



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE NiMo/BETA E NiMo/SAPO-5  
NO HIDROCRAQUEAMENTO DO CUMENO COM PIRIDINA**

**Rucilana Patrícia Bezerra Cabral**

**Campina Grande – Paraíba**  
**Junho de 2008**

**Rucilana Patrícia Bezerra Cabral**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE NiMo/BETA E NiMo/SAPO-5  
NO HIDROCRAQUEAMENTO DO CUMENO COM PIRIDINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos.

Orientadores:

Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro  
Carvalho.

Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar

**Campina Grande – Paraíba  
Junho de 2008**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C117s

2008 Cabral, Rucilana Patrícia Bezerra.  
Síntese e avaliação de NiMo/ Beta e NiMo/SAPO-5 no  
hidrocraqueamento do cumeno com piridina / Rucilana Patrícia Bezerra  
Cabral. — Campina Grande, 2008.  
247f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal  
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Prof.  
Dr. Ramdayal Swarnakar, PhD.

1. Catalisadores de Hidrocraqueamento 2. Cumeno. 3. Compostos  
Nitrogenados. 4. Envenenamento. 5. Zeólita Beta. 6. SAPO-5. I. Título.

CDU – 66.097.3/.36 (043)

# **SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE NiMo/BETA E NiMo/SAPO-5 NO HIDROCRAQUEAMENTO DO CUMENO COM PIRIDINA**

Este exemplar corresponde à versão final da tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por Rucilana Patrícia Bezerra Cabral e aprovada pela banca examinadora em 06 de julho de 2008.

---

Profa. Dra. Maria Wilma N. Cordeiro Carvalho  
(UAEQ/CCT/UFCG)  
– Orientadora –

---

Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar  
(UAEQ/CCT/UFCG)  
– Orientador –

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral

**Síntese e avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina.**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutor.

Campina Grande, 2008

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Profa. Dra. Maria Wilma N. Cordeiro Carvalho  
(UAEQ/CCT/UFCG)  
– Orientadora –

---

Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar  
(UAEQ/CCT/UFCG)  
– Orientador –

---

Profa. Dra. Maria Isabel Pais da Silva  
(DQ/PUC-Rio)

---

Prof. Dr. Antônio de Sousa Araújo  
(CCET/UFRN)

---

Profa. Dra. Cláudia Maria de Oliveira Raposo  
(UAMG/CCT/UFCG)

---

Prof. Dr. Severino Rodrigues de Farias Neto  
(UAEQ/UFCG)

*Ao meu Deus, por dar sentido a minha existência  
com a Sua presença.*

*À minha mãe Edite, que por tantas vezes se  
sacrificou para eu chegar até aqui, amo muito a Senhora.*

*À minha amada filha Iana, presente de Deus.*

## AGRADECIMENTOS

Várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo. Agradeço àqueles que fizeram parte direta ou indiretamente ou, ainda, pelo simples fato de existirem.

À Profa. Dra. Wilma Carvalho, pelo seu profissionalismo, disponibilidade, compromisso e amizade. Sou inteiramente grata por essa orientação que ultrapassa a tese.

Ao Prof. Ramdayal Swanarkar, Ph.D., por todas as avaliações, incentivo e orientação durante todo o trabalho.

À Dra. Ana Carlota Belizário dos Santos, pelo o apoio oferecido durante o trabalho e empenho para que os testes catalíticos fossem realizados no CENPES/PETROBRAS, etapa fundamental para finalização da tese.

A Química de Petróleo Danielle de Oliveira Rosas pela amizade e inestimável apoio no CENPES/PETROBRAS.

Ao Consultor Sênior Dr. José Luiz Zotin, chefe dos laboratórios de avaliação de catalisadores de hidrorrefino do CENPES/PETROBRAS, pela permissão de uso das instalações dos laboratórios e pelo grande apoio durante e após a realização dos testes catalíticos.

A Supervisora Sheila Guimarães de Almeida Ferraz, por todo o auxílio e cuidado nos laboratórios de avaliação de catalisadores de hidrorrefino. Fostes mais que essencial para a conclusão desta etapa, muito obrigada.

Ao sábio e competente amigo Anderson Gomes de Jesus – Técnico em Química do laboratório de avaliação de catalisadores de hidrorrefino – por todo o apoio oferecido durante a montagem e testes da unidade na UFCG e enquanto estive no CENPES/PETROBRAS. Muito obrigada por todos os ensinamentos, técnicos ou não.

A Denise Costa, Denise Diniz e Dayse Lovatte do laboratório de caracterização de catalisadores do CENPES/PETROBRAS pelas análises de BET, RTP, IV de piridina e DRS.

Ao pessoal do Laboratório de Alumina do CENPES/PETROBRAS pela orientação quanto à preparação dos catalisadores para o teste catalítico: Anilza Correa e Dayse Lovatte.

As tantas outras pessoas que encontrei no CENPES/PETROBRAS, que contribuíram de forma positiva, seja na realização dos testes ou apoio moral, são elas: Bruno Martins, Carmem Lúcia, Sandra Shirley, Marcos Vinícius, Ana Paula, Sr. José Dias, Patrícia e Vânia pelo apoio constante e convivência harmoniosa.

A profa. Dra. Maristela Alves (UEPB) e seus alunos pelo preparo do suporte SAPO-5 e pelo auxílio e esclarecimentos sempre que precisei.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás (PRH-25/ANP/MME/MCT) através da concessão de bolsa de Doutorado e suporte financeiro.

Ao PPGEP/UFCG que admitiu o projeto de pesquisa e ofereceu as condições acadêmicas para o seu desenvolvimento, em especial a coordenadora Odelsia Leonor Sanchez de Alsina.

Aos membros do PRH-25/ANP pela seriedade e compromisso com que encaram suas funções: prof. Francisco Antonio Morais de Souza, Luciana Amorim, Ana Maria, Anchieta e a todos os bolsistas que convivi. Fazer parte desta família contribuiu de forma intensa para a minha formação.

Aos amigos e companheiros atuais e que passaram pelo laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB) da UFCG, em especial a Cláudia, Lionete, Jailson, Jocielys, Ivanilson, Camila e Aroldo. Muito obrigada, não só pela amizade e convivência, mas por serem presentes e essenciais durante toda esta caminhada. Sou eternamente grata.

Às minhas amigas/irmãs, inesquecíveis, que compartilharam comigo o *stress* da universidade, sempre acreditando que somos capazes: Suelandia Varela, Cassandra Queiroz, Andréa Costa, Milene Noronha, Ilza Maria, Débora Ramos, Daniela Andrade, Ester Pires, Shefora Henriques e Renata Cavalcanti. Ah! Registro, um incremento em forma de agradecimento à Shefora, pelo auxílio na busca das referências bibliográficas. Deus as abençoe sempre.

Aos funcionários da UAEQ/UFCG, particularmente, ao Sr. João, “Cajá”, Eranildo e a secretária do PPGEP/UFCG, Fátima.

A irmã que a vida me deu, melhor dizendo, Deus. Vanusa muito obrigada pela sua amizade. Que o Senhor esteja sempre à tua frente.

Ao meu amigo Kleber (Binho) – um irmão. Obrigada pelo exemplo de empenho, honestidade, irmandade, companheirismo e afetuosidade, nestes 13 anos de vida acadêmica. Que o Senhor te devolva em dobro o que tu ofereces.



Ao Glauber Franklim, pelo ser humano singular – pelas palavras que me ajudaram a permanecer na linha, quando ameacei descarrilar, por várias vezes. Obrigada pela força positiva que emana e pela credibilidade depositada.

Ao professor Dr. Antônio Sousa de Araújo (UFRN) por ceder às instalações do Laboratório de Catálise e Petroquímica – LCP, para a preparação final dos catalisadores. E a doutoranda do LCP, Edjane Fabiula, por ceder parte de sua atenção e disponibilidade durante o preparo final dos catalisadores. Sua amizade é valiosíssima para mim.

Ao Doutor em Microscopia Eletrônica de Transmissão do Instituto de Química da UNESP, Yves Maniette, pela sua disponibilidade e presteza na realização das análises microscópicas dos meus materiais.

À minha filha, meu maior incentivo e luz para percorrer este caminho. Por você, viveria tudo outra vez.

Aos meus pais, que desde cedo me incentivaram à busca do saber, mesmo com as várias dificuldades encontradas.

Às minhas irmãs Lidiane e Raquel, meu irmão Elton e minha cunhada Vanda, agradeço a enorme paciência, credibilidade e incentivo diuturno nesta longa jornada. Ao meu sobrinho André, amo muito você.

Ao Ivandro, que desde o início, confiou na minha capacidade e sempre torceu pelos meus desígnios.

Um grande beijo de gratidão aos demais membros de minha família, que sempre torceram para esta vitória, em especial às tias: Nocy, Odete, Maria e Cézar, e ao meu amado primo Márcio.

Aos professores membros da banca pela leitura minuciosa, pelas críticas e comentários.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta construção.

Por fim, acredito que Deus tenha sido a maior força, tanto na alegria como na superação dos momentos mais difíceis. Amo-te muito meu Senhor.

*"Porque em verdade vos afirmo que, se alguém disser a este monte: Ergue-te e lança-te no mar, e não duvidar no seu coração, mas crer que se fará o que diz, assim será com ele".*

*(Marcos 11:23)*

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho se enquadra dentro de uma linha de investigação de catalisadores resistentes a compostos nitrogenados, fruto de um projeto celebrado entre UFCG e o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) em 2003. Deste período em diante, teve início a montagem de uma unidade de avaliação catalítica de hidrocraqueamento (HCC) a alta pressão, no laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

O presente trabalho de tese é estruturado em oito capítulos e anexo. No capítulo 1 foi realizada uma breve introdução sobre o trabalho. O capítulo 2 apresenta os objetivos da tese e o capítulo 3 introduz os conceitos gerais sobre os materiais utilizados neste trabalho e sobre o processo de avaliação catalítica, que se constitui um marco teórico para o entendimento do trabalho como um todo. A descrição dos métodos empregados para o preparo dos suportes e catalisadores, suas caracterizações e atividades catalíticas, são descritas no capítulo 4. Os resultados e discussões de todas as etapas da preparação dos catalisadores e a avaliação catalítica no hidrocraqueamento do cumeno na ausência e na presença de um composto nitrogenado, no nosso caso a piridina, foram descritas no capítulo 6. As considerações foram realizadas mediante a realização de várias técnicas de caracterização. Por último, as conclusões de maior destaque, as sugestões para trabalhos futuros e as referências bibliográficas, apresentadas nos capítulos 6, 7 e 8, respectivamente. Nos anexos são apresentados os relatórios e cromatogramas dos testes catalíticos dos catalisadores utilizados neste trabalho. Além dos resultados e discussões das análises térmicas realizadas para os catalisadores, que não estão inseridos nos capítulos de resultados.

## RESUMO

Devido ao aumento na produção de óleo pesado, a indústria do refino voltou-se para os processos de hidrocraqueamento (HCC) que fornecem combustíveis básicos e leves atendendo as exigências da sociedade moderna. O processo HCC é realizado, geralmente, sob temperaturas e pressões elevadas na presença do hidrogênio e de um catalisador de hidrocraqueamento. As cargas de petróleo brasileiras inevitavelmente contêm muitas impurezas, como os compostos orgânicos nitrogenados. Estes compostos de nitrogênio presentes nas cargas de hidrocraqueamento atuam como venenos temporários dos catalisadores, resultando numa diminuição de atividade destes catalisadores. Normalmente, os catalisadores de HCC compreendem de um suporte ácido mais um componente hidrogenante selecionado do Grupo VIB e do grupo VIII da Tabela periódica dos Elementos, na forma de óxido ou sulfeto. Zeólita Beta e SAPO-5 foram propostos para serem usados como suportes ácidos. A respeito do componente hidrogenante, a combinação de metais usados, expressada como óxidos, foi NiO-MoO<sub>3</sub>. Uma série de catalisadores NiMo suportados em Zeólita Beta e SAPO-5, de diferentes composições, foram preparados por impregnação seqüencial úmida dos materiais utilizando soluções aquosas precursoras de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. 4H<sub>2</sub>O. Os suportes e catalisadores foram analisados pelas técnicas: Difração de raios-X (DRX), Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Induzido (ICP-AES), Adsorção Física de N<sub>2</sub> pelo método BET, Redução com Temperatura Programada (RTP), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia no Infravermelho de piridina adsorvida (IV), Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Os catalisadores NiMo sulfetados foram avaliados usando um reator tubular de fluxo contínuo, no hidrocraqueamento do cumeno na presença e ausência de piridina. Foi verificado que os catalisadores suportados em zeólita Beta promoveram maiores conversões que os suportados em SAPO-5, principalmente o que usou zeólita Beta (Si/Al=8,2) com 4%NiO e 15%MoO<sub>3</sub>. A presença da piridina foi prejudicial à performance de todos os catalisadores, inclusive para os padrões cedidos pelo CENPES.

**Palavras-chaves:** Catalisadores de hidrocraqueamento, Cumeno, Compostos nitrogenados, Envenenamento, Zeólita Beta, SAPO-5.

## ABSTRACT

Due to the increasing of the heavier crude oil feedstocks production, the oil refining industry has turned to hydrocracking (HCK) processes to provide the lighter basic fuels which modern society demands. The HCK process is generally carried out under high temperatures and pressures in the presence of the hydrogen and a HCK catalyst. The feedstocks of the Brazilian crudes inevitably contain many impurities, such as organic nitrogen compounds. These nitrogen compounds present in the feeds of hydrocracking process act as, temporary poisons to the catalysts, thereby decreasing the catalyst activity. Usually, hydrocracking catalysts comprise of an acidic support plus a hydrogenating component selected from the Group VIB metals and Group VIII metals of the Periodic Table of the Elements, in their oxide or sulfide form. Beta zeolite and SAPO-5 are proposed as acidic support materials for hydrocracking. Regarding the hydrogenation component the combination of the metals used in the form of oxides, was NiO-MoO<sub>3</sub>. A series of NiMo catalysts supported on Beta zeolite and SAPO-5, of different compositions, were prepared by sequential incipient wetness impregnation of the materials with aqueous solutions of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O and (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O. The supports and catalysts were analyzed by several techniques such as: X-ray diffraction (XRD), plasma-emission spectrometry (ICP-AES), N<sub>2</sub> physical adsorption by BET method, temperature programmed reduction (TPR), transmission electronic microscopy (TEM), infrared spectroscopy of adsorbed pyridine (IR), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The sulfide NiMo catalysts were evaluated using a continuous-flow tubular reactor by the cumene hydrocracking in the presence and absence of pyridine. It was verified that the NiMo catalysts based on Beta zeolite produced the highest cumene conversion than those based on SAPO-5, particularly the one with Beta zeolite (Si/Al=8,2) containing 4%NiO and 15%MoO<sub>3</sub>. The presence of nitrogen as pyridine was detrimental for the performance of all catalysts, including the standards one, supplied for the CENPES.

