

## Alteração do perfil de acidez da zeólita ZSM-5 através de troca iônica com amônio e aplicação no hidrocraqueamento de óleo de soja bruto

<sup>1</sup>Cassio Henrique Zandonai, <sup>1</sup>Partícia H. Yassue-Cordeiro, <sup>1</sup>Nádia R. C. Fernandes-Machado.  
1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá  
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá - PR – Brasil  
Telefone: (44) 3011-4040 – Email: [chzandonai@gmail.com](mailto:chzandonai@gmail.com)

**RESUMO:** A modificação do perfil de sítios ácidos de catalisadores, através do processo de troca iônica com amônio, foi avaliada para a zeólita ZSM-5 através da técnica de desorção à temperatura programada de amônia. Nesse trabalho o hidrocraqueamento foi realizado em um reator contínuo de leito fixo com, com o objetivo de produzir hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis. Para a caracterização do catalisador foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>29</sup>Si. Os produtos foram analisados via cromatografia a gás com detectores de condutividade térmica e espectro de massa. Os produtos mostraram que a troca iônica promoveu um aumento na acidez do catalisador, o que levou a uma melhora na atividade e modificação da seletividade.

**PALAVRAS-CHAVE:** troca iônica, zeólita, ZSM-5, hidrocraqueamento, óleo soja, combustível.

**ABSTRACT:** The change in the profile of acid sites of catalyst, by ion exchange with ammonium procedure was evaluated for the ZSM-5 using the technique of temperature programmed desorption of ammonia. In this work hydrocracking was carried out in a continuous fixed bed reactor, with the goal of producing hydrocarbons in the range of fuels. For catalyst characterization analyzes of X-ray diffraction (XRD) and nuclear magnetic resonance (NMR) <sup>29</sup>Si were performed. The products were analyzed via gas chromatography with a thermal conductivity detector and mass spectra. Products shown that ion exchange promoted an increase in the acidity of the catalyst, which led to an improvement in the activity and selectivity of the modification.

**KEYWORDS:** ion exchange, zeolite, ZSM-5, hydrocracking, soybean oil, fuel.

### 1. INTRODUÇÃO

O desequilíbrio ambiental causado pela interferência humana no ciclo natural do carbono, através da utilização de combustíveis de origem fóssil, vem causando problemas à fauna e flora por todo o mundo, além de gerar custos adicionais de forma indireta ao seu uso devido à poluição. Além de poluir, a energia de origem fóssil é esgotável.

Várias alternativas energéticas são consideradas em relação ao uso de combustíveis fósseis, uma delas é a conversão de óleos de origem vegetal em combustíveis renováveis. Segundo Tian *et al.* (2008), o biodiesel (produto da transesterificação de óleos vegetais) apresenta características de combustível inferior a dos combustíveis fósseis, como uma fluidez ruim à

baixa temperatura, tornando incompatível aos motores convencionais de combustão interna. Além disso, o teor de oxigenados presente nos ésteres reduz em torno de 11% o poder calorífico deste em relação ao diesel de petróleo.

Como uma alternativa ao processo de transesterificação, a rota de craqueamento termocatalítico é capaz de gerar combustíveis com estrutura química e propriedades físicas iguais às dos combustíveis do petróleo, e com teor desprezível de enxofre, nitrogênio e metais pesados (TIAN *et al.*, 2008).

Este trabalho teve por objetivo explorar a aplicação da troca iônica com amônio na tecnologia de craqueamento catalítico de óleo vegetal de forma experimental. Para isso foram realizados testes em laboratório, onde foi avaliado



a alteração do catalisador mediante à troca iônica com amônio e a influencia desta modificação no perfil de produtos do processo. O catalisador utilizado foi a zeólita Na-ZSM-5 comercial, obtida da Fábrica de Catalisadores Carioca.

### 1.1. Craqueamento de óleo vegetal

O craqueamento de óleo vegetal tem dois objetivos principais, a desoxigenação dos do óleo para a sua conversão em hidrocarbonetos, e a fragmentação da cadeia carbônica para a obtenção de moléculas pequenas na faixa dos combustíveis convencionais. O processo de separação dos triglicérides em ácidos graxos livres é o estágio inicial da fragmentação das moléculas do óleo, esse processo se dá por efeitos térmicos e pela interação com os sítios ácidos de um sólido, onde as ligações entre os oxigênios do ácido graxo e os carbonos do glicéride são quebradas (DUPAIN *et al.*, 2007), gerando ácidos graxos livres e uma molécula de propano.

