

ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE COQUE EM ZEÓLITA BEA MODIFICADA COM ZINCO

DS da SILVA¹, VL da SILVA¹, MCC TAVARES², AA de OLIVEIRA¹, DF ALMEIDA¹,
RC SANTOS^{1,3,4} e LAM PONTES^{1,3}

¹ Universidade Federal da Bahia – UFBA – Escola Politécnica

² Universidade Salvador – UNIFACS – Departamento de Engenharia

³ Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação – IBTR

⁴ Centro Universitário Jorge Amado – Departamento de Engenharia

E-mail para contato: diego.ba.quimica@hotmail.com

RESUMO – O coque, principal subproduto das reações de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, provoca a desativação dos catalisadores. A contínua regeneração catalítica em FCC, através da combustão do coque, é necessária para garantir a eficiência térmica e atividade reacional desejada. A determinação de dados cinéticos de decomposição térmica do coque, portanto, é uma importante área de estudo. Neste trabalho avaliou-se o efeito da incorporação de Zn em zeólita BEA na cinética de termoxidação do coque, através de análises termogravimétricas. O método integral Ozawa-Flynn-Wall foi aplicado para determinar a energia de ativação da degradação térmica do coque, encontrando-se valores de 107,6 e 123,2 kJ.mol⁻¹ para a zeólita BEA e Zn/BEA, respectivamente. Foram realizadas análises de FRX, isoterma de N₂ e TPD-NH₃, e foi constatado que a incorporação de zinco aumentou a densidade e a força dos sítios ácidos, além de incrementar 10% na formação de coque.

1. INTRODUÇÃO

A formação de coque em processos catalíticos heterogêneos é um dos principais responsáveis pela desativação de catalisadores zeolíticos (Choi Lee, 2019). Em reações de craqueamento catalítico em leito fluido (FCC), o coque formado, além de cobrir os sítios ativos, obstrui os poros dos catalisadores (Sadeghbeigi, 2020). Na unidade de FCC, o catalisador é regenerado através da combustão do coque em atmosfera oxidante, gerando CO, CO₂, H₂O, SO_x e NO_x. Esta etapa é altamente exotérmica. Segundo Amblard *et al.* (2017), dados cinéticos de combustão do coque são importantes, pois o calor liberado no regenerador é transferido ao catalisador. A maior parte dos catalisadores de FCC contém zeólitas como componente ativo. As zeólitas mais utilizadas são a Y e, como aditivos, a ZSM-5 e a Beta modificadas com diferentes óxidos (Aponte *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2019).

Parâmetros cinéticos, como a energia de ativação de decomposição do coque, podem ser calculados através do método isoconversional integral a partir de técnicas termogravimétricas. O trabalho desenvolvido por Ochoa *et al.* (2017) mostrou que esse método dispensa o uso de modelos matemáticos e possui maior tolerância a ruídos experimentais, em comparação ao método isoconversional derivativo, o que o torna um dos mais aplicados em análises cinéticas. Neste estudo, foi aplicado o método integral Ozawa-Flynn-Wall para obtenção dos parâmetros cinéticos, buscando-se avaliar a influência da incorporação de zinco à zeólita BEA, no grau de formação e

interação do coque com os catalisadores, através da energia de ativação de combustão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho utilizou uma zeólita Beta comercial (BEA), SAR 18, da Zeolyst International (CP814N). A incorporação do zinco a BEA foi realizada por impregnação difusional, no teor de 8% (m/m) (Zn/BEA), utilizando-se $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (P.A. 99%, Sigma-Aldrich), com posterior calcinação durante 4h, a 773 K. A composição química dos catalisadores foi determinada por FRX, utilizando-se Shimadzu (XRF-1800) com alvo de Ródio (4,0 kW). A área superficial foi investigada por fisissorção de N_2 a 77 K, com o método de BET, no equipamento Quantachrome (NOVA-2000). O número de sítios ácidos foi medido por TPD- NH_3 , usando-se Quantachrome (ChemBET-3000). Os catalisadores foram desativados através do craqueamento catalítico de uma carga de n-hexano ($\geq 99\%$ A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) contendo 100 ppm de enxofre (2-metiltiofeno, 99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich), na velocidade espacial de $0,17 \text{ s}^{-1}$, em reator de leito fixo a 773 K durante 1h. As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em DTG-60 da Shimadzu, com taxas de aquecimento linear (β) na faixa de 303 a 1100 K. Dessa forma, é possível determinar a energia de ativação (E_a) para a remoção do coque, aplicando-se o modelo cinético de múltiplas taxas de aquecimento de Ozawa–Flynn–Wall.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

As análises de caracterização textural, físico-química e de superfície dos catalisadores são apresentadas na Tabela 1. A técnica de TPD- NH_3 atribui a força dos sítios ácidos, de acordo com a temperatura de dessorção de amônia, caracterizando-os como fracos $T < 523 \text{ K}$, moderados $523 < T < 623 \text{ K}$ e fortes $T > 623 \text{ K}$ (Santos *et al.*, 2019). Assim, é possível avaliar o teor de zinco presente no material e o seu impacto sobre as propriedades em estudo.