**Keywords:** Hydrocracking catalysts, Cumene, Nitrogen compounds, Poisoning, Beta zeolite support, SAPO-5 support.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Processos de Hidrocraqueamento em duas etapas.....	39
<b>Figura 2:</b> Processos de Hidrocraqueamento em série.....	40
<b>Figura 3:</b> Mecanismo reacional de HCC do cumeno produzindo benzeno e propano.....	43
<b>Figura 4:</b> Esquema reacional proposto para o HCC do cumeno.....	44
<b>Figura 5:</b> Unidade preliminar $TO_4$ de construção (esquerda). Duas unidades $TO_4$ unidas dando forma a estruturas maiores (direita).....	48
<b>Figura 6:</b> (a) unidades secundárias de construção (USC's) – formação de um anel 6T (onde T denota o número de tetraedros). (b) união das USC's (cavidade sodalita).....	48
<b>Figura 7:</b> Localização dos sítios ácidos na estrutura das zeólitas.....	52
<b>Figura 8:</b> Representação esquemática do sistema de canais da zeólita Beta. Estrutura tridimensional vista ao longo do eixo [010] e estrutura dos anéis de 12 átomos vista ao longo dos eixos [100] e [001].....	54
<b>Figura 9:</b> Difratoograma padrão de raios-X da zeólita Beta.....	55
<b>Figura 10:</b> (a-e) Micrografias de transmissão de um mesmo cristalito de zeólita Beta, (f) Esboço do cristal deduzido das funções de (a-e).....	56
<b>Figura 11:</b> Esquema da possível substituição para incorporação de silício dentro das estruturas microporosas dos $ALPO_4$ 's.....	61
<b>Figura 12:</b> Princípio da introdução de silício na estrutura de um $ALPO_4$ .....	65
<b>Figura 13:</b> Estrutura do SAPO-5 vista ao longo do eixo [010].....	66
<b>Figura 14:</b> Difratoograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5.....	67
<b>Figura 15:</b> Seletividade a reagentes.....	69
<b>Figura 16:</b> Seletividade a produtos.....	70
<b>Figura 17:</b> Seletividade a estados de transição.....	70
<b>Figura 18:</b> Modelo de um volume hipotético das lamelas $MoS_2$ .....	72
<b>Figura 19:</b> Ilustração das fases de um catalisador CoMo sulfetado.....	72

<b>Figura 20:</b> Possibilidades do posicionamento do promotor Co na estrutura do MoS <sub>2</sub> .....	<b>73</b>
<b>Figura 21:</b> Formas do t-plot nas isotermas de adsorção encontradas geralmente pela adsorção de N <sub>2</sub> .....	<b>84</b>
<b>Figura 22:</b> Tipos característicos de figuras de difração: a) região monocristalina; b) região policristalina; c) região amorfa.....	<b>88</b>
<b>Figura 23:</b> Intervalos de deslocamento químico de <sup>29</sup> Si para distintos ambientes químicos.....	<b>91</b>
<b>Figura 24:</b> Interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em uma zeólita.....	<b>93</b>
<b>Figura 25:</b> Esquema da unidade de hidrocraqueamento (HCC).....	<b>106</b>
<b>Figura 26:</b> Representação do carregamento do reator da unidade HCC do cumeno.....	<b>108</b>
<b>Figura 27:</b> Difratogramas de raios-X dos suportes: (a) zeólita HB e (b) zeólita HBC.....	<b>114</b>
<b>Figura 28:</b> Difratogramas de raios-X do suporte SAPO-5 calcinado.....	<b>115</b>
<b>Figura 29:</b> MET do suporte HB.....	<b>117</b>
<b>Figura 30:</b> Padrão de difração de elétrons do suporte HB.....	<b>117</b>
<b>Figura 31:</b> Espectro de EDX do suporte HB.....	<b>117</b>
<b>Figura 32:</b> MET do suporte HBC.....	<b>118</b>
<b>Figura 33:</b> Padrão de difração de elétrons do suporte HB.....	<b>118</b>
<b>Figura 34:</b> Espectro de EDX do suporte HBC.....	<b>118</b>
<b>Figura 35:</b> MET do suporte SAPO-5.....	<b>119</b>
<b>Figura 36 (a):</b> Padrão de difração de elétrons da região policristalina.....	<b>119</b>
<b>Figura 36 (b):</b> Padrão de difração de elétrons do monocristal.....	<b>119</b>
<b>Figura 37 (a):</b> EDX do suporte SAPO-5 na região policristalina.....	<b>120</b>
<b>Figura 37 (b):</b> EDX do suporte SAPO-5 na região do monocristal.....	<b>120</b>
<b>Figura 38:</b> MET do suporte SAPO-5 mostrando as regiões distintas SA e SAPO.....	<b>121</b>

<b>Figura 39 (a):</b> EDX do suporte SAPO-5 revelando os domínios SA.....	<b>121</b>
<b>Figura 39 (b):</b> EDX do suporte SAPO-5 revelando os domínios SAPO.....	<b>121</b>
<b>Figura 40:</b> Espectros de infravermelho de piridina para o suporte HB.....	<b>122</b>
<b>Figura 41:</b> Espectros de infravermelho de piridina para o suporte HBC.....	<b>123</b>
<b>Figura 42:</b> Espectros de infravermelho de piridina para o suporte SAPO-5.....	<b>125</b>
<b>Figura 43:</b> Espectros IV na região de OH para os suportes HB e HBC.....	<b>127</b>
<b>Figura 44:</b> Espectros IV na região de OH para o suporte SAPO-5.....	<b>129</b>
<b>Figura 45:</b> Espectros de RMN MAS do <sup>29</sup> Si da zeólita Beta (a) HB e (b) HBC.....	<b>130</b>
<b>Figura 46:</b> Espectros de RMN MAS do <sup>27</sup> Al da zeólita Beta (a) HB e (b) HBC.....	<b>131</b>
<b>Figura 47:</b> Espectros de RMN MAS do <sup>29</sup> Si do SAPO-5.....	<b>134</b>
<b>Figura 48:</b> Espectros de RMN MAS do <sup>27</sup> Al do SAPO-5.....	<b>134</b>
<b>Figura 49:</b> Espectros de RMN MAS do <sup>31</sup> P do SAPO-5.....	<b>135</b>
<b>Figura 50:</b> Representação esquemática dos ambientes de Si, Al, e P nos domínios SA e SAPO do cristal do SAPO-n. Os elementos circulados indicam os sítios ácidos de Brønsted.....	<b>136</b>
<b>Figura 51:</b> Difractogramas de raios-X dos catalisadores NiMo suportados nas zeólitas Beta HB e HBC.....	<b>142</b>
<b>Figura 52:</b> Difractogramas de raios-X dos catalisadores NiMo suportados no SAPO-5.....	<b>144</b>
<b>Figura 53:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HB NM02.....	<b>146</b>
<b>Figura 54:</b> Espectros de EDX do catalisador HB NM02 (a) parte escura (b) parte clara.....	<b>146</b>
<b>Figura 55:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador NiHB NM02.....	<b>147</b>
<b>Figura 56:</b> Espectros de EDX do catalisador NiHB NM02 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>147</b>
<b>Figura 57:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HBC NM01.....	<b>148</b>
<b>Figura 58:</b> Espectros de EDX do catalisador HBC NM01 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>148</b>
<b>Figura 59:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HBC NM02.....	<b>149</b>



<b>Figura 60:</b> Espectros de EDX do catalisador HBC NM02 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>149</b>
<b>Figura 61:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HBC NM03.....	<b>150</b>
<b>Figura 62:</b> Espectros de EDX do catalisador HBC NM03 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>150</b>
<b>Figura 63:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador SAPO-5 NM01.....	<b>152</b>
<b>Figura 64:</b> Espectros de EDX do catalisador SAPO-5 NM01 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>152</b>
<b>Figura 65:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador SAPO-5 NM02.....	<b>153</b>
<b>Figura 66:</b> Espectros de EDX do catalisador SAPO-5 NM02 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>153</b>
<b>Figura 67:</b> Microscopia eletrônica transmissão do catalisador SAPO-5 NM03...	<b>154</b>
<b>Figura 68:</b> Espectros de EDX do catalisador SAPO-5 NM03 nas regiões: (a) escura (b) clara.....	<b>154</b>
<b>Figura 69:</b> Espectros de DRS dos catalisadores NiMo suportados em HB.....	<b>155</b>
<b>Figura 70:</b> Espectros de DRS dos catalisadores NiMo suportados em HBC.....	<b>156</b>
<b>Figura 71:</b> Espectros de DRS dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5...	<b>157</b>
<b>Figura 72:</b> Perfil de RTP dos catalisadores HB NM02 e NiHB NM02.....	<b>158</b>
<b>Figura 73:</b> Perfis de RTP dos catalisadores suportados em HBC.....	<b>159</b>
<b>Figura 74:</b> Perfis de RTP dos catalisadores suportados em SAPO-5.....	<b>162</b>
<b>Figura 75:</b> Atividade dos catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta na reação de HCC do cumeno em função do tempo de reação.....	<b>167</b>
<b>Figura 76:</b> Atividade dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 na reação de HCC do cumeno em função do tempo de reação.....	<b>169</b>
<b>Figura 77:</b> Mecanismo químico para o desproporcionamento de duas moléculas de cumeno para produção de benzeno e vários diisopropilbenzeno.....	<b>177</b>
<b>Figura 78:</b> Análises térmicas (TGA e DTA) da zeólita Beta sódica.....	<b>245</b>
<b>Figura 79:</b> Análises térmicas (TGA e DTA) do SAPO-5.....	<b>247</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Alguns compostos nitrogenados presentes nas cargas de petróleo.....	<b>35</b>
<b>Tabela 2:</b> Comparação entre os processos de hidrocrackeamento moderado (MHC) e severo (HCK).....	<b>41</b>
<b>Tabela 3:</b> Efeito das variáveis no produto final da síntese.....	<b>50</b>
<b>Tabela 4:</b> Acrônimos de alguns zeolitóides.....	<b>58</b>
<b>Tabela 5:</b> Cálculo da carga estrutural sobre SAPO's para algumas composições idealizadas (FLANIGEM <i>et al.</i> , 1988).....	<b>64</b>
<b>Tabela 6:</b> Teores finais dos óxidos nos catalisadores suportados em zeólita Beta.....	<b>98</b>
<b>Tabela 7:</b> Teores finais dos óxidos nos catalisadores suportados em SAPO-5.....	<b>99</b>
<b>Tabela 8:</b> Condições experimentais da análise de RMN.....	<b>102</b>
<b>Tabela 9:</b> Condições de análise cromatográficas para o HCC do cumeno.....	<b>110</b>
<b>Tabela 10:</b> Propriedades físico-químicas dos suportes HB, HBC e SAPO-5.....	<b>113</b>
<b>Tabela 11:</b> Acidez das zeólitas Beta por adsorção de piridina.....	<b>124</b>
<b>Tabela 12:</b> Acidez do SAPO-5 por adsorção de piridina.....	<b>126</b>
<b>Tabela 13:</b> Determinações das relações Si/Al e SAR e das % de Alumínios tetraedicamente coordenados e octaédricos para os suportes de Beta.....	<b>133</b>
<b>Tabela 14:</b> Composição e propriedade físico-químicas dos catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta (HB e HBC) e SAPO-5.....	<b>139</b>
<b>Tabela 15:</b> Redução de área específica após introdução de Mo nos catalisadores suportados em SAPO-5.....	<b>140</b>
<b>Tabela 16:</b> Número total de $\mu\text{mols}$ de $\text{H}_2$ consumidos calculados das curvas de RTP dos catalisadores suportados em zeólita Beta.....	<b>161</b>
<b>Tabela 17:</b> Número total de $\mu\text{mols}$ de $\text{H}_2$ consumidos calculados das curvas de RTP dos catalisadores suportados em SAPO-5.....	<b>163</b>
<b>Tabela 18:</b> Valores médios de atividade no HCC do cumeno para os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta.....	<b>166</b>

<b>Tabela 19:</b> Valores médios de atividade no HCC do cumeno para os catalisadores NiMo suportados em SAPO-5.....	<b>168</b>
<b>Tabela 20:</b> Seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno para os catalisadores suportados em HB e HBC.....	<b>170</b>
<b>Tabela 21:</b> Seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno para os catalisadores suportados em SAPO-5.....	<b>171</b>
<b>Tabela 22:</b> Valores médios de atividade na reação de HCC do cumeno para os catalisadores NiMo após envenenamento com piridina.....	<b>172</b>
<b>Tabela 23:</b> Seletividade média dos catalisadores NiMo na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina.....	<b>173</b>

## LISTA DE SIGLAS

<b>Å</b>	Angstroms
<b>AFI</b>	Aluminophosphato number Five
<b>AHM</b>	Heptamolibdato de Amônio
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alumina
<b>ALPO<sub>4</sub>'s</b>	Aluminofosfatos
<b>ASA</b>	Sílica-alumina
<b>ATG</b>	Análise Térmica Gravimétrica
<b>ATD</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>β</b>	Zeólita Beta
<b>BET</b>	Área específica pelo método Brunauer, Emmet e Teller
<b>BEA</b>	Zeólita Beta
<b>CTABr</b>	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
<b>CoMo</b>	Cobalto e Molibdênio
<b>DBT</b>	Dibezotiofeno
<b>DDS</b>	Desulfurização Direta
<b>DMDBT</b>	Dimetildibezotiofeno
<b>DRS</b>	Espectroscopia de Refletância Difusa
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>EDX</b>	Energia Dispersiva de raios-X
<b>EPMA</b>	Micro-análise por Sonda de Elétrons
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>FCC</b>	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
<b>FAU</b>	Estrutura Faujasita

<b>FT-IR</b>	Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>GLP</b>	Gás Liquefeito de Petróleo
<b>HB</b>	Zeólita Beta Protônica
<b>HBeta</b>	Zeólita Beta Protônica
<b>HBC</b>	Zeólita Beta Comercial Protônica
<b>HBC NM01</b>	Zeólita Beta Comercial impregnada com 4%NiO e 10%MoO <sub>3</sub>
<b>HBC NM02</b>	Zeólita Beta Comercial impregnada com 4%NiO e 15%MoO <sub>3</sub>
<b>HBC NM03</b>	Zeólita Beta Comercial impregnada com 4%NiO e 20%MoO <sub>3</sub>
<b>HB NM02</b>	Zeólita Beta impregnada com 4%NiO e 15%MoO <sub>3</sub>
<b>HCC</b>	Hidrocraqueamento
<b>HDA</b>	Hidrodesaromatização
<b>HDM</b>	Hidrodemetalização
<b>HDN</b>	Hidrogenitrogenação
<b>HDR</b>	Hidrorrefino
<b>HDS</b>	Hidrodesulfurização
<b>HDT</b>	Hidrotratamento
<b>HFAU</b>	Zeólita do tipo faujasita protônica
<b>HUSY</b>	Zeólita Y Ultraestável Protônica
<b>HYD</b>	Hidrogenação
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Ácido sulfídrico
<b>ICP-AES</b>	Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Induzido
<b>IFP</b>	Institut Français du Pétrole
<b>ISOM</b>	Isomerização
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

<b>LCO</b>	Óleo Leve de Reciclo
<b>LHSV</b>	Velocidade Espacial Líquida por Hora
<b>MDBT</b>	Metildibenzotiofeno
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>NaCl</b>	Cloreto de sódio
<b>Na-Beta</b>	Zeólita Beta sódica
<b>NiHB NM02</b>	Zeólita Beta previamente trocada com Ni impregnada com 4%NiO e 15%MoO <sub>3</sub>
<b>NiMo</b>	Níquel e Molibdênio
<b>NiMoS</b>	Níquel e Molibdênio na forma sulfetada
<b>NiW</b>	Níquel e Tungstênio
<b>NH<sub>4</sub>USY</b>	Zeólita Y Ultraestável Amoniacal
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia
<b>PEI</b>	Ponto de Ebulição Inicial
<b>ppm</b>	Parte por milhão
<b>PEF</b>	Ponto de Ebulição Final
<b>RTP</b>	Redução a Temperatura Programada
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>SAPO-n</b>	Silicoaluminofosfatos
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Sílica
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Relação Sílica-Alumina
<b>SAR</b>	Razão Silício-Alumínio
<b>SRGO</b>	Mistura de Gás-Óleo
<b>TEA<sup>+</sup></b>	Cátion Tetraetilamônio

<b>TEOS</b>	Tetraetil-ortossilicato
<b>TO<sub>4</sub></b>	Unidades Primárias de Tetraedros em uma Rede Tridimensional de Materiais Microporosos
<b>TPD</b>	Temperatura Programada de Dessorção
<b>USY</b>	Zeólita Y Ultraestabilizada
<b>VPI-5</b>	Virginia Polytechnic Institute number 5
<b>VGO</b>	Gás-óleo de Vácuo
<b>Wt%</b>	Porcentagem em Peso
<b>Y</b>	Zeólita Y

## SUMÁRIO

01. INTRODUÇÃO.....	29
02. OBJETIVOS.....	31
3.1. Objetivo Geral.....	31
3.2. Objetivos Específicos.....	31
03. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	32
3.1. O Refino.....	32
3.2. O Hidrorrefino.....	33
3.3. Compostos Nitrogenados no Petróleo.....	34
3.4. O Hidrocraqueamento Catalítico (HCC).....	37
3.4.1. <i>Processo em duas etapas</i> .....	38
3.4.2. <i>Processo em série</i> .....	39
3.4.3. <i>Mecanismo de reação do hidrocraqueamento do cumeno</i> .....	42
3.5. Os Catalisadores no hidrocraqueamento.....	44
3.6. Os Suportes.....	46
3.6.1. <i>Zeólitas</i> .....	47
3.6.1.1. <u>Síntese de zeólitas</u> .....	49
3.6.1.2. <u>Sítios Ácidos</u> .....	51
3.6.1.3. <u>Zeólita Beta</u> .....	52
3.6.2. <i>Os Aluminofosfatos (ALPO's)</i> .....	56
3.6.2.1. <u>Os SAPO's</u> .....	58
3.6.2.1.1. Modelos de Substituição nos SAPO's.....	60
3.6.2.1.2. Geração de Acidez em SAPO's.....	63
3.6.2.2. <u>SAPO-5</u> .....	66