De acordo com Yang *et al.* (2013) a desoxigenação dos ácidos orgânicos pode ocorrer por três vias. A descarboxilação é o processo onde ocorre a cisão- $\alpha$  da ligação carbono-carbono da carboxila gerando uma molécula de dióxido de carbono e uma molécula de hidrocarboneto, essa com um número de carbono menor que à do ácido original. A hidredesoxigenação é o processo que ocorre em um meio rico em hidrogênio, onde os oxigênios da carboxila do ácido são atacados por esse, gerando duas moléculas de água e um hidrocarboneto com cadeia carbônica de mesmo tamanho que a do ácido original. Há ainda o processo de descarboxilação, onde a carboxila do ácido é parcialmente atacada pelo hidrogênio gerando uma molécula de água e aldeído, em um segundo momento a molécula de aldeído sofre uma cisão- $\alpha$  da ligação carbono-carbono, gerando uma molécula de monóxido de carbono e um hidrocarboneto com uma cadeia carbônica menor que a do ácido original.

Uma grande variedade de óleos vegetais são empregados no processo de craqueamento, óleo de canola (KATIKANENI *et al.*, 1995), de girassol (DANDIK; AKSOY, 1998), de palma (TWAIQ *et al.*, 2004), e os experimentos mostram que há uma baixa sensibilidade do processo quanto à matéria prima utilizada. Nesse sentido há a possibilidade de se empregar óleos de baixo custo, como óleo vegetal não degomado e não clarificado, no processo de craqueamento, como o demonstrado por

Melero *et al.* (2010) que utilizaram óleo bruto de soja e de palma como aditivos da matéria prima no processo de craqueamento de petróleo pesado.

São empregados diversos catalisadores no craqueamento de óleo vegetal e as suas diferentes características promovem modificações no perfil de produtos do processo. Katikaneni *et al.* (1995) mostraram que o catalisador ZSM-5, na sua forma ácida HZSM-5, foi o mais eficaz dos catalisadores na conversão de óleo de canola para hidrocarbonetos na faixa da gasolina. Twaiq *et al.* (2004) compararam a zeólita HZSM-5 com o catalisador mesoporoso MCM-41 e observaram que a zeólita apresentou maior seletividade à hidrocarbonetos gasosos, sendo mais eficiente na desoxigenação em um reator de leito fixo.

### 1.2. Troca iônica

A troca iônica com amônio tem por objetivo substituir o Na<sup>+</sup> presente na estrutura da ZSM-5, como cátion de compensação, pelo H<sup>+</sup>. Segundo Calsavara (2006) após a troca com o íon amônio um processo de desamonização é capaz de deixar a zeólita em seu estado protônico, onde a calcinação libera NH<sub>3</sub> da zeólita, ficando com o próton em sua estrutura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Troca iônica

A zeólita ZSM-5 foi submetida a troca iônica com amônio por uma metodologia adaptada da literatura (CALSAVARA *et al.*, 2008). Para uma melhor suspensão em meio aquoso a zeólita foi submetida à agitação por 12h, à temperatura ambiente. Para a troca foi utilizado Cloreto de Amônio, adicionado após a etapa anterior, na concentração a se obter um meio com 10% de sólidos e 1 mol/L do sal de amônio. Para a correção do pH foi utilizada uma solução de hidróxido de amônio 0,1 mol/L e de ácido clorídrico 0,1 mol/L, para obter-se um pH entre 4,5 e 4,7. Em seguida a solução foi mantida, sob agitação mecânica, 75 °C por duas horas.

A separação da fase sólida foi feita em funil de Büchner. O filtrado foi lavado três vezes com água deionizada com volume igual da torta para a remoção do cloreto. A torta foi seca em estufa a 100 °C por uma hora. Após duas repetições da etapa de enxágue e de secagem o catalisador foi submetido à calcinação.



A calcinação foi realizada com a seguinte programação: aquecimento da temperatura ambiente até 120 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo a 120 °C por uma hora, seguido de aquecimento com taxa de 2 °C/min até 200 °C, permanecendo por uma hora e finalmente aquecimento com taxa de 2 °C/min até 500 °C, permanecendo por seis horas.