Tabela 1 – Dados de caracterização dos catalisadores.

	Área superficial (m^2/g)	SiO_2/Al_2O_3 (razão molar)	Zn/Al (molar)	Nº de sítios ácidos ($\mu\text{mol}/g_{\text{cat}}$)			
				fracos	moderados	fortes	Total
BEA	560	19,4	-	52%	48%	-	1650
Zn/BEA	541	20,1	0,7	34%	29%	37%	1794

Após o processo de impregnação, constatou-se que o teor de zinco foi de 7,4% e, de acordo os dados de razão molar SiO_2/Al_2O_3 e de área superficial, não houve modificações texturais significativas na zeólita. As análises de TPD- NH_3 mostram que a presença de ZnO gerou um aumento na densidade dos sítios ácidos e o surgimento de sítios mais fortes. Esses resultados estão de acordo com os trabalhos envolvendo zeólita BEA e a presença de óxido de zinco de Hernando *et al.* (2017) e Santos *et al.* (2019).

3.2. Estudo cinético e análises termogravimétricas

O estudo cinético foi feito através dos resultados de perda de massa no TG, para três valores de β (10, 20 e $40 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$). Os catalisadores BEA e Zn/BEA apresentaram perda de massa de 19,4% e 29,0%, respectivamente. A maior perda mássica da Zn/BEA (aproximadamente 10%) indica uma maior produção de coque, que pode ser atribuída ao aumento da densidade e força dos sítios ácidos

nesse catalisador. Santos *et al.* (2019) realizaram estudos de craqueamento catalítico de n-hexano sobre BEA modificada com zinco e constataram que a presença de ZnO promoveu aumento a seletividade das reações de transferência de hidrogênio. Estas reações levam à formação de precursores de coque, o que pode explicar o aumento de massa (Rodríguez *et al.*, 2019).

A curva de perda de massa apresentou dois eventos: um em baixas temperaturas e outro em altas temperaturas. Com a curva DTG foi definida a faixa de 300 a 500 K, na qual é verificada a perda de massa característica de dessorção de água, juntamente com componentes voláteis (Trník *et al.*, 2015). Já a faixa de 600 a 970 K corresponde ao segundo evento, no qual foi atribuída a termoxidação do coque (Araujo Fernandes, 1995). A E_a dos catalisadores foi determinada a partir do coeficiente angular das curvas expostas na Figura 1, onde (a) é o catalisador BEA e (b) o Zn/BEA.

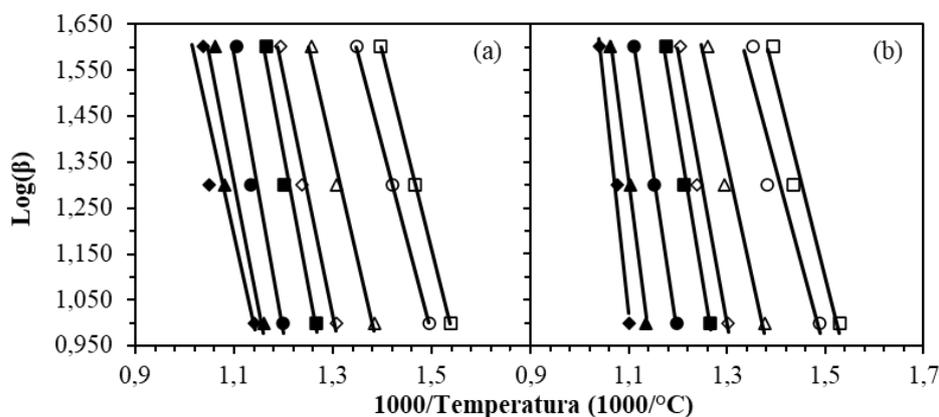


Figura 1 – Curvas para determinação da E_a , a partir do método de Ozawa–Flynn–Wall.