3.6.2.2.1. Parâmetros que afetam a síntese dos SAPO's.....	67
3.6.2.2.2. Síntese do SAPO-5 em meio bifásico em presença de surfactantes.....	68
3.7. Seletividade.....	69
3.8. Fase ativa dos catalisadores.....	71
3.9. Preparação e Ativação de catalisadores.....	74
3.10. Avaliação de catalisadores por Reações Modelo.....	75
3.11. Catalisadores de MoO <sub>3</sub> e/ou NiO usados no HCC.....	77
3.12. Catalisadores envenenados por compostos nitrogenados.....	80
3.13. Técnicas de Caracterizações.....	82
3.13.1. <i>Área Específica, Volume e Diâmetro de Poros (BET e t-plot)</i> .....	82
3.13.1.1 <u>Área Específica (BET)</u> .....	82
3.13.1.2. <u>Método t-plot (volume e diâmetro de poro)</u> .....	83
3.13.2. <i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	85
3.13.3. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> .....	87
3.13.3.1. <u>Difração de elétrons em MET</u> .....	87
3.13.3.2. <u>Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</u> .....	88
3.13.4. <i>Análises Químicas</i> .....	89
3.13.4.1. <u>Espectrometria de absorção atômica</u> .....	89
3.13.4.2. <u>Espectrometria de emissão de plasma (ICP-AES)</u> .....	89
3.13.5. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i> .....	90
3.13.5.1. <u>RMN de <sup>29</sup>Si</u> .....	91
3.13.5.2. <u>RMN de <sup>27</sup>Al</u> .....	92
3.13.5.3. <u>RMN de <sup>31</sup>P</u> .....	92
3.13.6. <i>Infravermelho por adsorção de piridina (IV)</i> .....	93
3.13.7. <i>Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)</i> .....	94

3.13.8. <i>Redução à Temperatura Programada (RTP)</i> .....	94
<b>04. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>95</b>
4.1. <i>Preparação dos Catalisadores</i> .....	95
4.1.1. <i>Preparo dos suportes</i> .....	95
4.1.1.1. <u>Zeólita Beta</u> .....	95
4.1.1.2. <u>SAPO-5</u> .....	96
4.1.2. <i>Preparo dos catalisadores NiMo</i> .....	97
4.1.2.1. <u>Suportados em Zeólita Beta</u> .....	97
4.1.2.1. <u>Suportados em SAPO-5</u> .....	99
4.2. <i>Caracterizações dos Suportes e Catalisadores</i> .....	100
4.2.1. <i>Área Específica, Volume e Diâmetro de Poros (BET)</i> .....	100
4.2.2. <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	100
4.2.3. <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</i> .....	100
4.2.4. <i>Análises Químicas</i> .....	101
4.2.5. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i> .....	102
4.2.6. <i>Infravermelho por adsorção de piridina (IV)</i> .....	103
4.2.7. <i>Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)</i> .....	103
4.2.8. <i>Temperatura Programada Reduzida (TPR)</i> .....	104
4.3. <i>Avaliação Catalítica dos Catalisadores no Hidrocraqueamento (HCC) do Cumeno</i> .....	104
4.3.1. <i>Reagentes</i> .....	104
4.3.2. <i>Sistema de Reação</i> .....	105
4.3.2.1. <u>Sistema de Alimentação</u> .....	107
4.3.2.2. <u>Vaporizador</u> .....	107
4.3.2.3. <u>Reator</u> .....	107

4.3.2.4. <b><u>Identificação dos produtos</u></b> .....	108
4.3.3. <i>Procedimento Experimental</i> .....	108
4.3.4. <i>Análise Cromatográfica</i> .....	109
4.3.5. <i>Quantificação dos produtos</i> .....	110
<b>05. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>113</b>
<b>5.1. Caracterização dos Suportes</b> .....	<b>113</b>
<b>5.1.1. Resultados de caracterização textural e química</b> .....	<b>113</b>
<b>5.1.1.1. <u>Propriedades físico-químicas dos suportes</u></b> .....	<b>113</b>
<b>5.1.2. Resultados de caracterização estrutural</b> .....	<b>114</b>
<b>5.1.2.1. <u>Difração de Raios-X (DRX)</u></b> .....	<b>114</b>
5.1.2.1.1. Suporte zeólita Beta.....	114
5.1.2.1.1. Suporte SAPO-5.....	115
<b>5.1.2.2. <u>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</u></b> .....	<b>116</b>
5.1.2.2.1. Suporte zeólita Beta.....	116
5.1.2.2.2. Suporte SAPO-5.....	118
<b>5.1.2.3. <u>Infravermelho de piridina adsorvida</u></b> .....	<b>121</b>
5.1.2.3.1. Suporte zeólita Beta.....	121
5.1.2.4.2. Suporte SAPO-5.....	125
<b>5.1.2.4. <u>Infravermelho na região de OH</u></b> .....	<b>126</b>
5.1.2.4.1. Suporte zeólita Beta.....	126
5.1.2.4.1. Suporte SAPO-5.....	128
<b>5.1.2.5. <u>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup>Si e <sup>27</sup>Al</u></b> .....	<b>129</b>
5.1.2.5.1. Suporte zeólita Beta.....	129
5.1.2.5.2. Suporte SAPO-5.....	133

5.1.3. <i>Discussão dos Resultados</i> .....	135
5.2. <i>Caracterização dos Catalisadores Óxidos</i> .....	139
5.2.1. <i>Resultados de caracterização textural e química</i> .....	139
5.2.1.1. <u>Composição e propriedade físico-químicas</u> .....	139
5.2.2. <i>Caracterização Estrutural</i> .....	141
5.2.2.1. <u>Difração de Raios-X (DRX)</u> .....	141
5.2.2.1.1. Suportados em zeólitas Beta (HB e HBC).....	141
5.2.2.1.1. Suportados em SAPO-5.....	143
5.2.2.2. <u>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Micro análise por Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)</u> .....	144
5.2.2.2.1. Suportados em Zeólitas Beta (HB e HBC).....	144
5.2.2.2.2. Suportados em SAPO-5.....	151
5.2.2.3. <u>Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)</u> .....	154
5.2.2.3.1. Suportados em Zeólitas Beta (HB e HBC).....	154
5.2.2.3.2. Suportados em SAPO-5.....	157
5.2.2.4. <u>Redução a Temperatura Programada (TPR)</u> .....	157
5.2.2.4.1. Suportados em Zeólitas Beta (HB e HBC).....	157
5.2.2.4.2. Suportados em SAPO-5.....	162
5.2.3. <i>Discussão dos Resultados</i> .....	163
5.2.3.1. <u>Catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta</u> .....	163
5.2.3.2. <u>Catalisadores NiMo suportados em SAPO-5</u> .....	164
5.3. <i>Atividade Catalítica</i> .....	166
5.3.1. <i>Hidrocraqueamento do cumeno</i> .....	166
5.3.1.1. <u>Catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta</u> .....	166
5.3.1.2. <u>Catalisadores NiMo suportados em SAPO-5</u> .....	168

<b>5.3.2. Seletividade.....</b>	<b>169</b>
<b>5.3.2.1. <u>Catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta</u>.....</b>	<b>169</b>
<b>5.3.2.2. <u>Catalisadores NiMo suportados em SAPO-5</u>.....</b>	<b>171</b>
<b>5.3.3. <i>Envenenamento dos catalisadores por piridina</i>.....</b>	<b>172</b>
<b>5.3.4. <i>Discussão dos Resultados</i>.....</b>	<b>173</b>
<b>5.3.4.1. <u>Avaliação dos catalisadores no HCC do cumeno</u>.....</b>	<b>173</b>
<b>5.3.4.2. <u>Avaliação dos catalisadores no HCC do cumeno na presença de composto nitrogenado</u>.....</b>	<b>179</b>
<b>06. CONCLUSÕES.....</b>	<b>181</b>
<b>6.1. Suportes.....</b>	<b>181</b>
<b>6.2. Catalisadores Óxidos NiMo.....</b>	<b>181</b>
<b>6.3. Avaliação Catalítica.....</b>	<b>182</b>
<b>07. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>184</b>
<b>08. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>185</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>205</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>230</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>244</b>

## 01. INTRODUÇÃO

A flexibilidade do hidrocraqueamento (HCC) como um processo de refino de petróleo resultou em seu crescimento extraordinário durante os últimos 15 anos. A causa desse crescimento é a capacidade que ele oferece de processar cargas como gasóleos de vácuo, óleo leve de reciclo, gasóleo pesado de coque, óleo desasfaltado ou suas misturas. Dependendo dos objetivos desejados pode-se trabalhar tanto em modo de conversão total como parcial. Ambos podem ser direcionados para a produção seletiva de médios (querosene de aviação e óleo diesel), gerando produtos de excelente qualidade, podendo o resíduo, produzido quando em modo conversão parcial, ser utilizado para a produção de óleos lubrificantes básicos (LIMA e BELATO, 2002).

No país, a produção de petróleo se concentra basicamente no campo gigante de Marlim (cerca de 80%). Esse petróleo caracteriza-se pela presença de altos teores de compostos nitrogenados. Esse fato tem um impacto negativo sobre os catalisadores de HCC, diminuindo o rendimento do processo. Neste sentido, considerando a importância do processo de HCC para o país, uma estratégia, como o desenvolvimento de catalisadores de hidrocraqueamento com maior resistência a nitrogenados, pode ser instituída para solucionar este problema.

Os catalisadores de HCC caracterizam-se por apresentarem uma função hidrogenante-desidrogenante, que é associada à fase metálica (fase ativa), e uma função ácida associada ao suporte utilizado, que é responsável pelas reações de craqueamento, usualmente sólidos ácidos, como sílicas-aluminas e zeólitas, que sofrem o envenenamento por parte dos compostos nitrogenados (CORMA *et al.*, 1995).

O uso de sólidos ácidos do tipo zeólitas, como suporte, vem adquirindo atualmente grande interesse, devido à força e densidade de seus sítios ácidos, que permitem alcançar níveis superiores de conversão a temperaturas de reações mais baixas que os catalisadores a base de sílica alumina.

A zeólita Beta é um aluminossilicato cristalino sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio WADLINGER *et al.*, (1975). Comparada às estruturas de outras zeólitas, apresenta uma elevada densidade de

defeitos de empilhamento, onde muitos dos alumínios parcialmente coordenados influenciam na acidez de Brønsted. As falhas de empilhamento não afetam o volume dos microporos da zeólita Beta, mas influenciam a fácil formação de uma rede porosa secundária que facilita o transporte de reagentes e produtos e influência as propriedades catalíticas (GÜNDÜZ *et al.*, 2004).

Os materiais silicoaluminofosfáticos (SAPO's) são sintetizados sem cátions alcalinos presentes, usando-se aminas orgânicas e compostos de amônio quaternário como agentes direcionadores. Resultam em materiais com diferenças bastante acentuadas, levando-os a propriedades próprias (BRAGA E MORGON, 2007). Estes materiais apresentam interessantes propriedades de uso potencial como suporte catalítico. O SAPO-5 pertence à família de silicoaluminofosfato, é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos ALPO's (URBINA, 1997). Para reações que requerem catalisadores ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPO's com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos.

Com relação à fase ativa, a mais empregada nos catalisadores de HCC é usualmente, composta por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente com Co ou Ni, podendo ainda ser utilizados catalisadores a base de metais nobres.

Assim, neste trabalho pretende-se desenvolver catalisadores de Ni e Mo a base de suportes microporosos do tipo zeólita Beta e SAPO-5 e avaliá-los quanto à resistência a um composto nitrogenado, no processo de hidrocraqueamento do cumeno.

## **02. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver catalisadores que atuem na reação de hidrocraqueamento (HCC) e sejam resistentes a compostos nitrogenados a fim de se obter um maior aproveitamento do petróleo, nas refinarias brasileiras, para se ter um produto de alto valor agregado comercial.

### **2.2. Objetivos Específicos**

1. Sintetizar o suporte zeólita Beta.
2. Sintetizar o suporte SAPO-5.
3. Impregnar com Ni e Mo os suportes.
4. Caracterizar os suportes e catalisadores NiMo através das técnicas de BET, DRX, MET, EDX, IV de pirina, RMN, RTP e DRS.
5. Avaliação catalítica na reação de HCC do cumeno na ausência e na presença de um composto nitrogenado, a piridina. Será utilizado como referência, catalisadores comerciais cedidos pelo CENPES/PETROBRAS.



### 03. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. O Refino

Os processos de refino podem ser divididos em três classes: separação física, transformação química e purificação. A destilação, a extração de solventes, a cristalização por resfriamento, a filtração e a absorção estão compreendidas nos processos de separação física (OXFORD, 2005).

Os processos de transformação química podem ter um dos seguintes objetivos: decompor, ou craquear, grandes moléculas de hidrocarbonetos em outras menores; polimerizar ou unir pequenas moléculas de uma substância para formar outras maiores; e reorganizar a estrutura molecular. O craqueamento do óleo cru é historicamente o mais importante. No século XIX era utilizado para duplicar a quantidade de querosene que se extraía do petróleo. Com o advento do automóvel, aumentou a demanda da gasolina, e o craqueamento passou a ser usado como meio de elevar a produção desse combustível. Pelo processo de Burton, aquece-se a matéria-prima a cerca de 500°C sob pressão e obtém-se gasolina.

Descobriu-se depois que a gasolina assim obtida era de melhor qualidade. A seguir foi descoberto o craqueamento catalítico, pelo qual, catalisadores como a alumina, a bentonita e a sílica facilitam o craqueamento das moléculas.

A polimerização é o contrário do craqueamento. Consiste na combinação de moléculas menores formando moléculas de hidrocarbonetos mais pesados, visando, sobretudo à obtenção de gasolina. O primeiro processo de polimerização utilizava como matérias-primas hidrocarbonetos gasosos não-saturados, principalmente o propileno e o butileno. Outro processo de polimerização, a alquilação, combina essas duas matérias-primas com o isobutano. A alquilação contribuiu grandemente para a produção de gasolina para aviação.

O terceiro tipo de processo químico é aquele que altera a estrutura das moléculas de hidrocarbonetos, a fim de aumentar o poder de combustão do produto. Em meados do século XX, as pesquisas orientaram-se, principalmente nos

Estados Unidos, para apurar a qualidade da gasolina, o que foi conseguido não só com o desenvolvimento de novos processos de refinação, mas também com a introdução de um aditivo, o chumbo tetraetila. Mais tarde, porém, os compostos de chumbo foram retirados da mistura em muitos países por serem altamente poluentes.

A terceira classe de processos de refinação compreende aqueles que purificam os produtos. Há no óleo cru e nos produtos de petróleo, muitos elementos contaminantes, principalmente enxofre, que lhe conferem propriedades indesejáveis. Vários processos foram criados para neutralizá-los ou removê-los. Por meio da hidrogenação - processo desenvolvido por técnicos alemães para a transformação do carvão em gasolina - as frações do petróleo são submetidas a altas pressões de hidrogênio e a temperaturas entre 26° e 538°C, em presença de catalisadores (OXFORD, 2005).

### 3.2. O Hidrorrefino

Os processos de hidrorrefino (HDR) figuram entre os mais importantes da indústria de refino do petróleo. Eles podem ser definidos como um conjunto de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. Quando o objetivo do processo é a melhoria de qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas), ele é denominado de hidrotreatamento (HDT). Quando o objetivo é a conversão de frações hidrocarbônicas pesadas, como gasóleos e resíduos do petróleo, em frações de menor peso molecular e maior valor agregado, como o óleo diesel e a nafta, o processo é denominado de hidroconversão ou hidrocrackeamento (HCC) (SILVA *et al.*, 1998).