## 2.2. Craqueamento

O craqueamento foi realizado em um microrreator tubular de leito fixo, em forno na temperatura de 450°C, com velocidade espacial, entre 4 góleo/h.gcat. Durante a ativação prévia do catalisador, para a retirada da umidade adsorvida em seus poros, foi mantido fluxo de nitrogênio em 40 mL/min durante uma hora a 500°C. A reação ocorreu com fluxo de hidrogênio em 40 mL/min. O reagente foi bombeado para dentro do reator por uma bomba elétrica tipo cilindro e pistão. O leito catalítico é composto por partículas na faixa granulométrica de 0,417 mm a 0,589 mm, e com um total de 1 g de catalisador. A separação dos produtos líquidos dos gasosos foi realizada em um condensador de vidro com coletor, mantido com refrigeração em banho de gelo. Os produtos líquidos apresentam duas fases, uma polar aquosa e outra apolar orgânica e sua separação foi realizada via centrifugação a 2500 rotações por minuto, alcançando 1025 vezes a aceleração da gravidade. O produto gasoso foi coletado com seringa na saída do condensador via septo. A reação foi realizada durante duas horas, onde os produtos foram separados em períodos de meia em meia hora. Isso foi necessário para que se conseguisse uma quantidade o suficiente de produto para se submeter às análises necessárias.

## 2.3. Análise dos produtos

Para a determinação da composição do produto gasoso foram realizados testes de cromatografia gasosa, com detector de condutividade térmica (TCD), equipado com uma coluna Porapak Q (3,15 mm de diâmetro e 90 cm de comprimento). A identificação dos picos dos compostos foi realizada com injeção de misturas gasosas padrões de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Etano, Eteno, Propano, Propeno, Butano, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A análise foi realizada com programação: temperatura inicial de 130°C durante quatro minutos, seguido de uma rampa de 20°C/min até 160°C mantida por sete minutos.

Para a realização da análise do produto líquido foi necessário um pré-tratamento do mesmo, devido à presença de ácidos graxos, que atacam a fase polar da coluna cromatográfica. Fez-se então uma esterificação através da metodologia descrita por Hartman e Lago(1973), que consiste em uma metilação por catálise ácida. Foi adicionado em um tubo de ensaio 100mg do produto líquido, em seguida adicionado 2 mL da solução hidróxido de sódio a 0,5 mol/l. O tubo foi aquecido em banho termostático a 90°C por 5 min e após um rápido resfriamento em água corrente, foi adicionado 3mL do agente de esterificação (33,33 g de cloreto de amônio e 50 mL de ácido sulfúrico em um litro de metanol). Foi realizado mais um aquecimento da amostra até 90°C por 3 min, após o resfriamento foi adicionado 2 mL de solução saturada de cloreto de sódio, para separar as fases. Por fim foi adicionado 3mL de solvente não presente na amostra, neste caso foi utilizado 3 mL de iso-pentano.

A análise dos produtos líquidos foi realizada em cromatógrafo gasoso, CG-MS Thermo-Finigan, um em um sistema composto por um cromatógrafo em fase gasosa FOCUS GC (Thermo Electron), acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (Thermo Electron), equipado com coluna DB-5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro de tubo e 0,25 µm de fase estática. A programação do forno foi: temperatura inicial de 50°C, mantida por um minuto; rampa de 4°C/min até 250°C, mantida por 10min. Esse procedimento é semelhante ao encontrado na literatura (CHEN *et al.*, 2010). Os componentes foram identificados de acordo com a massa de seus íons na biblioteca do equipamento.

Para quantificação da quantidade de coque formado no catalisador foram realizados testes de oxidação à temperatura programada (OTP). Estes foram realizados em um equipamento CHEMBET 3000 da Quantachrome, acoplado a um espectrômetro de massas THERMOSTAR™ da Pfeiffer Vacuum, utilizando-se um reator de quartzo. De modo a se quantificar o reagente O<sub>2</sub> e os produtos CO<sub>2</sub> e CO, a área da curva foi relacionada com a área de volumes conhecidos injetados destes compostos, de acordo com a metodologia encontrada na literatura (LEOCADIO *et al.*, 2004)

## 2.4. Caracterização do catalisador

Para a determinação das características texturais, área específica, volume de meso e microporos, diâmetro médio dos poros e o volume total de poros, foi realizada a adsorção de nitrogênio em equipamento NOVA1000, QUANTACHROME. Para uma análise da fase cristalina dos catalisadores utilizados foram feitas análises de difração de raios X em um equipamento difratômetro modelo D8 Advance, Bruker, com uma fonte de cobre, radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com varredura de  $0,24^\circ/\text{min}$ ,  $40\text{kV}$  e  $50\text{mA}$ , a varredura  $2\theta$  foi variada de  $5^\circ$  a  $85^\circ$ .

