de VGO puro e na presença dos catalisadores (Figura 5). A E_a de 60 kJ.mol^{-1} foi obtida para o VGO/HZSM-5, e uma E_a DE 82 kJ.mol^{-1} para a degradação térmica de VGO sozinho. Pode-se concluir que o catalisador HZSM-5 levou a menor energia de ativação, e apresentou um potencial significativo para a transformação catalítica de degradação VGO devido os seus sítios ácidos, resultando em uma maior eficiência da zeólita HZSM-5. Este resultado sugerem que a acidez do catalisador é um dos parâmetros mais importantes da reação catalítica para a pirólise deste resíduo VGO.

O cromatogramas dos produtos obtidos a partir da pirólise-GC/MS são mostrados na Figura 6.

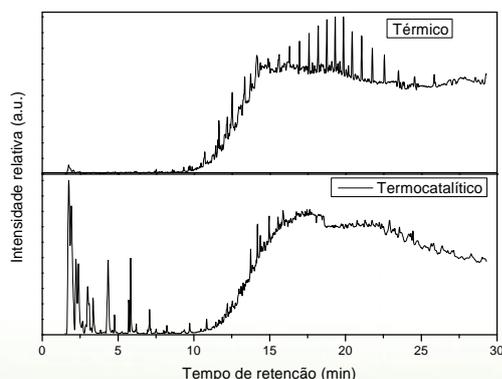


Figura 6. Pirogramas obtidos pela pirólise térmica puro e a termocatalítica VGO/HZSM-5.

Na Figura 6, a análise dos cromatogramas dos produtos da pirólise VGO com e sem catalisador, pode ser mostrado que VGO sem catalisador sofre degradação térmica para hidrocarbonetos na faixa de carbono a partir de C17 a C41, com alta energia de ativação. No entanto, quando a zeólita ZSM-5 foi adicionado ao VGO, fração mais leves pode ser obtida, tipicamente na faixa de C3-C5 (gás liquefeito de petróleo) na porcentagem de 3,6%; e destilados médios, C6-C10 (gasolina) na porcentagem de 42,8% e C11-C16 (diesel) na porcentagem de 25%, com baixa energia de ativação, comprovando o efeito catalisador HZSM-5 para a pirólise do resíduo VGO. As frações de GLP e gasolina foram produzidas devido à sítios ácidos fortes combinadas com a microporosidade da zeolite HZSM-5.

4. CONCLUSÕES

As caracterizações físico-químicas da zeólita ZSM-5 por DRX, MEV e adsorção e dessorção de N_2 mostrou a compatibilidade morfológica, estrutura ortorrômbica e área superficial significativa para o material obtido quando comparados com os dados da literatura. A utilização de catalisador HZSM-5 reduziu a energia de ativação, o que favorece a reação catalítica para a pirólise de gásóleo de vácuo. Isto é provavelmente devido à combinação de fortes sítios ácidos e de estabilidade a zeolite HZSM-5. Os produtos obtidos a partir da pirólise do VGO na presença do catalisador foi tipicamente na faixa de C3-C5 (Gás liquefeito de petróleo) e destilados médios, principalmente C6-C10 (gama a gasolina) e C11-C16 (diesel). A pirólise de VGO sem catalisador produziu hidrocarbonetos principalmente na faixa de C17-C43



5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos nossos colaboradores: UFRN, PPGCEP, LCP, PRH-PB 221; Petrobras

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. **Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same.** US Patent, 3, v. 702, p. 886, 1972.

BARRETT, E. P.; JOIYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances.** Journal American Chemistry Society, v. 73, p. 373- 380, 1953.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers,** Journal American Chemistry Society, v. 60, p. 309- 315, 1938.

CHENG, Y.; LIAO, R. H.; LI, J. S.; SUN, X. Y.; WANG, L. J. **Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template.** Journal of Materials Processing Technology, 2008.

COSTA, M. J. F.; ARAUJO, A. S.; **Brasil patente BR PI0900447-5,** 2010; *Revista da Propriedade Industrial*, v. 76, p. 2083, 2010

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area, and Porosity.** Orlando. Florida: Academic Press, Inc., p. 303. 1982.

KALIPÇILAR, H.; ÇULFAZ, A. **Template Free Synthesis of ZSM-5 Type Zeolite Layers on Porous Alumina Disks.** Turkish Journal of Chemistry, v.31, p. 233-242, 2007.

KIM, S. D.; NOH, S. H.; PARK, J. W.; KIM, W. J. **Organic-free synthesis of ZSM-5 with narrow crystal size distribution using two-step temperature process.** Microporous and Mesoporous Materials, v.92, p. 181-188, 2006.

MARCILLA, A.; HERNANDEZ, M.R.; GARCIA, A.N. **Appl. Catal. A - General,** v.341 p. 181, 2008.

NARAYANAN, S.; SULTANA, A.; LE, Q.T.; AUROUX, A. **A comparative and multitechnical approach to the acid character of templated and non-templated ZSM-5 zeolites.** Applied Catalysis A: General, v. 168, p. 373-384, 1998.

SAHA, B.; MAITI, A.K.; GHOSHAL, A.K. **Thermochim. Acta,** v. 444, p. 46. 2006.

VYAZOVKIN, S.; GORYACHKO, V. **Thermochim. Acta,** v. 194, p. 221. 1992.