Os gasóleos oriundos dos petróleos da Bacia de Campos (LIMA e BELATO, 2002), hoje responsável por cerca de 80% da produção nacional, têm características peculiares bem distintas (alto teor de nitrogenados, elevada acidez naftênica e baixo teor de sulfurados) daqueles provenientes de petróleos árabes já

bastante conhecidos mundialmente. Neste sentido, a pesquisa em processos de hidrorrefino (HDR), mais especificamente o processo de hidrocraqueamento torna-se fundamental no que diz respeito à situação atual do petróleo nacional, onde cada vez mais se processa cargas pesadas.

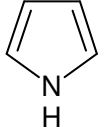
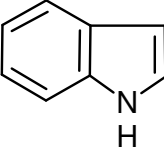
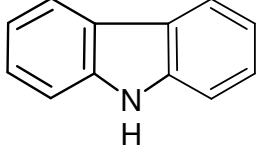
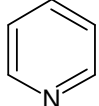
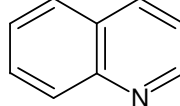
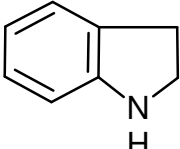
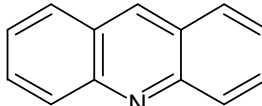
### 3.3. Compostos Nitrogenados no Petróleo

O nitrogênio é um componente universal de combustíveis fósseis geralmente associados com a parcela orgânica de materiais crus; seu nível é ao redor 1-2% no óleo e no carvão do xisto. Os compostos do nitrogênio são considerados indesejáveis devido aos problemas que podem causar no refinamento. Os compostos básicos de nitrogênio chegam a ser tóxicos e até cancerígenos. Os compostos neutros de nitrogênio parecem, em geral, menos tóxicos do que os compostos básicos (OLIVEIRA, 2004b).

Cerca de 90% do petróleo apresenta menos de 0,2% em massa de nitrogênio, situando-se o seu valor médio em 0,1% em massa, concentrando-se mais nas frações pesadas e residuais do petróleo. Teores acima de 0,25% em peso são considerados altos. Os compostos nitrogenados existentes no petróleo podem ser divididos em básicos (piridinas, quinolinas, etc.) e não básicos (pirróis, indóis e carbazóis). Os compostos nitrogenados, e de uma forma geral, também são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores. Por oxidação, podem dar coloração aos derivados de petróleo. Por aquecimento, as formas básicas tendem a se degradar formando depósitos. Na Tabela 1 são apresentados alguns dos compostos representativos presentes nas cargas de petróleo.

**TABELA 1**

Alguns compostos nitrogenados presentes nas cargas de petróleo

Compostos	Fórmula	Estrutura
Compostos nitrogenados não básicos		
Pirrol	$C_4H_5N$	
Indol	$C_8H_7N$	
Carbazol	$C_{12}H_9N$	
Compostos nitrogenados básicos		
Piridina	$C_5H_5N$	
Quinolina	$C_9H_7N$	
Indolina	$C_8H_9N$	
Acridina	$C_{13}H_7N$	

De acordo com MOREIRA, PEREIRA e BORGES (2002) os compostos nitrogenados básicos presentes no petróleo são, predominantemente, constituídos por famílias das alquilpiridinas, amidas, anilinas, alquil e hidroxiquinolinas, acridinas

e fenantridinas. Estruturalmente, são compostos heterocíclicos aromáticos e poliaromáticos, ramificados ou não, que se acumulam nas frações mais pesadas.

Sabe-se que, em grande parte, os compostos nitrogenados são os responsáveis por problemas como desativação de catalisadores de craqueamento, formação de gomas, depósitos e alteração de cor em frações de petróleo, poluição ambiental, entre outros.

Segundo FRANKENFELD e MUSHRUSH citados por WANDAS e CHRAPEK (2004) os compostos de nitrogênio heterocíclicos, principalmente os do tipo não-básicos (como pirrol e derivados de indol), podem ser consideradas as causas principais de instabilidade nos destilados médios no processamento de petróleo. Combinações de nitrogênio não-básico sofrem facilmente reações de auto-oxidação (por uma ação de oxigênio molecular) e condensação com a formação de corpos coloridos de alto peso molecular e sedimentos.

A legislação atual na União Européia, nos EUA e outros países industrializados, relatam que a qualidade de produtos baseados em destilados médios, como diesel comercial e combustível, não impõe quantidades de nitrogênio máximas (ao contrário do enxofre). Porém, muitos especialistas vêem que no futuro, o nitrogênio será regulado com quantidades abaixo de 100ppm, que asseguraria estabilidade suficiente aos combustíveis de destilados médios (WANDAS E CHRAPEK, 2004).

O hidrotreamento catalítico pode ser considerado o único modo conveniente para remover nitrogênio de destilados médios. O uso de adsorventes seletivos especiais, não encontra aplicações comerciais. Deve ser acentuado, que o uso desses adsorventes teria que ser muito grande (ou teria que ser regenerado freqüentemente) considerando os altos conteúdos de nitrogênio em muitos destilados (1000ppm de nitrogênio total é equivalente a 1,5wt% nitrogênio orgânico). A seleção de catalisadores e as condições de processo são cruciais, para uma efetiva remoção de nitrogênio através do hidrotreamento. Remoção de nitrogênio de compostos aromáticos presente em destilados médios é mais difícil que a remoção de enxofre e normalmente requer mais hidrogênio devido à necessidade de hidrogenação dos aromáticos e anéis circunvizinhos. Catalisadores com uma atividade hidrogenante forte devem ser usados e entre a grande variedade de catalisadores comerciais oferecida para processos de

hidrotratamento, os catalisadores de NiMo (na sua forma sulfetada) são considerados a melhor escolha (melhor que os catalisadores CoMo) (FURIMSKY, 1998). Por outro lado, catalisadores que contêm tungstênio podem ser levados em conta devido à atividade de hidrogenação relativamente alta entre os catalisadores sulfetados (STANISLAUS e COPPER, 1994).

Os catalisadores de hidrocraqueamento são muito sensíveis aos compostos de nitrogênio presentes nas cargas de alimentação, embora essas cargas sejam hidrotratadas primeiramente (por catalisador de hidrotratamento) para remover o nitrogênio a um nível prescrito, porém, ainda assim, reagem com os catalisadores de hidrocraqueamento.

### 3.4. O Hidrocraqueamento Catalítico (HCC)

Existem dois processos catalíticos para transformação de destilados médios ( $T_{\text{ebulição}} = 350\text{-}600^{\circ}\text{C}$ ) em frações mais leves: o craqueamento catalítico (FCC), que se destina a obter produtos leves ( $\text{C}_3\text{-C}_4$  e gasolina), e o hidrocraqueamento (HCC) que consiste em craquear em presença de hidrogênio e de um catalisador. Este processo aumenta a flexibilidade dos refinadores permitindo operar uma grande variedade de cargas como gasóleos virgens, óleos de reciclagem, gasóleos de craqueamento, etc. Os catalisadores bifuncionais escolhidos para este último processo operam sobre elevada pressão de hidrogênio, permitindo transformar cargas poliaromáticas.

A presença de hidrogênio tem a finalidade de reduzir a deposição de coque sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição e hidrogenar olefinas e diolefinas que se formam no processo de craqueamento, aumentando a estabilidade dos produtos finais.

A aplicação das severas condições de temperatura e pressão ainda possibilita a hidrogenação dos compostos de enxofre e nitrogênio, eliminando-os dos produtos finais.

Inicialmente, as unidades de hidrocraqueamento construídas nos EUA (a primeira em 1958) serviam para converter cargas poliaromáticas em gasolina e gás.

A partir dos anos 70, as novas unidades foram essencialmente construídas na Europa, no Médio Oriente e Extremo Oriente, sendo a produção orientada para os destilados médios. Existe atualmente cerca de 120 unidades de HCC em todo o mundo, metade das quais nos EUA, correspondendo a uma capacidade global de 180 milhões de toneladas por ano. As principais empresas detentoras desses processos são a UOP/Unocal (Unicracking), a Chevron (Isocracking e Isomax), a Shell e o IFP. Todos os processos utilizam reatores de leito fixo que operam a pressões de 50 a 200bar e a temperaturas entre 300 e 450°C. (MAXWELL *et al.*, 1997).

Levando em consideração o teor de alimentação em compostos azotados, sulfurados e poliaromáticos, são necessárias duas etapas químicas, a primeira para hidrotratar e hidrogenar e a segunda para hidrocraquear. (MAXWELL *et al.*, 1997). A maioria dos processos (GUISNET e RIBEIRO, 2004) pertence aos dois grandes tipos de configuração: em duas etapas com separação intermediária e em série e, portanto, sem separação intermediária.

#### 3.4.1. Processo em duas etapas

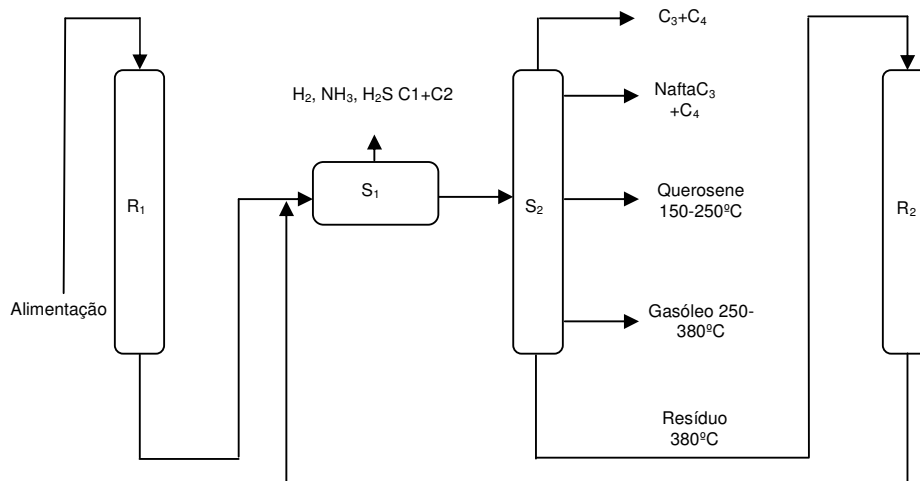
Foi sob esta forma que as unidades de HCC foram inicialmente desenvolvidas e operam ainda nos EUA, compreende dois reatores com separação intermediária dos produtos. No primeiro reator, o catalisador de HDT (NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiWS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permite transformar os compostos sulfurados, azotados e oxigenados em hidrocarbonetos, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O, e ainda hidrogenar os aromáticos. Uma parte da carga (10 a 50%) é hidrocraqueada. O produto líquido é fracionado, enquanto que H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> são enviados para uma unidade de lavagem de gás (Figura 1). A fração que corresponde à carga hidrotratada, mas não convertida é enviada para o segundo reator, onde se efetua o HCC. Na medida em que este reator opera em presença de traços de NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S, utiliza-se um catalisador bifuncional que tem como função hidrogenante, um metal nobre (Pt ou Pd) e como função ácida, uma zeólita do tipo faujasita (HFAU); a gasolina é o

produto pretendido. A conversão é de 50 a 90% e a fração não convertida é separada e reciclada a fim de se obter uma conversão total.

### 3.4.2. Processo em série

Essas unidades foram desenvolvidas fora dos EUA com o objetivo de produzir destilados médios (Figura 2), o que exige menos etapas sucessivas de craqueamento que a produção de gasolina. A etapa intermediária de separação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  deixa de ser necessária se no reator de HCC for usado um catalisador zeolítico com função hidrogenante, por exemplo, sulfetos mistos ( $\text{NiMoS}$ ) em vez de um metal nobre.

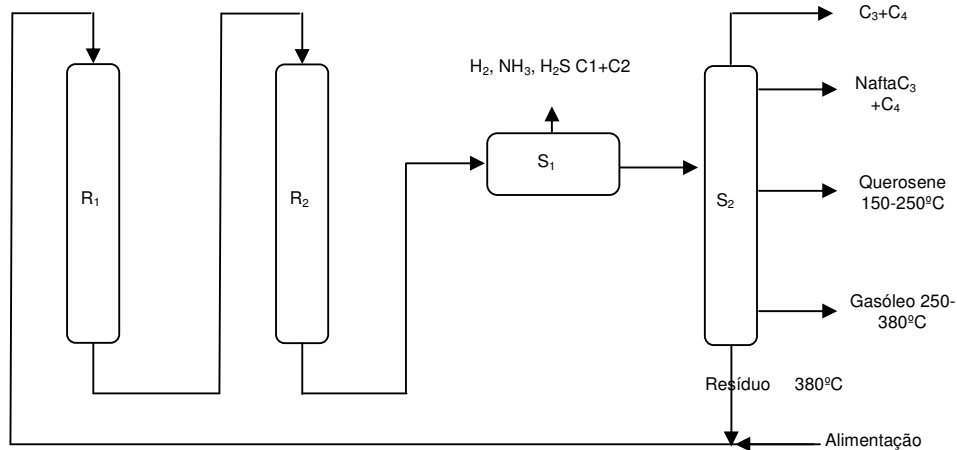
Algumas unidades de HCC utilizam um único reator, no qual os dois catalisadores estão colocados sucessivamente. Originalmente, não se procedia à reciclagem da fração não convertida, que era utilizada para a produção de lubrificantes, ou como carga para o FCC (MAXWELL *et al.*, 1997).



**Figura 1:** Processos de hidrocrackeamento em duas etapas

**Fonte:** GUISET e RIBEIRO (2004)





**Figura 2:** Processos de Hidrocrackeamento em série

**Fonte:** GUISET e RIBEIRO (2004)

Onde:

R<sub>1</sub>: reator de hidrotreatamento.

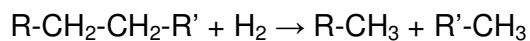
R<sub>2</sub>: reator de hidrocrackeamento.

S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>: unidades de separação.

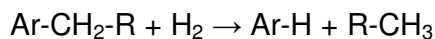
Atualmente, o processo em duas etapas é mais empregado, por permitir maior flexibilidade de cargas e proporcionar a produção de frações diversas de acordo com as necessidades de mercado (NETO e GURGEL, 2006).

As principais reações do processo são:

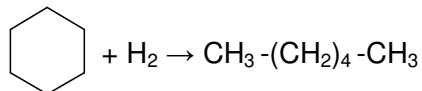
- Hidrocrackeamento simples:



- Hidrodessalquilação:



- Isomerização e Abertura de anéis naftênicos:



Os processos de hidrocraqueamento se classificam em duas categorias, as quais se diferenciam pelas condições de operação e pelos níveis de conversão. São eles (HOEK et al., 1991; GIANNETTO et al., 1993):

- i) Hidrocraqueamento moderado (MHC), também chamado de hidrocraqueamento suave, cujo objetivo é produzir seletivamente destilados médios.
- ii) Hidrocraqueamento severo (HCK) onde uma diversidade de produtos tais como gasolina, querosene, diesel e óleos lubrificantes podem ser obtidos a partir de gasóleos pesados.

A Tabela 2 compara as condições de operação empregadas para os processos de hidrocraqueamento moderado e severo.

**TABELA 2**

Comparação entre os processos de hidrocraqueamento moderado (MHC) e severo (HCK)

Condições	Processos	
	MCH	HCK
Pressão (bar)	40 - 90	70 - 150
Temperatura (°C)	380 - 430	320 - 430
LHSV (1/h)	0,3 - 1,5	0,5 - 1,5
Conversão (%)	15 - 40	40 - 90

Fonte: HOEK et al., (1991)

Durante o processo de hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo se efetuam simultaneamente várias reações. Entre elas se encontram o hidrocraqueamento e isomerização de parafinas, a hidrogenação de compostos insaturados, a hidrodessiclicização de polinaftenos, a hidrodealquilação de alquilnaftenos e alquilaromáticos e a hidrogenólise de heteroátomos de enxofre e nitrogênio (HOEK *et al.*, 1991; PUJADO *et al.*, 1992).

A conversão e seletividade para produtos dependem de vários fatores (GIANNETTO et al., 1993):

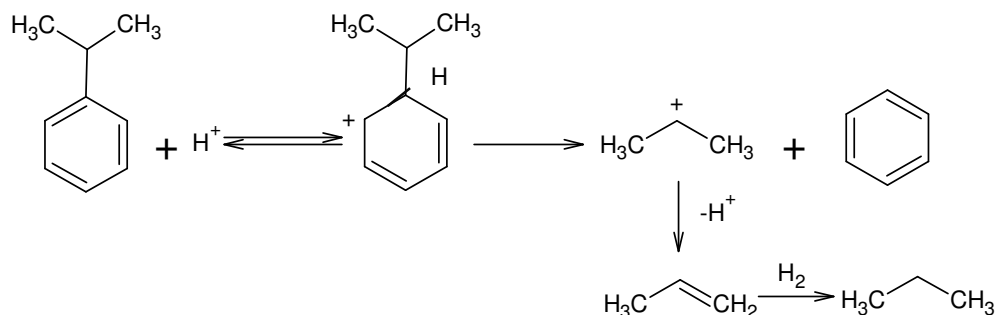
- i) A natureza da carga.
- ii) As condições de operação do processo.
- iii) O tipo de catalisador utilizado.