Para uma análise quantitativa e qualitativa dos sítios ácidos presentes nas zeólitas, foram realizados testes de dessorção à temperatura programada (DTP) utilizando-se o equipamento ChemBet 3000 da Quantachrome. Anteriormente à saturação de amônia foi realizado a degaseificação da amostra. A saturação por amônia foi realizada a  $100^\circ\text{C}$  durante 1h, com mistura gasosa de 5% de amônia em nitrogênio. Em seguida foi realizada a uma purga para a remoção a amônia fisissorvida. Para a dessorção foi realizada uma rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $700^\circ\text{C}$  permanecendo nesta temperatura por mais 30 min. A quantificação foi feita através da integração da área da curva do equipamento.

A fim de se determinar a razão entre as quantidades de silício e alumínio (Si/Al), foi realizada a análise por RMN. A análise foi realizada em equipamento Mercury Plus 300, da Varian, equipado com a sonda para a análise em sólidos CP/MAS 7 mm A operação ocorreu a  $59,61\text{ MHz}$  para o núcleo  $^{29}\text{Si}$ .

## 3. RESULTADOS ES DISCUSSÃO

### 3.1. Caracterização

A análise de ressonância magnética de  $^{29}\text{Si}$  mostrou a razão entre o silício e o alumínio que se situam na rede estrutural da zeólita utilizada. Esta apresentou os picos de silício coordenados com nenhum, em  $106,22\text{ ppm}$ , e com um alumínio, em  $111,55\text{ ppm}$ , em sua rede cristalina conforme a figura 1.

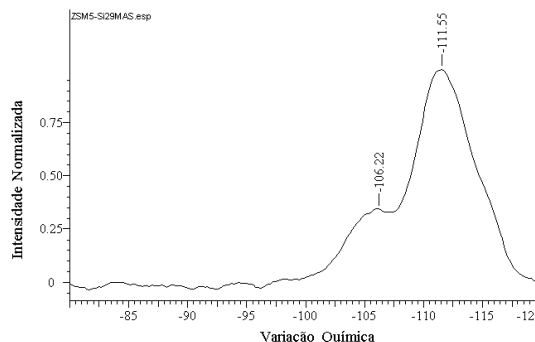


Figura 1. RMN de  $^{29}\text{Si}$  da ZSM-5.

A Tabela 1 mostra a quantificação realizada dos picos encontrados no espectro de ressonância de silício. Para a ZSM-5 foi encontrado uma razão entre o silício e o alumínio de 19,38.

Tabela 1. Picos de RMN da ZSM-5

ZSM-5	(ppm)	Área	Coordenação
1	-111,55	6,3229	Si(0Al)
2	-106,22	1,6434	Si(1Al)
<b>Razão Si/Al</b>	<b>19,38</b>		

A razão Si/Al encontrada é a esperada para este catalisador, devido ao seu processo de síntese, onde a quantidade de silício utilizada é muito superior à quantidade de alumínio.

As análises de difração de raios-X mostrou que a zeólita ZSM-5 utilizada tem a cristalinidade característica de sua estrutura, Figura 2, conforme o mostrado por Treacy e Higgins (2001).

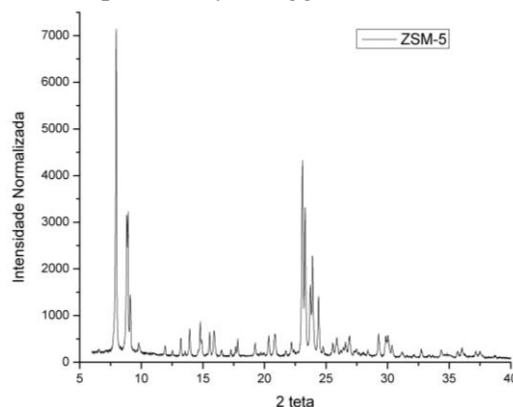
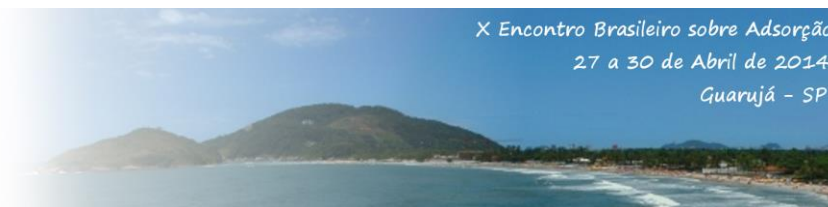


Figura 2. Difração de raios-X da ZSM-5.

A análise de fisissorção de nitrogênio e a interpretação através da metodologia de BET possibilitou a análise textural do catalisador. Na Tabela 2 é possível observar os valores de área



específica, área de microporos e área externa dos catalisadores utilizados.