A linearidade observada, nas curvas da Figura 1, mostra que o modelo cinético escolhido, para o estudo da degradação térmica do coque, pode ser utilizado. Aquino *et al.* (2019) abordam em seu trabalho que a energia de ativação pode ser calculada, quando se utilizam as curvas linearizadas da degradação térmica, através da Equação 1.

$$E_a = -18,2 \frac{\partial \log(\beta)}{\partial (1/T)} \quad (1)$$

A energia de ativação dos catalisadores foi calculada no intervalo de conversão de 50-75%, no qual os coeficientes de correção (R^2) foram superiores a 0,95. Os catalisadores BEA e Zn/BEA apresentaram E_a igual a 107,6 e 123,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\pm 3,9$), respectivamente. Kanervo *et al.* (2001), Zhang *et al.* (2015) e Ochoa *et al.* (2017), ao estudarem a desativação e regeneração de catalisadores comerciais de FCC, encontraram valores de E_a entre 110-150 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Foi constatado, então, que os valores encontrados de E_a estão condizentes com a literatura.

O aumento da E_a do catalisador Zn/BEA pode ser atribuído às alterações de superfície, indicadas na análise de TPD- NH_3 . Pode-se inferir que a interação do coque com a superfície do catalisador impregnado com zinco foi mais forte que o BEA, justificando-se, assim, o aumento da dificuldade para a termoxidação.

4. CONCLUSÃO

A incorporação de zinco a zeólita BEA, além de promover um aumento na densidade e na força dos sítios, aumentou a formação de coque em 10%. A aplicação do modelo cinético de Ozawa–Flynn–Wall permitiu a avaliação da E_a de decomposição do coque, nestes catalisadores, e determinou o valor de 107,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a BEA e de 123,2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o catalisador Zn/BEA. O



aumento na formação de coque e energia de ativação foi atribuído às modificações superficiais provocadas pela presença de ZnO, o que aumentou a capacidade adsorviva do catalisador.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP.

6. REFERÊNCIAS

- AMBLARD B, SINGH R, GBORDZOE E, RAYNAL L, CFD modeling of the coke combustion in an industrial FCC regenerator, *Chem. Eng. Sci.*, v. 170, p. 731-742, 2017.
- APONTE, Y, CHE-GALICIA G, DE LASA H, A fluidizable Zn-offretite for selective thiophenic species adsorption. Additive performance under FCC conditions, *Fuel*, v. 186, p. 222-234, 2016.
- AQUINO CB, SILVA JM, OLIVEIRA MH, CORIOLANO AC, DELGADO RC, FERNANDES VJ, ARAUJO AS, Thermogravimetry applied for catalytic degradation of atmospheric residue of petroleum on mesoporous catalyst, *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 136, p. 2139-2144, 2019.
- FERNANDES JVJ, ARAUJO AS, Kinetic study of H-Y zeolite regeneration by thermogravimetry, *Thermochim. Acta*, v. 255, p. 273-280, 1995.
- HERNANDO H, MORENO I, FERMOSE J, OCHOA-HERNÁNDEZ C, PIZARRO P, CORONADO JM, ČEJKA J, SERRANO DP, Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides, *Biomass Conv. Bioref.*, v. 7, p. 289-304, 2017.
- KANERVO JM, KRAUSE AOI, AITTAMAA JR, HAGELBERG PH, LIPIÄINEN KJT, EILOS IH, HILTUNEN JS, NIEMI VM, Kinetics of the regeneration of a cracking catalyst derived from TPO measurements, *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, p. 1221-1227, 2001.
- LEE S, CHOI M, Unveiling coke formation mechanism in MFI zeolites during methanol-to-hydrocarbons conversion. *J. Catal.*, v. 375, p. 183-192, 2019.
- OCHOA A, IBARRA Á, BILBAO J, ARANDES J M, CASTAÑO P, Assessment of thermogravimetric methods for calculating coke combustion-regeneration kinetics of deactivated catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, v. 171, p. 459-470, 2017.
- RODRÍGUEZ E, ELORDI G, VALECILLOS J, IZADDOUST S, BILBAO J, ARANDES JM, CASTAÑO P, Coke deposition and product distribution in the co-cracking of waste polyolefin derived streams and vacuum gas oil under FCC unit conditions, *Fuel Process. Technol.*, v. 192, p. 130-139, 2019.
- SADEGHBEIGI R, *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*. Oxford: Editora Butterworth-Heinemann 4^a ed., 2020.
- SANTOS RC, ALMEIDA DF, PONTES DA, LAU LY, PONTES LAM, Thiophene cracking on zinc modified beta zeolite, *J. Mol. Catal.*, v. 470, p. 112-119, 2019.
- TRNÍK A, SCHEINHERROVÁ L, MEDVEĎ I, ČERNÝ R, Simultaneous DSC and TG analysis of high-performance concrete containing natural zeolite as a supplementary cementitious material, *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 121, p. 67-73, 2015.
- ZHANG Y, SUN G, GAO S, XU G, Regeneration kinetics of spent FCC catalyst via coke gasification in a micro fluidized bed, *Procedia Eng.*, v. 102, p. 1758-1765, 2015.