### **3.4.3. Mecanismo de reação do hidrocraqueamento do cumeno**

Sabe-se que as reações de HCC ocorrem mediante mecanismo bifuncional, através de sítios ácidos e hidrogenantes, associados ao suporte e a fase ativa, respectivamente. A reação de HCC do cumeno vem sendo bastante utilizada para avaliar as propriedades ácidas de catalisadores de HCC, principalmente por ocorrer essencialmente na presença de sítios ácidos de Brønsted.

De uma maneira geral, no hidrocraqueamento do cumeno sob suportes ácidos e catalisadores sulfetados, apenas benzeno e propano são obtidos como produtos principais de reação, como ilustrado na Figura 3.

Inicialmente, o cumeno é adsorvido sobre um sítio ácido de Brønsted, gerando um íon carbênio correspondente. Este íon carbênio pode regenerar o próton inicial e a molécula de cumeno, ou ainda, craquear o cumeno, originando benzeno na fase gasosa mais um cátion propil adsorvido na superfície. Este cátion, por sua vez, pode sofrer desidrogenação gerando propileno na forma gasosa e regenerando o sítio ácido de Brønsted. Em seguida, o propileno é hidrogenado produzindo propano (CORMA e WOJCIECHOWSKI, 1982).

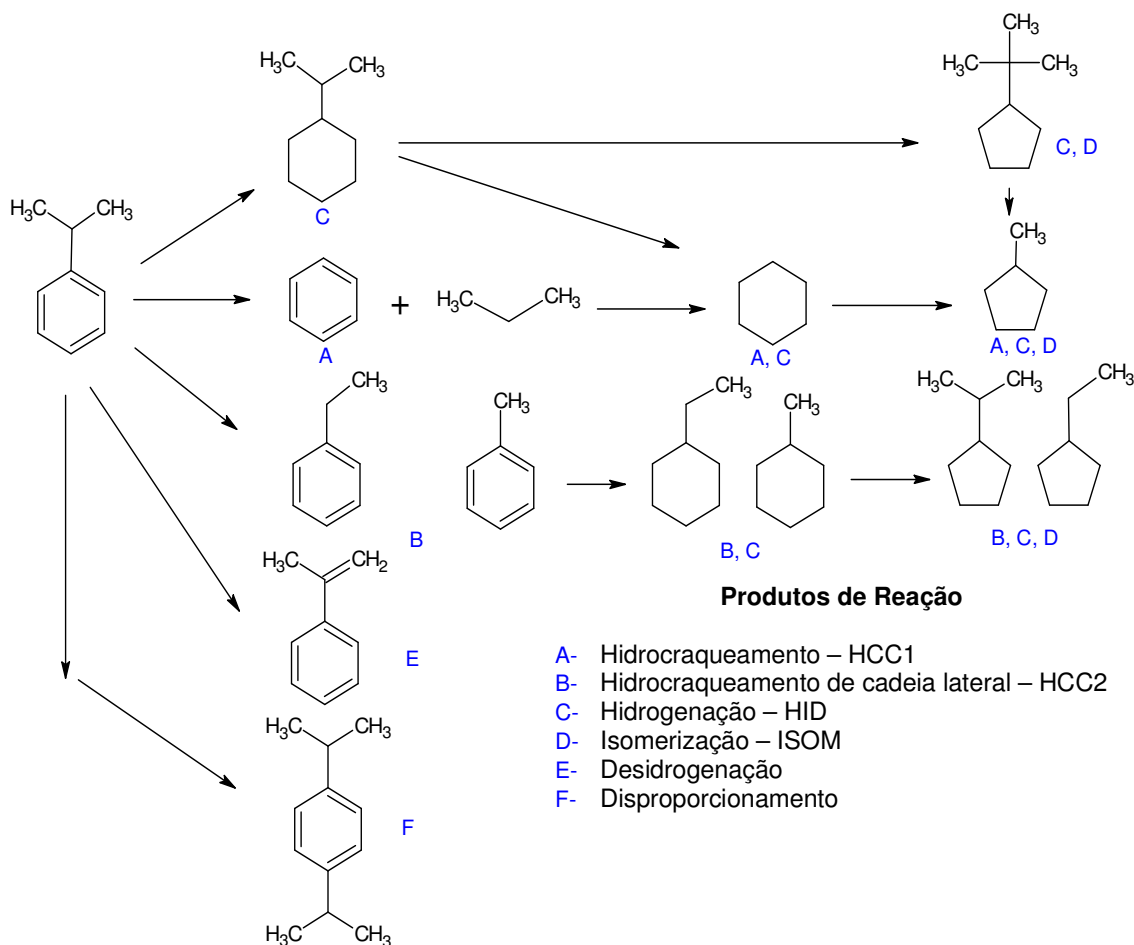


**Figura 3:** Mecanismo reacional de HCC do cumeno produzindo benzeno e propano

**Fonte:** CORMA e WOJCIECHOWSKI (1982)

No geral, a conversão do cumeno tem sido utilizada por diversos autores para avaliação de catalisadores bifuncionais. Esta molécula tem a vantagem de que a função ácida pode ser avaliada através da formação de produtos de desalquilação (benzeno e C<sub>3</sub>) e a função hidrogenante através da formação de produtos saturados. Reações secundárias como isomerização, craqueamento da cadeia lateral e desidrogenação podem estar presentes, complicando a análise dos resultados. Em presença de pressões moderadas de hidrogênio, a reação de desidrogenação para a formação de  $\alpha$ -metilestireno é inibida. Normalmente, a formação de produtos de desproporcionamento é também pequena para as condições e catalisadores utilizados em processos de hidrocraqueamento (CARDOSO, JORDÃO e MACHADO, 2001).

Desta forma, o balanço entre as funções ácidas e hidrogenantes do catalisador pode determinar o caminho pelo qual o hidrocraqueamento irá preferencialmente ocorrer e, conseqüentemente, a natureza dos produtos da reação. Na Figura 4, é apresentado o esquema das principais etapas do HCC do cumeno, considerando as possíveis reações paralelas (WOJCIECHOWSKI e BEST *apud* SANTOS, 1999).



**Figura 4:** Esquema reacional proposto para o HCC do cumeno

Fonte: WOJCIECHOWSKI e BEST *apud* SANTOS (1999)

### 3.5. Os Catalisadores no hidrocraqueamento

O crescente rigor das novas legislações ambientais por combustíveis de melhor desempenho e a necessidade de utilização de crus cada vez mais pesados, como o petróleo originário do campo gigante de Marlim, na bacia de Campos, com alto teor de nitrogenados, tem gerado uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de HDR, em especial de HCC, superiores aos empregados até o momento.

O desenvolvimento desses novos catalisadores pode focar a análise de novas fases ativas (PECORARO e CHIANELLI, 1981; ABE e BELL, 1993), novos

promotores (MACHADO, SCHMAL e FARO, 1989; JIRATOVA e KRAUS, 1986) ou novos suportes (BREYSSE, PORTEFAIX e VRINAT, 1991).

Um catalisador ideal para o melhor aproveitamento desse petróleo pesado deve ser capaz de:

- Promover a hidrogenação.
- Craquear moléculas volumosas.
- Reduzir a quantidade de heteroátomos nos produtos finais.
- Resistir aos venenos das cargas de alimentação quando se opera sob condições severas de pressão e temperatura.

Os catalisadores usados no HCC são bifuncionais, ou seja, apresentam dois tipos de sítios ativos, os sítios metálicos, cuja função é hidrogenar/ desidrogenar e os ácidos, responsáveis por craquear ou isomerizar (por exemplo, metais suportados em zeólitas ácidas).

Assim, os catalisadores se compõem principalmente de um suporte e uma fase ativa, que por sua vez é constituído de um promotor e uma substância catalítica.

O equilíbrio entre a função ácida e hidrogenante é o parâmetro fundamental que governa a atividade e seletividade do catalisador. Uma função ácida fraca e uma função hidrogenante forte produzem catalisadores com baixa atividade, quando operados a alta temperatura (390°C ou acima) e baixa velocidade espacial ( $HSV \geq 2$ ), porém apresenta boa seletividade para destilados médios. Ao contrário, uma função ácida forte e uma função hidrogenante fraca produzem catalisadores muito ativos, mas, poucos seletivos a destilados médios.

No geral são empregados catalisadores à base de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel, suportados sobre  $\gamma$ -alumina. No caso dos processos de HCC, os catalisadores costumam conter, ainda, zeólitas em sua composição, visando conferir-lhes acidez adequada (SILVA *et al.*, 1998).

BENAZZI *et al.*, (2002); TOULHOAT, RAYBAUD e BENAZZI, (2004), mostraram experimentalmente que o fator fundamental que determinou a distribuição de produtos de HCC foi o tamanho dos poros do catalisador bifuncional selecionado para converter determinadas frações.

### 3.6. Os Suportes

Durante muito tempo acreditou-se que os suportes usados em catalisadores de hidrorrefino apresentavam comportamento inerte à reação, ou seja, apresentavam função exclusiva de sustentação da fase ativa. SANTOS (1999), investigou a influência de diferentes suportes óxidos na atividade de catalisadores NiMo em reações de hidrocessamento. E constatou que a natureza destes influenciou na atividade catalítica. De acordo com as suas propriedades físico-químicas, houve maior ou menor interação com a fase ativa ou, no caso daqueles que apresentaram propriedades ácidas, ocorreu reações paralelas como as de isomerização e craqueamento.

As zeólitas chamaram muita atenção nas últimas décadas por causa das suas inigualáveis estruturas porosas e/ou canais, acidez de superfície e seletividade de forma, no emprego como suportes de catalisadores.

Mais de 20 zeólitas foram descobertas entre 1940 e 1950 por BRECK *et al.*, (1956) na Union Carbide, que até hoje, assim como a UOP, vem sintetizando peneiras moleculares industrialmente aplicadas. As primeiras zeólitas sintéticas ricas em alumínio, a zeólita A e X sintetizadas por MILTON (1959), foram as primeiras as serem introduzidas comercialmente como adsorventes e catalisadores.

Durante as décadas de 1950 e 1960 outros materiais zeolíticos foram sintetizados e comercialmente aplicados, como a zeólita Y (BRECK, 1964) e a mordenita que tem poros grandes (SAND, 1969). Em 1960 e 1970 as zeólitas ricas em silício, como a zeólita Beta (WADLINGER, KERR e ROSINSKI, 1967) e ZSM-5 (ARGAUER e LANDOLT, 1972) foram sintetizados na Mobil Oil Corporation.

Outra classe de suportes são os materiais silicoaluminofosfáticos que apresentam interessantes propriedades e uso potencial em aplicações de adsorção, troca iônica e catálise. Estes tipos de materiais têm apresentado sítios ácidos de força média e alguns têm apresentado propriedades de seletividade, dado que a estrutura cristalina difere daquelas conhecidas nos materiais aluminosilicatos. Em algumas estruturas, como o SAPO-5, a acidez pode ser variada modificando-se as condições de síntese.

HASSAN *et al.*, (2001) prepararam duas séries de catalisadores de hidrocraqueamento baseados em zeólitas para estudar o efeito do tipo de suporte, usando um gasóleo de vácuo (HT-GOV). Os suportes usados foram  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e zeólita  $\beta$  na primeira série e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e zeólita USY na segunda série. Níquel e tungstênio foram impregnados como metais ativos. Ao final dos experimentos, viu-se que os catalisadores suportados em zeólita  $\beta$  apresentaram maior estabilidade e que o craqueamento catalítico não dependia apenas da acidez, mas também da força relativa dos sítios ácidos. A hidrogenação e a atividade no craqueamento encontradas foram comparáveis com as de um catalisador comercial de referência.

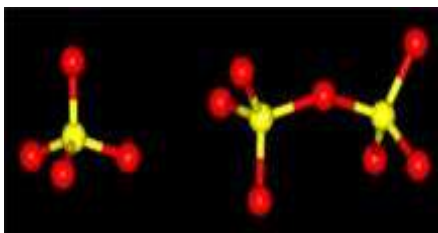
### 3.6.1. Zeólitas

De um modo geral, as zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns.

Segundo BRAGA E MORGON (2007) o termo zeólita designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons. Consiste de uma rede de poliedros com tetraedros TO<sub>4</sub> do tipo [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> e [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias, que por sua vez, quando unidas, é possível construir estruturas maiores (Figura 5).

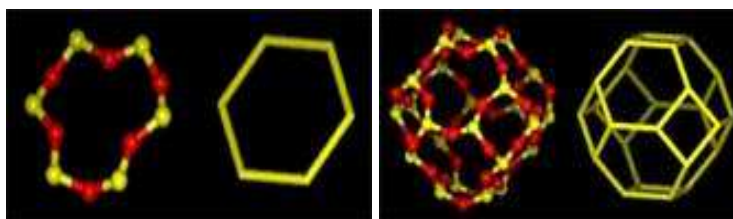
Não apenas o modelo, mas também a disposição espacial das ligações precisa ser bem definida nas descrições geométricas das estruturas zeolíticas. Por ex., o tetraedro [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> pode se ligar a um segundo de maneira a formar uma cadeia linear sem ramificações ou uma estrutura ramificada, altamente empacotada, ou mesmo uma série não ramificada, mas com periodicidade diferente, ou seja, variando-se o número de tetraedros ligados na cadeia até uma repetição do agrupamento (Figura 6).





**Figura 5:** Unidade preliminar  $\text{TO}_4$  de construção (esquerda). Duas unidades  $\text{TO}_4$  unidas dando forma a estruturas maiores (direita)

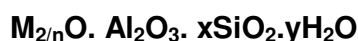
Fonte: [www.port.ac.uk](http://www.port.ac.uk)



**Figura 6:** (a) unidades secundárias de construção (USC's) – formação de um anel 6T (onde T denota o número de tetraedros). (b) união das USC's (cavidade sodalita)

Fonte: [www.port.ac.uk](http://www.port.ac.uk)

A composição das zeólitas pode ser representada pela forma empírica abaixo:



Onde:

n: é a valência do cátion.

x: valor  $\geq 2$  (pois o  $\text{Al}^{+3}$  não ocupa sítios tetraédricos adjacentes).

y: é o número de moléculas de água de hidratação.

Sua estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparável as das moléculas orgânicas (COSTA, 2002). Seus microporos (ou canais) têm dimensões fixas, determinadas pela estrutura, abrangendo em geral diâmetros numa faixa de 3 a 13Å. (BRECK, 1984; SZOSTAK, 1997). O fato das dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores penetrem

no seu interior deu origem ao nome, peneiras moleculares (que se aplicam as zeólitas e a materiais de estrutura semelhante a elas).

Dois fatores importantes contribuem na atividade e seletividade das zeólitas, usadas como catalisadores para moléculas orgânicas volumosas - característica textural e sua acidez. A característica textural depende da topologia da estrutura, em particular o tamanho dos poros, esse último é a razão porque somente determinadas moléculas acessam seus canais e porque somente determinados intermediários são formados. O segundo fator é relacionado ao tipo dos sítios ácidos existentes e reflete a capacidade para formação do estado da transição.

As zeólitas são ingredientes funcionais de diversos catalisadores empregados em processos industriais, como a conversão de hidrocarbonetos, a hidrogenação, a desidrogenação, a hidrodealquilação, a conversão de metanol a gasolina (MTG) e outros.

#### **3.6.1.1. Síntese de zeólitas**

As zeólitas são sintetizadas por cristalização sob condições hidrotérmicas a partir de soluções contendo espécies como os íons aluminato, silicato e hidroxila, acompanhados de um cátion, em geral o sódio. O produto obtido é determinado pelas condições de síntese: temperatura, composição química, tempo de tratamento hidrotérmico, tratamento no gel de síntese, pH, etc. A utilização de direcionadores de estrutura pode dirigir a síntese para uma estrutura particular. Ou ainda, variando-se a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. O número de núcleos gerados, as dimensões dos cristalitos, bem como a distribuição do alumínio na rede pode depender da metodologia de preparação (BARRER, 1982). Além da forma como se adicionam os reagentes, outros fatores influenciam na síntese de uma zeólita, tais como: a composição da mistura reacional, a natureza dos reagentes, temperatura de cristalização, tempo de reação e o uso de sementes (GIANNETTO, 1990; GUTH e CAULLET, 1986).