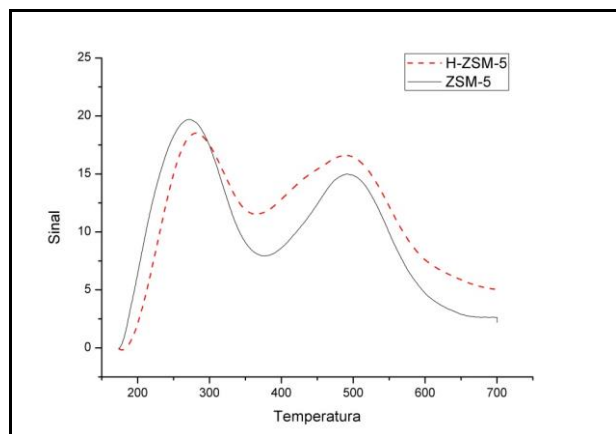
**Tabela 2.** Picos de RMN da ZSM-5

Amostra	ZSM-5
Área específica (BET)	(m <sup>2</sup> /g) 318
Área de Microporos	(m <sup>2</sup> /g) 264,42
Área Externa	(m <sup>2</sup> /g) 53,35

A análise de dessorção à temperatura programada mostrou que o catalisador utilizado apresentou sítios ácidos. Foi possível observar também a modificação causada pelo tratamento com troca por amônio realizado na zeólita ZSM-5.

Observa-se, através da Figura 3, que este catalisador possui acidez, dessorvendo amônia em duas regiões a baixa temperatura, com máximo a 275 °C e a elevada temperatura, com pico em torno de 500 °C. Nota-se um ligeiro aumento na acidez forte na zeólita protônica, HSZM-5.

A presença de sítios que adsorveram fortemente a amônia tem origem no fato de que os alumínio na estrutura deste catalisador estão muito distantes graças à elevada razão silício/alumínio utilizada em sua síntese. Dessa forma esses sítios são mais ácidos que os alumínio que se encontram próximos em uma estrutura zeolítica.



**Figura 3.** RMN de 29Si da ZSM-5.

Através da Tabela 3 é possível observar a diferença entre os sítios ácidos da ZSM-5 e da zeólita que sofreu troca com amônia, a HZSM-5.

**Tabela 3.** Acidez dos catalisadores utilizados

Sítios	Acidez [mmol de NH <sub>4</sub> /gcat]	
	ZSM-5	HZSM-5
<b>Fracos</b>	0,7371	0,7494
<b>Fortes</b>	0,6041	0,9284
<b>Totais</b>	1,3412	1,6778

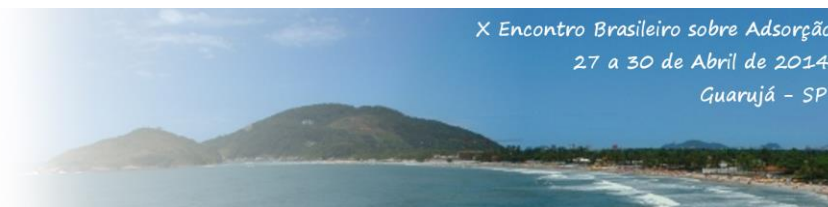
Observa-se que a troca iônica modificou efetivamente o perfil de sítios ácidos da zeólita ZSM-5, tornando-a mais ácida. A principal mudança foi o aumento na quantidade de sítios ácidos fortes, sem modificar significativamente a quantidade de sítios ácidos fracos.

### 3.2. Produtos do craqueamento

As tabelas 4 e 6 apresentam os perfis para cada período de tempo coletado, através da exposição da concentração das espécies, agrupadas pelas quantidades de carbono dos hidrocarbonetos e dos grupos oxigenados, bem como a concentração de dióxido de carbono e de água. A fração gasosa é representada pelos hidrocarbonetos com um número de átomos carbonos de 1 a 4, já a fração de hidrocarbonetos leves, como os da gasolina, foi classificada como tendo de 5 a 8 átomos carbono e a fração de hidrocarbonetos pesados, como os do querosene e diesel, como tendo de 9 a 18 átomos de carbono. Os grupos oxigenados são representados pelos ácidos presentes no óleo de soja, já os ácidos fragmentados são as moléculas orgânicas com grupamentos ácidos com cadeia carbônica menor que os ácidos do óleo e que não estavam presentes neste. O grupo R-O representa as moléculas que ainda são oxigenados, tendo origem da hidredesoxigenação parcial dos ácidos. A seletividade é a razão entre a quantidade de hidrocarbonetos (Hi) e a quantidade de oxigenados (Ox) produzidos.

