

ESTUDO DA TRANSFORMAÇÃO DO 2-METILTIOFENO SOBRE ZEOLITA BETA MESOPOROSA

AA de OLIVEIRA¹, DS FERREIRA², DS da SILVA¹, IN ARAUJO², VL SANTOS², RC SANTOS^{1,2,3} e LAM PONTES^{1,3}

¹ Universidade Federal da Bahia – UFBA – Escola Politécnica

² Centro Universitário Jorge Amado – Departamento de Engenharia

³ Instituto Brasileiro de Tecnologia e Regulação - IBTR

E-mail para contato: ane_amaral95@hotmail.com

RESUMO – A aplicação de materiais mesoporosos como aditivos para o abatimento de enxofre no processo de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) apresenta-se como uma rota promissora, pois ocasiona a redução de custos com processos posteriores de descontaminação de sulfurados na faixa da gasolina. Neste trabalho, a dessilicação foi empregada em zeólita Beta comercial, a qual foi aplicada na transformação do 2-metiltiofeno (2MT). O efeito do tratamento alcalino nas características texturais, químicas e estruturais foi investigado através das técnicas de fisissorção de N₂, FRX e DRX, respectivamente. Os resultados mostraram que a dessilicação da zeólitas Beta foi favorecida pela elevação da temperatura, propiciando o aumento da acessibilidade e do número de sítios ácidos de Brønsted. Os catalisadores dessilicados apresentaram um aumento máximo de 20% na conversão do 2-metiltiofeno e de 21% na seletividade a H₂S, em relação a zeólita Beta precursora.

1. INTRODUÇÃO

A dessulfurização de combustíveis comerciais, em especial a gasolina, obteve crescente atenção devido a diminuição dos teores de enxofre permitidos pelas regulamentações dos órgãos ambientais globais (HOUDA *et al.*, 2018). Atrelado a essas restrições, há o aumento da demanda pelo processamento de óleos mais pesados que contém maiores teores de enxofre (MARAFI *et al.*, 2019). A remoção desses contaminantes é convencionalmente realizada por hidrodessulfurização (HDS), no entanto, esse processo pode levar a diminuição da octanagem, provocando a redução da qualidade dos combustíveis (KOBOTAEVA *et al.*, 2018). Assim, dentre os diferentes métodos para dessulfurização, se destaca a utilização de aditivos GSR (*Gasoline Sulfur Reduction*), *in situ*, no processo FCC. O estudo da geração de mesoporosidade em materiais microporosos aplicados como catalisadores para dessulfurização tem despertado interesse, já que esses materiais apresentam aumento da difusividade e da acessibilidade dos sítios ácidos por moléculas volumosas, resultando em um melhor desempenho catalítico (LEE *et al.*, 2018, TALEBIAN-KIAKALAEH, TARIGHI, 2020). Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da dessilicação da zeólita Beta na transformação catalítica do 2-metiltiofeno em uma corrente de n-hexano.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A zeólita Beta comercial, da Zeolyst International (CP814N), SAR 18, na forma protônica foi submetida a tratamento alcalino com concentração de 0,1 mol/L de NaOH, durante 15 minutos, nas temperaturas de 55°C (HB-at1) e 75°C (HB-at2). Após o tratamento, as zeólitas foram submetidas à troca iônica com a solução de 1 mol/L de NH₄Cl ($\geq 99,8\%$ A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich). Posteriormente, as amostras foram calcinadas sob taxa de aquecimento de 5 °C/min, durante 5 horas, a 500 °C. A estrutura dos materiais foi analisada por Difração de Raios X (DRX), no difratômetro Rigaku Miniflex, avaliada em um intervalo de 2 θ entre 5-90°. As propriedades texturais foram avaliadas utilizando fisissorção de N₂ a 77 K, no equipamento Micromeritics – ASAP 2020. A composição química das zeólitas foi analisada por meio de Fluorescência de Raios X (FRX), através do equipamento Bruker S2 Ranger. A reação foi realizada a 500 °C em uma corrente de hexano ($\geq 99\%$ A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) com 100ppm de enxofre oriundo do 2-metiltofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich), utilizando-se de uma massa de catalisador de 5mg. Os cálculos de conversão e formação dos produtos do 2-metiltofeno e do n-hexano, foram realizados conforme metodologia de De Oliveira *et al.* (2020). A determinação indireta dos número de sítios ácidos fortes de Brønsted foi realizada utilizando a reação modelo de craqueamento catalítico do hexano conforme metodologia de Almeida *et al.* (2018).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos catalisadores

As análises de caracterização textural, físico-químicas, estruturais e de acidez são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados de caracterização dos catalisadores

Catalisador	Volume de microporos ^a (cm ³ /g)	Volume de mesoporos ^b (cm ³ /g)	Volume total ^c (cm ³ /g)	SAR	Cristalinidade relativa (%)	Teste α (mol/g _{cat} .h)
HB	0,145	0,456	0,602	18	100	1,37
HB-at1	0,156	0,453	0,608	17	90	1,77
HB-at2	0,153	0,493	0,647	15	90	2,03

^a t-plot; ^b V_{mesoporos}=V_{total}-V_{microporos}; ^c P/P₀=0,98

Os catalisadores tratados com NaOH não apresentaram mudanças texturais significativas. O aumento do número de sítios ácidos de Brønsted fortes verificado nestes catalisadores pode ser atribuído a maior acessibilidade destes sítios, o que é evidenciado pela redução do SAR e da cristalinidade. Estes fatos se devem a diminuição da quantidade de silício da estrutura, provocada pelos tratamentos, que rompem as ligação O-Si-O e são favorecidos cineticamente pelo aumento da temperatura (GROEN *et al.*, 2008).