A composição da mistura reacional define-se através de uma série de relações molares, cada uma das quais tendo uma influência específica no processo de síntese, como mostra a Tabela 3 (RIBEIRO *et al.*, 1984).

**TABELA 3**

Efeito das variáveis no produto final da síntese

Composição da mistura reacional (Razão Molar)	Influência
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composição da estrutura
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Taxa e mecanismo de cristalização.
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	Grau de oligomerização dos silicatos.
Cátions inorgânicos/SiO <sub>2</sub>	Estrutura, distribuição de cátions.
Aditivos orgânicos/SiO <sub>2</sub>	Estrutura, conteúdo de alumínio na estrutura.

Fonte: NEWSAM *et al.*, (1988)

A relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no gel, é essencial na definição da composição final da zeólita. Propriedades como estabilidade térmica e resistência a ácidos, por exemplo, são beneficiadas com o aumento dessa razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro lado um aumento da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> implica também em uma diminuição do conteúdo de alumínio na zeólita. Esta diminuição resulta num conseqüente decréscimo do teor de cátions de compensação, fazendo com que a zeólita com uma relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevada tenha uma capacidade de troca iônica menor, o que a torna menos adequada para os processos de adsorção ou troca iônica (SZOSTAK, 1997).

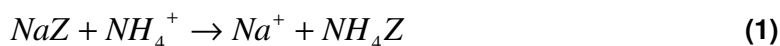
A proporção de alumínio é uma propriedade extremamente importante, pois além de influenciar na capacidade de troca iônica, afeta a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a densidade e força dos ácidos de Brønsted, assim como a estabilidade térmica, a hidrofiliabilidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da cela unitária (BRAGA E MORTON, 2007).

No caso da zeólita Beta, uma maior relação de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no gel causa uma diminuição tanto na taxa de crescimento como no número de cristais produzidos. Isto implica que, também a taxa de nucleação diminui ao aumentar esta relação

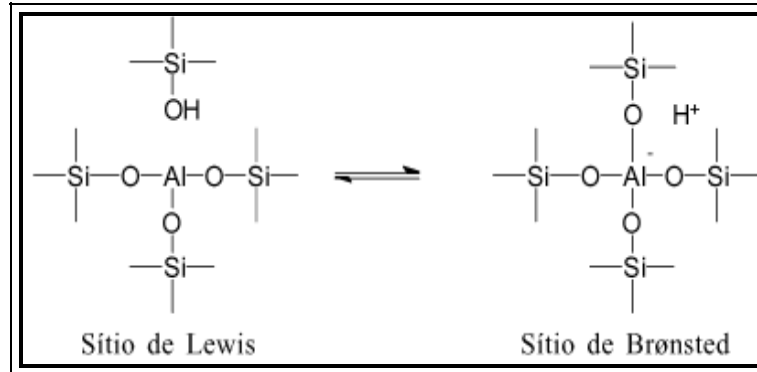
(CAMBLOR, MIFSUD e PÉREZ-PARIENTE, 1991). O longo tempo de cristalização dos géis (com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ), não é um efeito das baixas taxas de nucleação e crescimento do cristal, mas do tempo mais longo para o rearranjo do gel. A alta viscosidade desse gel comparada com outras com maiores razões de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode explicar este efeito.

### 3.6.1.2. Sítios Ácidos

Nas zeólitas sintéticas existem cátions compensadores de carga, normalmente íons de sódio, dessa forma esses materiais não são suficientemente ativos para o uso em determinados processos catalíticos que necessitem da aplicação da forma ácida da zeólita. Essa função ácida pode ser inserida na zeólita, por exemplo, através da introdução do próton  $\text{NH}_4^+$  seguido de decomposição térmica (MAXWELL, 1986), de acordo com as equações (1) e (2):



Os sítios ácidos presentes nos catalisadores podem ser de dos tipos (Figura 7): sítios ácidos de Lewis e sítios ácidos de Brønsted, este último ocorre quando há substituição dos cátions compensadores de carga por prótons unidos a átomos de oxigênio que, por sua vez, atuam como sítios ácidos de Brønsted. Esta configuração é encontrada na maioria dos aluminosilicatos como a HBeta (topologia BEA) ou HZSM-5 (MFI), bem como em silicoaluminofosfatos tais como HSAPO-5 (AFI). Estes prótons possuem grande mobilidade a temperaturas maiores que 200°C e a 550°C são eliminados como água provocando a formação dos sítios ácidos de Lewis. Estes são muito instáveis com a presença de vapor d'água. A formação destes sítios ácidos ocorre com a eliminação de espécies de Al pertencentes à estrutura.



**Figura 7:** Localização dos sítios ácidos na estrutura das zeólitas

**Fonte:** LUNA e SCHUCHARDT (2001)

### 3.6.1.3. Zeólita Beta

A Zeólita Beta é um aluminosilicato cristalino sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio. Foi sintetizada e patenteada em 1967, por WADLINGER *et al.*, (1975), sendo a primeira zeólita a ser sintetizada utilizando direcionadores orgânicos ( $\text{TEA}^+$ ). Apresenta cela unitária formada por 64T (tetraedros), cuja fórmula típica, é (MEIER e OLSON, 1992):



Onde:  $0,1 < n < 7$

Semelhante às zeólitas com alto teor de silício, a zeólita Beta é um catalisador importante devido a sua estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade. Pode ser usada em íntima combinação com componentes hidrogenantes, tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou com metais nobres, tais como paládio ou platina. Os cátions dos metais Mn, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Sn, Fe, e Cu são particularmente preferidos (GARRALON, FORNÉS e CORMA, 1998).

Apesar dos estudos numerosos na síntese da zeólita Beta, a síntese rápida ainda não foi conseguida devido ao longo período de indução e nucleação comparado com outras zeólitas.

CARVALHO (1996) sintetizou a zeólita Beta dissolvendo NaCl em toda a água deionizada empregada. Em seguida, foram adicionados, aluminato de sódio, hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) e sílica sob agitação cuidadosa. O gel obtido foi colocado em autoclaves e submetido à cristalização a 130°C por 96 horas. Ao término da cristalização as amostras foram centrifugadas e os sólidos obtidos foram lavados com álcool e água até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. O direcionador foi removido a 530°C por 14 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.

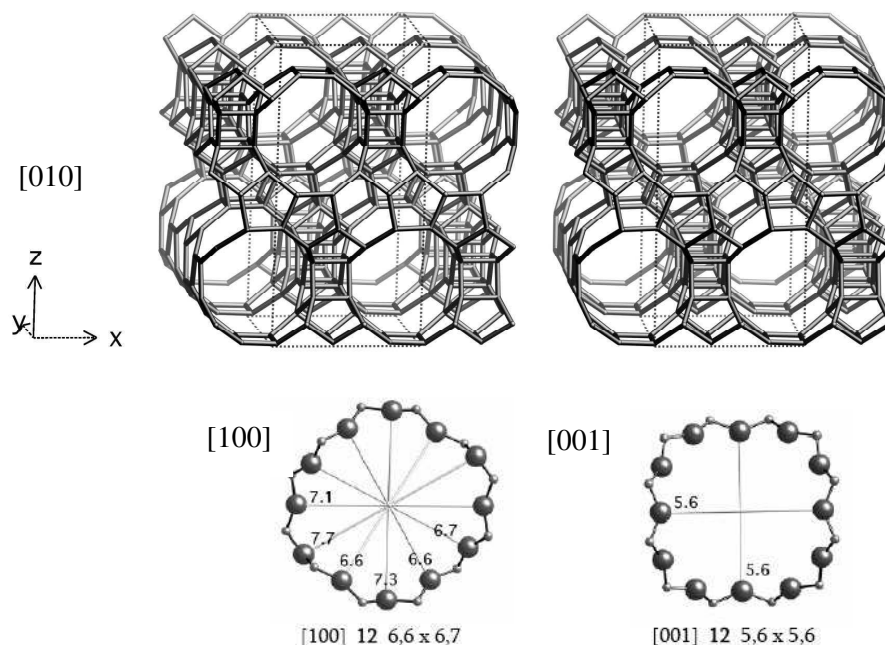
A atividade de uma zeólita Beta no craqueamento de n-heptano foi verificada por CORMA *et al.*, (1987). Na reação a atividade desta zeólita foi levemente maior que a de uma zeólita HY desaluminizada com razão Si/Al similar. A zeólita H-Beta apresentou também, uma menor capacidade à transferência de hidrogênio e uma menor desativação. Os estudos de acidez na zeólita Beta (VEDRINE, 1979) indicaram que esta apresentou sítios ácidos cuja força foi maior do que a da Y (zeólita de poro grande e baixa relação Si/Al) e menor do que a da ZSM-5 (zeólita de poro médio e com alta relação Si/Al).

Apesar de ter sido sintetizada na década de 60, só em 1988 é que foi sugerida a sua estrutura, graças aos trabalhos de NEWSAN *et al.*, (1988) e HIGGINS *et al.*, (1988), que através de pesquisas independentes, chegaram a propor uma estrutura para a zeólita.

As isotermas de troca iônica da NaBeta a 25°C indicam que cátions tão grandes quanto o tetraetilamônio (TEA<sup>+</sup>) foram trocados completamente por Na<sup>+</sup>. Isto sugere que a zeólita Beta apresenta canais com abertura limitada por 12-tetraedros, diâmetro de 7,6 X 6,4Å, uma vez que o TEA<sup>+</sup> é muito grande para ser trocado, através de canais com abertura limitada por 10-tetraedros (HIGGINS *et al.*, 1988). A completa troca de cátions na zeólita Beta indica a presença de canais ao invés de cavidades, pois não é possível a remoção de todos os cátions de estruturas com cavidades como as zeólitas faujasitas.

A zeólita Beta apresenta uma grande quantidade de falhas de empilhamento, que não diminuem a sua capacidade de adsorção, ou seja, não ocorre bloqueio ou

diminuição do tamanho dos seus poros, pois estes são interconectados; existe apenas uma alteração em sua tortuosidade (MELO, 2002), conforme apresentado na Figura 8.



**Figura 8:** Representação esquemática do sistema de canais da zeólita Beta. Estrutura tridimensional vista ao longo do eixo [010] e estrutura dos anéis de 12 átomos vista ao longo dos eixos [100] e [001]

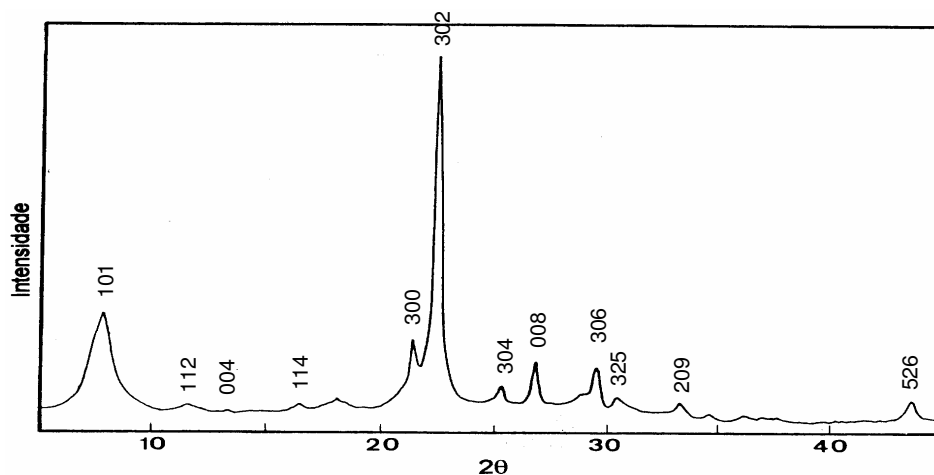
**Fonte:** IZA-SC ([http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas\\_pdf/BEA.pdf](http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/BEA.pdf))

Os defeitos de empilhamento e os alumínio parcialmente coordenados influenciam a acidez de Brønsted. As falhas de empilhamento não afetam o volume dos microporos da zeólita Beta, mas influenciam a formação fácil de uma rede porosa secundária que facilita o transporte de reagentes e produtos e influencia as propriedades catalíticas.

As características intrínsecas da zeólita Beta poderiam significativamente ser mudadas usando métodos diferentes de síntese ou por pré-tratamento térmico (GÜNDÜZ *et al.*, 2004).

O difratograma padrão de raios-X da zeólita Beta apresentado na literatura por FERNÁNDEZ (1992), conforme mostrado na Figura 9 é caracterizado por uma

combinação de picos largos e estreitos que sugerem um alto grau de desordem de empilhamento. O difratograma mostra dois picos maiores característicos localizados a  $2\theta \cong 7,6^\circ$  (101) e  $22,4^\circ$  (302). O aparecimento característico de ambos é atribuído aos defeitos estruturais da zeólita Beta. Temperaturas de calcinação superiores a  $560^\circ\text{C}$  reduzem a intensidade do pico  $2\theta \cong 22,4^\circ$  (a do pico  $2\theta \cong 7,6^\circ$  permanece inalterada) indicando a redução da cristalinidade. A existência de grupamentos defeituosos na zeólita Beta impede a especulação sobre os dados estruturais obtidos por métodos convencionais.

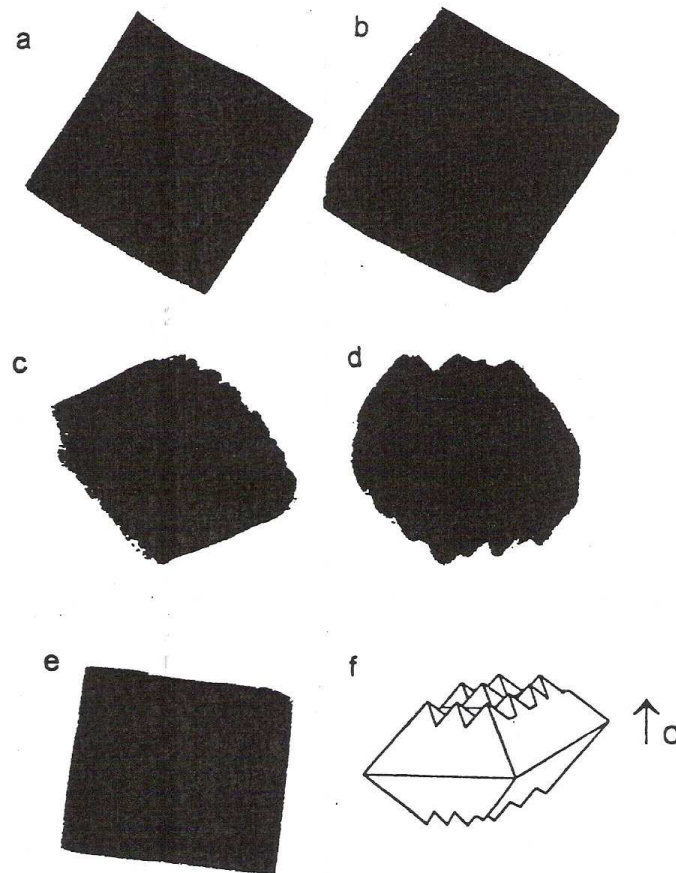


**Figura 9:** Difratograma padrão de raios-X da zeólita Beta

**Fonte:** FERNÁNDEZ (1992)

A zeólita Beta é formada por cristalitos tipicamente menores do que  $0,6\mu\text{m}$ . Inclinando esses cristalitos em uma faixa de ângulos de  $70^\circ$  sobre um eixo horizontal e registrando, através de microscopia eletrônica de transmissão, os vários perfis da imagem (vistos nas Figuras 10a-e). NEWSAM *et al.*, (1988), deduziu um esboço de um monocristal bipiramidal quadrático, truncado, com saliências irregulares (Figura 10f). Vê-se que as superfícies truncadas não são lisas, apresentam pequenas irregularidades piramidais quadráticas que não são simétricas ao eixo c. Alguns são inclinados à esquerda e outros à direita, evidenciando o considerável grau de desordem de empilhamento ao longo do eixo c.