#### 3.2.1. Catalisador ZSM-5

A Tabela 4 apresenta os valores encontrados para as quantidades de produtos do processo de craqueamento realizado com o catalisador ZSM-5, onde é possível se observar a alteração do perfil de produtos ao longo do tempo de reação.



**Tabela 4.** Produtos do craqueamento com ZSM-5

Catalisador	ZSM-5			
	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>Tempo [h:min]</b>	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>C1-C4 [%]</b>	57,9	31,0	20,3	4,2
<b>C5-C8 [%]</b>	6,6	12,0	14,0	9,8
<b>C9-C18 [%]</b>	20,9	16,5	5,6	15,8
<b>Ac. Oleo [%]</b>	0,0	6,5	26,0	45,3
<b>Ac. Frag. [%]</b>	0,0	0,1	0,8	5,7
<b>R-O [%]</b>	0,4	0,0	3,9	4,6
<b>CO<sub>2</sub> [%]</b>	3,3	18,5	18,6	6,2
<b>H<sub>2</sub>O [%]</b>	10,9	8,9	7,8	8,5
<b>Seletividade Hi/Ox</b>	212,5	9,0	1,3	0,5

Com o passar do tempo ao qual o catalisador fica exposto ao meio reacional, há um aumento na quantidade de coque que se acumula na superfície do material, promovendo uma modificação na atividade e seletividade do catalisador. Ocorrendo uma redução na seletividade a hidrocarbonetos ao longo do tempo.

Observa-se uma grande seletividade aos compostos da fração gasosa (C1-C4) devido a grande acidez deste catalisador, que é a principal responsável pela fragmentação das moléculas orgânicas. O tempo de reação diminui a quantidade de gás produzido pelo impedimento dos sítios ativos. No 1º período de reação a quantidade hidrocarbonetos gasoso produzidos foi de 58% caindo para 31%, 20% e 4% nos períodos seguintes.

Há poucos hidrocarbonetos leves (C5-C8) no 1º período de reação, mas ao longo do tempo essa quantidade sofre um leve aumento. Com a diminuição no número sítios disponíveis menos moléculas são fragmentadas mantendo assim sua quantidade de átomos de carbono.

A fração de hidrocarbonetos líquidos pesados (C9-C18) produzidos foi bem expressiva. A grande capacidade de aromatização das moléculas pelo processo de desidrogenação gera grandes hidrocarbonetos. Com uma elevada acidez o catalisador é capaz de promover a formação de uma grande quantidade de íons carbônio que promovem a oligomerização dos compostos, aumentando seu peso molecular.

No 1º período de reação a desoxigenação dos compostos é quase completa. Observa-se que com a inibição dos sítios ácidos pela formação do coque, a quantidade de oxigenados no produto aumenta. O grupo de ácidos do óleo começam a aparecer no 2º período de reação, tendo sua quantidade aumentada nos períodos seguintes, indicando uma redução da capacidade de craqueamento. Observa-se que com a formação de coque ocorreu o surgimento de uma quantidade significativa de ácidos orgânicos que tiveram sua cadeia carbônica fragmentada mas não sofreram desoxigenação. A quantidade de compostos que sofreram uma hidrodessoxigenação parcial também aumenta com o passar do tempo de reação. Pelos resultados se pode concluir que a formação do coque altera a capacidade de desoxigenação do catalisador.

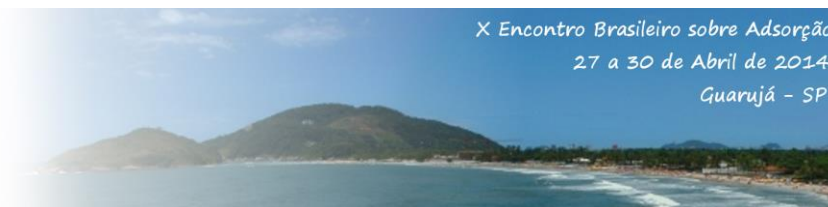
As quantidades de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>O indicam qual mecanismo foi preferencial no processo de desoxigenação do ácido orgânico. No 1º período de reação, a elevada atividade do catalisador foi capaz de promover um maior número de reações de hidrodessoxigenação do que de descarboxilação. Nos períodos seguintes o que ocorre é uma maior quantidade de descarboxilações do que hidrodessoxigenações. Isso pode indicar que a hidrodessoxigenação é promovida pelos sítios ácidos que sofrem o impedimento pela formação do coque.