3.2. Transformação do hexano e do 2-metiltofeno

As reações de transformação do n-hexano ocorreram a baixa conversão (<11%). Os produtos foram classificados em reações de craqueamento (C1 a C5), isomerização (iC6) e outras reações que apresentaram baixa seletividade. Na transformação do 2-metiltofeno (2MT), os principais produtos observados foram o H₂S, 3-metiltofeno (3MT) e outros (mercaptanas, tiofeno, 2,4-dimetiltofeno, etil e propil tiofênicos, dibenzotiofeno e metildibenzotiofeno). Os resultados são apresentados na Tabela 2 e 3.

Tabela 2 – Formação a produtos do hexano Tabela 3 – Conversão e produtos do 2MT

Catalisador	C ^a (%)	I ^b (%)	Outros (%)
HB	88,0	9,3	2,7
HB-at1	91,6	6,2	2,2
HB-at2	91,5	6,6	1,9

^a Craqueamento; ^b Isomerização

Catalisador	Con. do 2MT ^c (%)	H ₂ S (%)	3MT (%)	Outros (%)
HB	67,6	55,3	39,5	5,2
HB-at1	78,4	67,2	24,7	8,1
HB-at2	81,4	65,0	21,9	13,1

^c Conversão do 2-metiltofeno

Os catalisadores dessilicados apresentaram maior formação a produtos de craqueamento, em detrimento a reação de isomerização. Os hidrocarbonetos craqueiam e isomerizam preferencialmente em sítios ácidos de Brønsted. A reação tem como etapa inicial a formação do íon carbênio sobre um sítio ácido. Posteriormente, um íon hidreto é transferido do reagente para o íon carbênio formado na etapa inicial da reação. Na etapa seguinte, a reação pode seguir pelos mecanismos monomoleculares ou bimoleculares, aos quais levam respectivamente, a produtos de craqueamento e isomerização (CUMMING e WOJCIECHOWSKI, 1996). A determinação da rota preferencial dependerá da força do sítio em que a reação está ocorrendo. De fato, se observou que o aumento do número de sítios ácidos fortes de Brønsted (Teste α), favoreceu as reações de craqueamento tanto para os hidrocarbonetos, quanto para os sulfurados.

Saintigny *et al.* (1999), propôs um mecanismo para dessulfurização do tiofeno na ausência de hidrogênio, baseado na abertura do anel pela protonação do enxofre em um sítio ácido de Brønsted, o qual tem como produto H₂S. Os catalisadores submetidos ao tratamento alcalino apresentaram aumento da formação de H₂S, indicando que esse produto, assim como a conversão de 2MT possui uma relação crescente com o número de sítios ácidos de Brønsted. Enquanto, a isomerização tem comportamento oposto demonstrando que o mecanismo de abertura do anel tiofênico é beneficiado para os catalisadores modificados.

4. CONCLUSÃO

A dessilicação da zeólita Beta promoveu o aumento de até 20% da conversão do 2-metiltofeno e de 21% na seletividade a formação de H₂S. Os catalisadores após tratamento apresentaram maior formação de produtos de craqueamento tanto para os hidrocarbonetos, quanto para os sulfurados. Estes resultados são atribuídos a maior acessibilidade e número de sítios ácidos de Brønsted, oriundos das modificações químicas, estruturais e de superfície promovida pelo tratamento alcalino aplicado.

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. Prestando ainda agradecimentos ao CPqMAE e LABPEMOL.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA D, SANTOS R, SILVA D, PADILHA J, PONTES D, PONTES L, Catalytic Removal of Sulfur Compounds From Petroleum Streams. *BJPG*, v. 12, p. 181–194, 2018.

CUMMIG K, WOJCIECHOWSKI B, Hydrogen transfer, coke formation, and catalyst decay and their role in the chain mechanism of catalytic cracking. *Catal. Rev.*, v.38, p. 101–157,1996.

DE OLIVEIRA M, PERGUER S, PONTES D, GONZALEZ E, SANTOS R, PONTES L, 2-Methylthiophene reactions on modified KSF clays. *Mol. Catal.*, v. 493, 2020.

GROEN J, ABELLO S, VILLAESCUSA L, PÉREZ-RAMIREZ J, Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous Mesoporous Mater*, v. 114, p. 93–102, 2008.

HOUDA S, LANCELOT C, BLANCHARD P, POINEL L, LAMONIER C, Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review. *Catalysts*, v. 8, n. 9, 2018.

KOBOTAEVA N, SKOROKHODOVA T, ANDRIENKO O, MARAKINA E, SACHKOV V, Extractants based on coordinating liquid polar solvents for removal of sulfur compounds from diesel fuels. *Appl. Sci.*, v. 8, n. 8, 2018.

LEE K, TSILOMELEKISB G, VALLA J, Removal of benzothiophene and dibenzothiophene from hydrocarbon fuels using CuCe mesoporous Y zeolites in the presence of aromatics. *Appl. Catal. B.*, v. 234, p. 130-142, 2018.

MARAFI A, ALBAZZAZ H, RANA M, Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges. *Catal. Today*, v. 329, p. 125–134, 2019.

SAINTIGNY X, VAN SANTEN R., CLÉMENDOT S, HUTSCHKA F, A Theoretical Study of the Solid Acid Catalyzed Desulfurization of Thiophene. *J. Catal.*, v. 183, n. 1, p. 107–118, abr. 1999.

TALEBIAN-KIAKALAEH A, TARIGHI S, Synthesis of hierarchical Y and ZSM-5 zeolites using post-treatment approach to maximize catalytic cracking performance. *J Ind Eng Chem*, v. 88, p. 167–177, 2020.