**Figura 10:** (a-e) Micrografias de transmissão de um mesmo cristalito de zeólita Beta, (f) Esboço do cristal deduzido das funções de (a-e)

**Fonte:** NEWSAM *et al.*, (1988)

### 3.6.2. Os Aluminofosfatos (ALPO's)

Os aluminofosfatos microporosos constituem junto com as zeólitas, duas grandes famílias de sólidos cristalinos microporosos. Esses materiais também são constituídos por uma estrutura mineral que é o resultado de sucessivas unidades tetraédricas de  $TO_4$  ( $T = Al, P$  para os aluminofosfatos) tridimensional, unidos entre si por átomos de oxigênios comuns. Tal arranjo delimita a passagem de moléculas pelos seus canais e cavidades (PATARIN, 2002).

WILSON, LOK e FLANIGEN (1982) foram os primeiros a sintetizar aluminofosfatos a partir de géis contendo alumina hidratada, ácido fosfórico e um

composto orgânico (amina ou um sal de amônio quaternário). O composto orgânico age como um direcionador da estrutura aluminofosfática.

A composição dos  $ALPO_4$ 's pode ser representada pela forma empírica abaixo:



Onde:

x: representa os moles de direcionador presentes no gel de síntese.

R: é o direcionador orgânico.

y: são os moles de água presentes no gel de síntese.

A rede cristalina dos  $ALPO_4$ 's é formada por tetraedros alternados ( $AlO_4$ )<sup>-</sup> e ( $PO_4$ )<sup>+</sup> resultando numa rede tridimensional eletricamente neutra, desta forma não possuem propriedades de troca iônica. Nas estruturas desses materiais existe uma alternância entre os átomos de alumínio e fósforo, um vez que não existem ligações entre Al-O-Al ou P-O-P (MARTENS e JACOBS, 1994).

Os  $ALPO_4$ 's possuem diversas estruturas que não são encontradas em outras peneiras moleculares, exibem propriedades ácidas fracas, similares às dos aluminofosfatos amorfos. Esta propriedade é atribuída a defeitos do cristal que podem gerar acidez de Lewis (WILSON *et al.*, 1992).

Essa nova linhagem de peneiras moleculares foi desenvolvida por substituição isomórfica de diversos elementos de sua rede. Os elementos incorporados incluem desde espécies de cátions estruturais monovalentes até pentavalentes (DEL VAL ALONSO, 1995), tais como Li, Be, B, Mo, Si, Ga, Ge, As, Ti, Mn, Fe, Co e Zn.

Os elementos originais, alumínio e fósforo, são capazes de serem substituídos, mas somente a substituição do alumínio por íons divalentes ou de fósforo por íons tetravalentes resulta na formação de materiais com capacidade de troca iônica e com acidez de Brønsted significativa (URBINA, 1997).

Estas peneiras moleculares denominam-se por auxílio de um acrônimo e um número inteiro, localizado à direita do acrônimo e separado deste por um traço (ex. SAPO-5, MeAPO-31, etc.). Cada inicial do acrônimo denota os elementos que

constituem a rede tetraédrica do material, e o número inteiro designa o tipo de material (é um número arbitrário). Na Tabela 4 alguns acrônimos são listados.

**TABELA 4**

Acrônimos de alguns zeolítóides

Elemento tetraédrico	Acrônimo
Si, Al, P	SAPO
Me, Al, P	MeAPO
Me, Al, P, Si	MeAPSO
EI, Al, P	EIAPO
EI, Al, P, Si	EIAPSO

Fonte: URBINA, (1997)

Me = Metal e EI = elemento

LOK *et al.*, (1984) sintetizaram os denominados silicoaluminofosfatos, SAPO-n, incorporando silício na rede de um  $ALPO_4$ . A síntese hidrotérmica ocorreu a partir de uma mistura reacional contendo pseudo-boehmita, ácido fosfórico, sílica sol e um direcionador de estrutura.

Estes materiais possuem ligações Al-O-P, Al-O-Si e algumas vezes Si-O-Si. As ligações Al-O-P são mais estáveis que as Al-O-Si, concordando com a alta estabilidade estrutural dos aluminofosfatos. A composição do SAPO anidro pode ser representada por:



Onde:

R: é o direcionador orgânico.

### 3.6.2.1. Os SAPO's

Segundo FLANIGEM *et al.*, (1986) os SAPO's exibem uma excelente estabilidade térmica e hidrotérmica. As temperaturas de remoção dos direcionadores encontram-se entre 400-600°C, ficando o volume dos poros livres para adsorção ou

catálise. De forma semelhante aos aluminofosfatos, estes materiais não modificam a sua estrutura após exposição a temperaturas de 1000°C em ar seco e 600°C na presença de 20% de vapor de água.

Os SAPO's possuem um volume poroso intracristalino de 0,18 - 0,48cm<sup>3</sup>/g e diâmetros de poro compreendidos de 3,0 – 8,0Å, semelhantes ao apresentado pelas zeólitas, sílicas e algumas peneiras moleculares aluminofosfáticas. A dimensão uniforme de poro definida pela estrutura cristalina possibilita o uso destes materiais para processos de separação e como catalisadores em processos de seletividade de forma.

As estruturas de poro grande incluem o SAPO-5 e o SAPO-37 as quais possuem poros delimitados por anéis de 12 tetraedros. Em geral, as peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos são constituídas por unidades tetraédricas [SiO<sub>2</sub>], [AlO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> e [PO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> através do compartilhamento de suas arestas.

Por causa da presença variável de cátions, de grupos hidroxilas superficiais e da diferença na eletronegatividade das estruturas, esses silicoaluminofosfatos exibem um intervalo de propriedades superficiais de moderada a alta hidrofobicidade (LOK *et al.*, 1984).

Silicoaluminofosfatos têm considerável potencial como catalisadores ácidos industriais. Eles têm sido eficazes na isomerização de n-alcanos, na produção do p-xileno, na oligomerização e na isomerização de olefinas, na conversão do metanol em olefinas leves e na alquilação dos compostos aromáticos. Para reações que requerem catalisadores ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPO's com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos. Entretanto, devido à baixa cristalinidade e à formação de grandes ilhas de silício, resultante da concentração elevada da sílica no gel, o teor da sílica nos SAPO's deve ser limitado. Por outro lado, a incorporação insuficiente e não específica da sílica também resulta numa baixa cristalinidade. Estes são alguns dos problemas enfrentados durante a síntese dos SAPO's (SEELAN e SINHA, 2004).

### 3.6.2.1.1. Modelos de Substituição nos SAPO's

A formação de um silicoaluminofosfato se deu através da incorporação de um átomo de Si por meio de uma substituição, a uma rede de um aluminofosfato hipotético (FLANIGEN, *et al.*, 1986; MARTENS *et al.*, 1988). Enquanto os aluminofosfatos intercalam  $P^{+5}$  e o  $Al^{+3}$  com uma razão molar P:Al igual a 1:1, gerando com isso uma estrutura neutra, os silicoaluminofosfatos (SAPO's) apresentam regiões carregadas formadas pela substituição do P e/ou Al por Si em várias concentrações (NAKAYAMA *et al.*, 2002). Com isso a fração atômica é modificada na fórmula  $(Si_xAl_yP_z)O_2$  e a carga resultante da estrutura pode ser diferente.

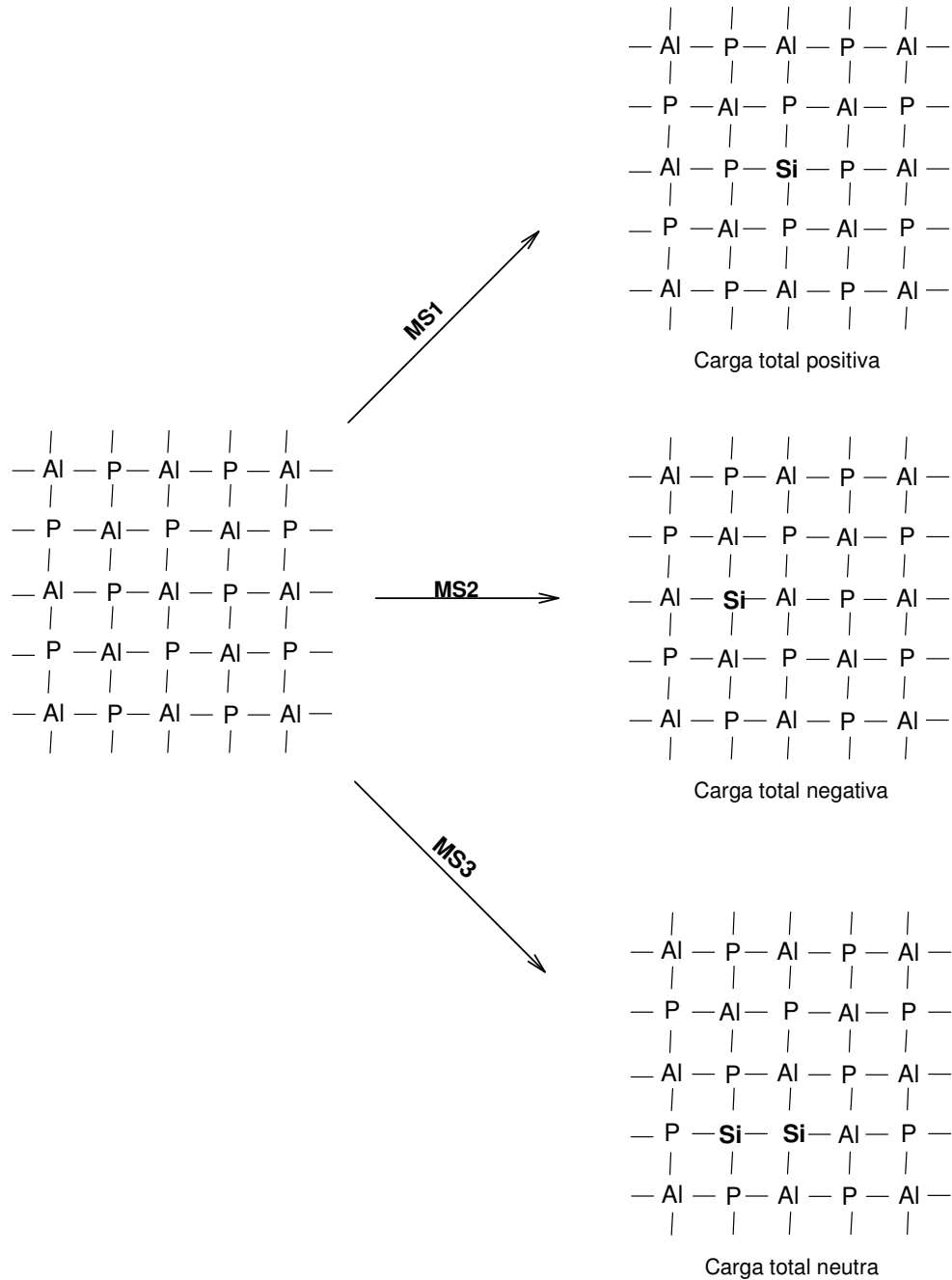
São propostos na literatura (BARTHOMEUF, 1993 e LOK *et al.*, 1984) três modelos (MS1, MS2 e MS3) que descrevem esta substituição.

1) MS1 – Introdução de um átomo de silício em uma posição que estaria ocupada pelo alumínio.

2) MS2 – Introdução de um átomo de silício em uma posição hipotética de fósforo.

3) MS3 – Introdução simultânea de dois átomos de silício, um deles numa posição hipotética de alumínio e o outro numa posição hipotética de fósforo, em posição contígua à anterior.

Na Figura 11 são apresentados o esquema dos três modelos de substituição propostos.



**Figura 11:** Esquema da possível substituição para incorporação de silício dentro das estruturas microporosas dos ALPO's

**Fonte:** baseado no esquema proposto por FLANIGEN *et al.*, (1986)

A existência de silício incorporado via modelo MS1 implicaria:

a) Na formação de ligações Si-O-P, os quais, segundo a literatura (DEL VAL AFONSO, 1995) não foram observadas.

b) Na formação de uma rede com carga total positiva, que deveria compensar-se com ânion por troca iônica. Estes materiais seriam, dessa forma, trocadores aniônicos de uso potencial em catálise básica (DEUROANE e VON BALLMOOS, 1987).

De acordo com PELTRE *et al.*, (1990) a incorporação de silício via modelo MS2 produziria uma rede cuja carga total seria negativa, tendo como consequência as propriedades de troca iônica e geração de acidez no material.

Já o modelo MS3, a homogeneidade de incorporação de silício na rede provocaria:

a) A formação de ligações Si-O-P, as quais não têm sido observadas (DEL VAL AFONSO, 1995) de forma tetraédrica como estariam nos SAPO's.

b) A rede ficaria eletricamente neutra e o material obtido não teria as características de acidez e de troca catiônica.

Assim, seria necessária a ocorrência simultânea dos modelos, MS2 e MS3, para obtenção de um material sem ligações Si-O-P, porém, com diferentes localizações do silício o que provocaria diferentes graus de força ácida, gerando uma carga total negativa na estrutura. Quando se produz a incorporação preferencial pelo modelo MS3 sempre deve existir, em paralelo, a substituição via modelo MS2, só assim, existirá a substituição de fósforo por silício nos extremos das ilhas de silício e assim evitar a formação de ligações Si-O-P.

Alguns autores como FRANCO GARRIDO (1993); MARTENS e JACOBS (1994); FLANIGEM *et al.*, (1986) afirmaram que a coexistência simultânea dos modelos MS2 e MS3 proporcionariam o surgimento de zonas onde somente existam ligações Si-O-Si, conhecidas como ilhas de silício. Desta forma, a carga total no SAPO seria proporcional à fração molar de silício incorporado via modelo MS2, já que o modelo MS3 é um processo que forma um material eletricamente neutro.

A localização do átomo de silício depende não somente das condições de síntese, mas também do tratamento térmico aplicado às amostras (BARTHOMIEUF,

1993). Em alguns SAPO's podem existir os denominados domínios zeolíticos, ou seja, zonas da estrutura cristalina que só existam silício e alumínio. Dependendo do número de átomos de silício incorporados e do ambiente que conformam, pode ser que, o número e a força dos sítios ácidos formados sejam diferentes.

### 3.6.2.1.2. Geração de Acidez em SAPO's

Os sítios ácidos dos SAPO's são formados por vários grupos de hidroxilas, como P-OH, Al-OH, Si-OH e SiAl-OH, que são responsáveis também pelo rearranjo da estrutura dos hidrocarbonetos (HÖCHTL, JENTYS e VINEK, 2001).

Se levarmos em consideração que em um  $ALPO_4$  a substituição de  $P^{+5}$  por  $Si^{+4}$  cria uma carga negativa enquanto que  $Al^{+3}$  por  $Si^{+4}$  gera uma carga positiva na estrutura, a máxima carga pode ser estimada a partir da seguinte equação (BARTHOMEUF, 1993).

$$(Si_xAl_yP_z)O_2 \rightarrow \text{carga máxima } (z-y) \quad (3)$$

Devido à presença de ilhas ricas em silício o número de cargas a ser neutralizada é menor que o teor de silício (MARTENS *et al.*, 1990b; MARTENS *et al.*, 1989; DZWIGAJ *et al.*, 1990). Assim, três casos podem ser esperados, conforme apresentados na Tabela 5.