O efeito da desativação também é observado através da modificação da forma e dos grupos funcionais das moléculas encontradas no produto. Na tabela 5 encontram-se as concentrações destes no produto líquido.

**Tabela 5.** Produtos líquidos para ZSM-5

Tempo	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>Aromáticos [%]</b>	26,0	27,1	2,7	3,6
<b>Cíclicos [%]</b>	0,0	0,3	1,4	1,7
<b>Alifáticos [%]</b>	0,0	1,2	6,0	17,0
<b>Ácidos [%]</b>	0,0	6,6	26,8	51,0
<b>R-O [%]</b>	0,4	0,0	3,9	4,6

Obteve-se uma elevada concentração de compostos aromáticos no produto para o 1º período, devido a elevada capacidade de desidrogenação dos sítios ácidos, instaurando as moléculas, que se estabilizam se tornando-se cíclicas, e se desidrogenadas se tornam



aromáticas.. Com o aumento da concentração de hidrocarbonetos cíclicos percebe-se que a capacidade de desidrogenação diminui com o tempo, observa-se esse efeito também pelo aumento da concentração dos hidrocarbonetos alifáticos, já que estes não são encontrados no 1º período de reação.

Com a diminuição da atividade a via de desoxigenação se altera de hidredesoxigenação para a descarboxilação. Com o tempo se diminui a capacidade de realizar ambas as reações, observa-se pelo aumento da concentração dos ácidos. Há um aumento na concentração de compostos oxigenados.

### 3.2.2. Catalisador trocado HZSM-5

A Tabela 6 apresenta a distribuição dos produtos do craqueamento realizado com zeólita HZSM-5. O tratamento por troca iônica levou a um aumento de 54% de sítios ácidos fortes, promovendo uma manutenção da atividade encontrada no 1º período de reação, para os dois períodos seguintes. Observa-se um queda brusca da atividade apenas no 4º período de reação.

**Tabela 6.** Produtos do craqueamento HZSM-5

Catalisador	ZSM-5			
	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>Tempo [h:min]</b>	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>C1-C4 [%]</b>	60,6	41,3	26,8	57,9
<b>C5-C8 [%]</b>	20,8	29,8	40,0	6,6
<b>C9-C18 [%]</b>	7,6	15,4	17,1	20,9
<b>Ac. Oleo [%]</b>	0,0	0,0	0,1	0,0
<b>Ac. Frag. [%]</b>	0,0	0,0	0,3	0,0
<b>R-O [%]</b>	0,0	0,1	0,3	0,4
<b>CO<sub>2</sub> [%]</b>	4,5	5,1	8,4	3,3
<b>H<sub>2</sub>O [%]</b>	6,5	8,5	7,5	10,9
<b>Seletividade Hi/Ox</b>	Mx	1954,7	253,6	1,3

Como se pode acompanhar através das Tabelas 4 e 6, para a ZSM-5 a seletividade a hidrocarbonetos se manteve maior que a unidade nos três primeiros períodos de reação, porém nos períodos posteriores, observou-se uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> produzido. Já para HZSM-5 obteve-se hidrocarbonetos pelo processo de hidredesoxigenação dos compostos, o que representa um ganho energético pela manutenção de um carbono na cadeia da molécula.

O aumento da força ácida fez com que a distribuição de produtos fosse modificada. Para o 1º período da ZSM-5 pode-se observar que a quantidade de hidrocarbonetos gasosos produzida é a maior, seguido dos líquidos pesados e depois dos líquidos leves. Já para a HZSM-5 a quantidade de gás produzido foi semelhante, enquanto que a quantidade de hidrocarbonetos líquidos leves foi maior que a dos pesados. Isso indica que o aumento na acidez foi capaz de promover uma maior fragmentação dos componentes de maior cadeia para os de menor cadeia carbônica.

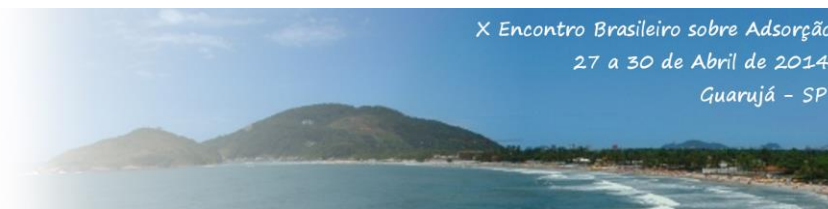
No 2º período de reação se observa que para a ZSM-5 os processos de desoxigenação começam a se tornar menos efetivos, pois há ácidos orgânicos no produto líquido. Já para a HZSM-5 nesse período a desoxigenação ainda é quase completa, sendo que há apenas 0,12% de alguns compostos parcialmente desoxigenados. Nesse período a concentração dos hidrocarbonetos líquidos pesados no produto sofre um aumento, isso se dá pela excessiva formação de aromáticos devido a grande capacidade de desidrogenação que os sítios ácidos têm o que acabam formando mais compostos naftênicos que no período anterior devido à aromatização.

No 3º período de reação a atividade do catalisador sem tratamento de troca iônica foi bastante reduzida. Isso não acontece com o catalisador que sofreu troca iônica, a atividade do mesmo ainda é alta, há uma maior seletividade a hidrocarbonetos. Nesse período o catalisador trocado produziu muito mais hidrocarbonetos líquidos do que gasosos, e foi mais seletivo aos leves. A produção de água ainda é maior que a de dióxido de carbono.

No 4º período de reação a atividade do catalisador ZSM-5 já é muito baixa e a seletividade a hidrocarbonetos é baixa. Para o catalisador HZSM-5 se observa que apesar de a seletividade a hidrocarbonetos ser reduzida, os ácidos orgânicos que se apresentam no produto foram mais fragmentados. Isso indica que nesse período a troca proporcionou apenas uma desativação parcial dos sítios ácidos deste catalisador. Os hidrocarbonetos produzidos pelo catalisador trocado, nesse esse período, são muito mais líquidos do que gasosos.

### 3.3. Quantificação do coque

O aumento da força dos sítios ácidos fortes, após a troca com amônia, promoveu uma menor formação de coque, o que pode indicar que os



sítios fortes têm a capacidade de expulsar ou fragmentar o coque formado, como se observa na Tabela 7.

Tabela 7 Coque produzido após 2h de reação

Catalisador	Mg <sub>coque</sub> /mg <sub>cat</sub>
ZSM-5	140,25
HZSM-5	56,95

## 4. CONCLUSÃO

O emprego na troca iônica na zeólita zsm-5 foi capaz de promover um aumento na força dos sítios ácidos do material. O que melhorou consideravelmente a capacidade de craqueamento do catalisador, fazendo com que em um mesmo tempo de reação o catalisador viesse a formar menos coque. Foi possível a produção de combustíveis e insumos petroquímicos através de um olho não tratado, que seria de difícil aplicação na transesterificação, obtendo-se assim uma fonte de energia e de matéria-prima renovável.

## 6. REFERÊNCIAS

CALSAVARA, V. **Transformação de etanol em hidrocarbonetos líquidos sobre zeólitas ZSM-5 modificadas com ferro.**, 2006. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ.

CALSAVARA, V.; BAESSO, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1628–1636, 2008.

CHEN, Y.; WANG, C.; LU, W.; YANG, Z. Study of the co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil for hydrocarbon oil production. **Bioresource technology**, v. 101, n. 12, p. 4600–7, 2010. Elsevier Ltd.

DANDIK, L.; AKSOY, H. Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. **Fuel Proc. Tech.**, v. 57, n. 81-92, 1998.

DUPAIN, X.; COSTA, D. J.; SCHAUVERIEN, C. J.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. **App. Cat. B: Env.**, v. 72, n. 1-2, p. 44–61, 2007.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 3, p. 475–473, 1973.

KATIKANENI, S.; ADJAYE, J.; BAKHSHI, N. Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils. **Energy & fuels**, v. 9, n. 6, p. 1065–1078, 1995.

LEOCADIO, I. C. L.; BRAUN, S.; SCHMAL, M. Diesel soot combustion on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: investigation of the active catalytic species. **Journal of Catalysis**, v. 223, n. 1, p. 114–121, 2004.

MELERO, J. A.; CLAVERO, M. M.; CALLEJA, G.; et al. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 1, p. 707–717, 2010.

TIAN, H.; LI, C.; YANG, C.; SHAN, H. Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. **Chinese J. of Chem. Eng.**, v. 16, n. 3, p. 394–400, 2008.

TREACY, .M.J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Amsterdam: Elsevier, 2001.

TWAIQ, F. A. .; MOHAMAD, A. .; BHATIA, S. Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. **Fuel Proc. Tech.**, v. 85, n. 11, p. 1283–1300, 2004.

YANG, Y.; WANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, L.; LI, G. Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Fuel Proc. Tech.**, v. 116, p. 165–174, 2013. Elsevier B.V.