**TABELA 5**

Cálculo da carga estrutural sobre SAPO's para algumas composições idealizadas  
(FLANIGEM *et al.*, 1986)

x	y	z	Carga	Modelo	Informação
0,10	0,40	0,50	+0,10	MS1	Estrutura carregada positivamente, ligações Si-O-P desconhecidas, P extra-reticular.
0,15	0,50	0,35	-0,15	MS2	P por Si <sup>(*)</sup>
0,14	0,45	0,41	-0,04	MS2 e MS3	Si por P e Si por (Al+P), ilhas de Si <sup>(**)</sup>

(\*) Figura 12b

(\*\*) Figura 12d

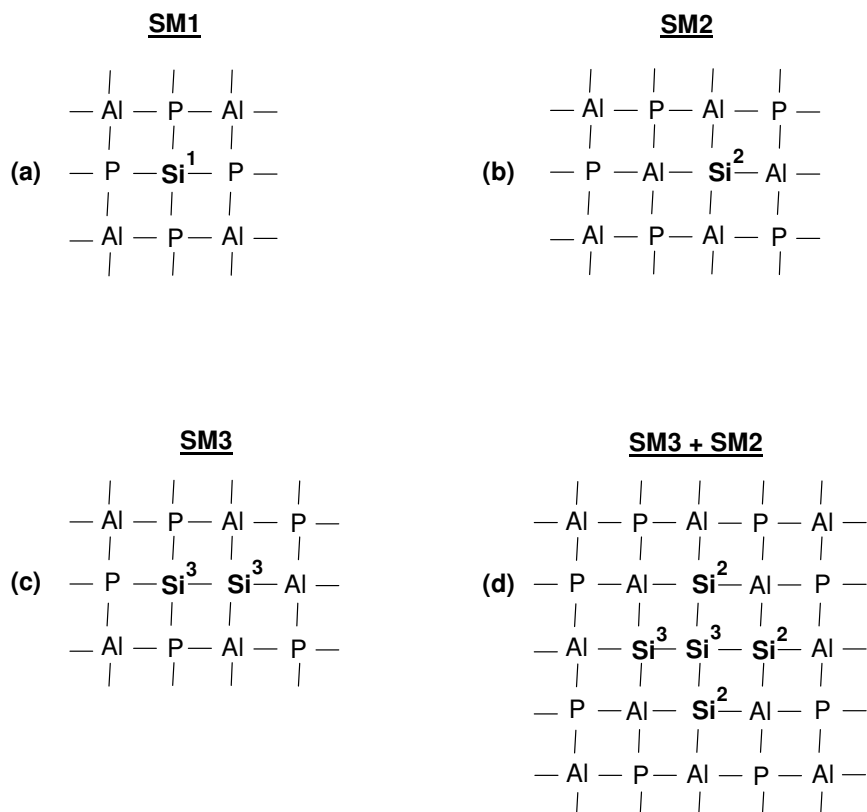
1. No caso do exemplo obtido através do Modelo 1, na Tabela acima, ocorre formação de carga estrutural positiva a qual não foi observada experimentalmente, produzindo uma grande quantidade de fósforo estrutural, conforme apresentado na Figura 12a.

2. O exemplo do Modelo 2 mostra um caso freqüente, em que a metade dos átomos hipotéticos do  $ALPO_4$  é o fósforo ou alumínio. Neste modelo o Si substitui somente P, deixando o Al na rede (Figura 12b), são chamados de “silícios isolados” onde todos os vizinhos da primeira esfera de coordenação são Al e os da segunda são P. Quando ocorre esse tipo de substituição, por MAS RMN<sup>29</sup>Si, apenas um pico pode ser observado, na região entre -89 a -92ppm sendo a posição ligeiramente dependente da estrutura (MARTENS *et al.*, 1988).

Uma vez existindo as ilhas ricas em silício, a hipótese de que a carga negativa é criada pelos tetraedros  $SiO_4$  não é mais válida. Na Figura 12c, pode se observar que o Si localizado no centro da ilha não possui nenhuma ligação Si-O-P, logo o tetraedro  $SiO_4$  não gera nenhuma carga negativa a ser neutralizada por um próton.

3. Quando os dois modelos, MS2 e MS3, participam da substituição, há uma elevação no número das ilhas de silício (Figura 12d) caracterizadas por MAS RMN<sup>29</sup>Si na região de -110 a -112ppm (ligações Si-O-Si). Além da presença de picos nessa região, outros correspondentes ao Si localizado nas bordas das ilhas,

com diferentes vizinhos Si ou Al, foram observados por MARTENS *et al.*, 1988, MARTENS *et al.*, 1989 e MAN *et al.*, 1991. Porém, esses átomos de Si localizados nas bordas das ilhas, geram cargas negativas a ser neutralizadas por prótons. O valor dessa carga dependerá do número de átomos de alumínio vizinhos.



**Figura 12:** Princípio da introdução de silício na estrutura de um  $ALPO_4$

- a. Si substitui Al: (Si (4P))
- b. Si substitui P: (Si (4Al))
- c. Si substitui um par Al-P: (Si (3Al, 1Si) e Si (3P, 1Si))
- d. Formação de ilhas de Si (Si(3Al, 1Si) e Si (4Si))

**Fonte:** DEUROANE (1987)

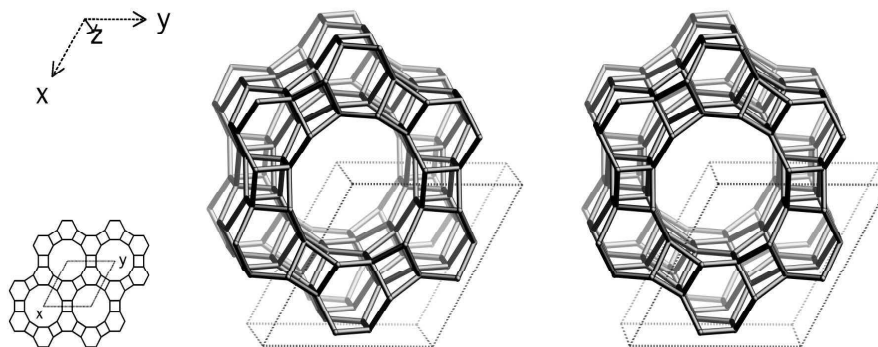
A função do Si nos silicoaluminofosfatos é o mesmo que o Al nos aluminosilicatos, com respeito a sua influência na acidez do sistema, isto devido à diferença de carga que provoca a sua incorporação na rede. Alguns pesquisadores (MAN *et al.*, 1991) observaram que existe variação na força ácida com os diferentes ambientes de Si. Nos silicoaluminofosfatos a influência da primeira esfera de coordenação é fundamental na força ácida e aumenta na seguinte ordem:



### 3.6.2.2. SAPO-5

O SAPO-5 é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos ALPO's. Foi obtido pela primeira vez por WILSON, LOK e FLANIGEN (1982). É sintetizado por aquecimento gradual da mistura reacional e utiliza como direcionador a dipropilamina, obtendo-se um material de alta cristalinidade em poucas horas. Têm sido usados com sucesso fontes de silício tais como, sílica sol e sílica fumê. Silicatos alcalinos devem ser evitados uma vez que prejudicam a incorporação de silício. A fonte de fósforo mais utilizada é o ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Com relação à fonte de alumínio é mais usado o isopropóxido de alumínio e a Pseudo-Boehmita  $\text{Al}_2\text{O}_3$  74,6%.

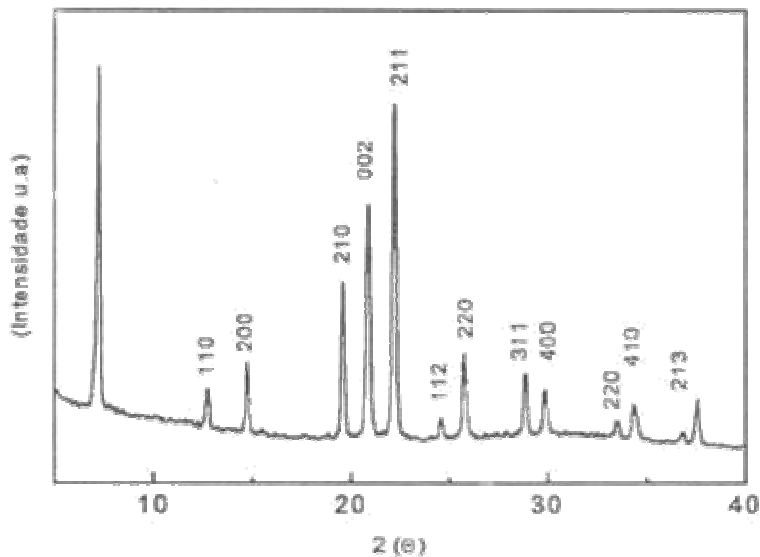
A estrutura cristalina do silicoaluminofosfato (SAPO-5) com estrutura AFI (Figura 13) apresenta simetria hexagonal com parâmetros de cela unitária  $a = 13,73\text{\AA}$  e  $c = 8,4\text{\AA}$ , sendo que a sua cela unitária possui 24 tetraedros.



**Figura 13:** Estrutura do SAPO-5 vista ao longo do eixo [010]

**Fonte:** IZA-SC ([http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas\\_pdf/AFI.pdf](http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/AFI.pdf))

O difratograma de raios-X característico da estrutura AFI é apresentado na Figura 14, indicando os índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.



**Figura 14:** Difratoograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5

Fonte: IZA-SC (<http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/PDFfiles.htm>)

#### 3.6.2.2.1. Parâmetros que afetam a síntese dos SAPO's

Do mesmo modo que as zeólitas, a síntese de aluminofosfatos com alto grau de pureza e cristalinidade encontra-se grandemente influenciada pelos diferentes parâmetros de síntese: agitação, composição da mistura reacional, envelhecimento da mistura reacional, natureza dos reagentes, pH, temperatura de cristalização e tempo de cristalização (MARTENS *et al.*, 1989).

A natureza do silicoaluminofosfato formado pode estar condicionada ao comprimento da cadeia da molécula de surfactante. VARTULI *et al.*, (1995) percebeu que os surfactantes com cadeias longas e temperaturas baixas favorecem a agregação das moléculas de surfactantes, levando a formação de produtos mesoporosos. Contrariamente, surfactantes com cadeias curtas e altas temperaturas de síntese favorecem a formação de zeólitas e/ou materiais microporosos cristalinos.

### 3.6.2.2.2. Síntese do SAPO-5 em meio bifásico em presença de surfactantes

Tentativas diversas foram realizadas para encontrar um sistema de síntese e condições de cristalização que propiciassem a incorporação do silício, principalmente nos sítios ocupados pelo fósforo (modelo MS2), a fim de se obter materiais ativos em reações catalíticas que necessitem de sítios ácidos.

Uma nova rota de síntese foi criada pela Móbil Oil em 1984 gerando resultados satisfatórios, sendo denominada síntese em sistema bifásico e baseia-se na cristalização de materiais do tipo SAPO a partir de uma mistura reacional contendo duas fases imiscíveis, uma aquosa e outra orgânica.

A importância desse processo de cristalização baseia-se na incorporação dosada de silício, presente na fase orgânica em direção à aquosa. Assim, mantêm-se uma concentração baixa de silício em todo o processo de cristalização diminuindo a formação de ligações Si-O-Si, conhecidas como ilhas de silício (WILSON, LOK e FLANIGEN, 1982). Isto ocorre devido à incorporação de silício via modelo MS2 que provavelmente aconteça através de espécies monoméricas de silicato. Desta forma, o grau de polimerização da sílica no gel de síntese será o fator determinante no tipo de substituição (contornos ou ilhas).

URBINA *et al.*, (1999) sintetizaram amostras de SAPO-5 com altos teores de Si utilizando dois métodos de cristalização, o aquoso e o bifásico, visando à obtenção de um material com diferentes ambientes de silício e, conseqüentemente, um material com uma maior distribuição de acidez. Tais métodos de preparação levaram à formação de diferentes ambientes químicos para o Si na rede do SAPO-5. O material obtido por meio aquoso apresentou maior cristalinidade do que o sintetizado em meio bifásico, entretanto, a presença de surfactante no meio bifásico, promoveu a formação de agregados cristalinos, além disso, o silício presente na mistura reacional incorporou-se de forma mais eficaz, isso foi relacionado à presença do hexanol e do surfactante na mistura reacional. Outro fator importante que foi observado foi o aumento do rendimento dos cristais no meio bifásico e um aumento de acidez quando a síntese se deu pelo método bifásico. Salientou-se que o meio bifásico de síntese, na presença de surfactantes,

promoveu a formação de sítios ácidos de Brønsted e com o aumento do teor de silício no sólido observou-se o aparecimento de grande quantidade de grupos silanóis.

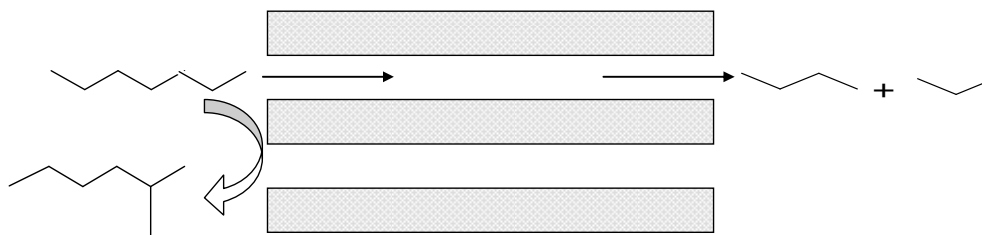
### 3.7. Seletividade

A maioria dos centros ativos de uma zeólita está no interior da estrutura porosa por onde ocorre à difusão dos reagentes e a possibilidade de formar produtos está limitada principalmente pelas dimensões das distintas configurações moleculares. Somente moléculas com dimensão inferior a um determinado tamanho crítico podem entrar nos poros e ter acesso aos centros ativos. Este tipo de restrição se denomina seletividade de forma, propriedade característica das zeólitas e que muitos autores consideram como fator principal da atividade e seletividade das zeólitas (CSICSERY, 1985).

São conhecidos três tipos de seletividade geométrica: seletividade a reagentes, a produtos e a estados de transição (BELLUSI, 1991).

#### 1) Seletividade a reagentes

Ocorre quando certas moléculas dos reagentes diminuem ou restringem o acesso do espaço intracristalino da zeólita, por apresentar um tamanho superior ao poro, ou por uma orientação desfavorável ocasionada por motivos eletrostáticos (Figura 15).

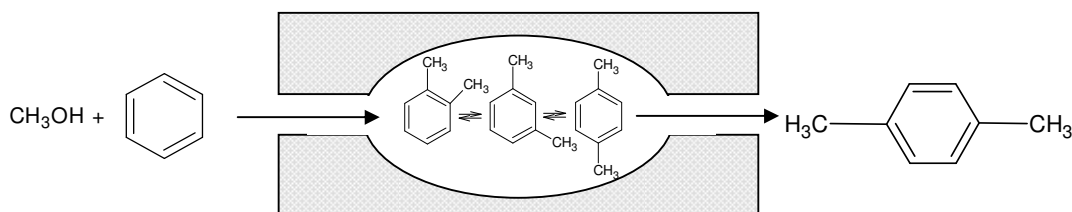


**Figura 15:** Seletividade a reagentes

**Fonte:** BELLUSI (1991)

## 2) Seletividade a produtos

Acontece quando algum dos produtos formados dentro dos poros é demasiadamente volumoso para difundir-se para o exterior. Portanto, experimentam maiores tempos de contacto e podem ser convertidos em produtos menos volumosos mediante craqueamento e formar moléculas maiores que não podem ser desorvidas (Figura 16).

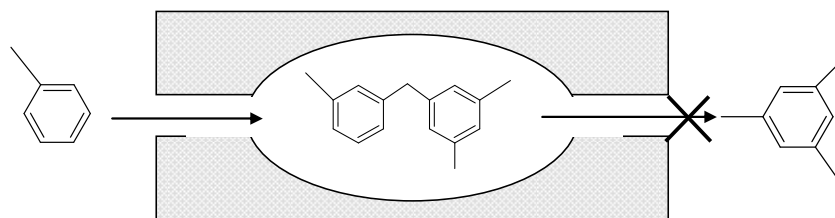


**Figura 16:** Seletividade a produtos

Fonte: BELLUSI (1991)

## 3) Seletividade a estados de transição

Ocorre quando certas reações estão impedidas porque o correspondente estado de transição requeria mais espaço disponível nas cavidades da zeólita. Também se tem observado que quando certa molécula tem uma dimensão tal que se ajusta perfeitamente na cavidade, se produz uma interação tão forte entre a rede cristalina e a molécula, que esta fica retida na cavidade. Nestas condições sua mobilidade é muito baixa e, portanto, o tempo de residência efetivo será muito elevado, pois, moléculas retidas sofrerão um grande número de reações consecutivas. Este fenômeno é conhecido como efeito de cavidade (Figura 17).



**Figura 17:** Seletividade a estados de transição

Fonte: BELLUSI (1991)

### 3.8. Fase ativa dos catalisadores

Segundo reportado na literatura um grande número de compostos pode ser introduzido em suportes para funcionar como fase metálica ou ativa nos catalisadores: (i) metais nobres (Pd, Pt...), (ii) metais de transição (Ni, Co...), (iii) óxidos metálicos (ZnO, CuO, NiO, MoO<sub>3</sub>...), sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS) e complexos metálicos (NAGY *et al.*, 1998).

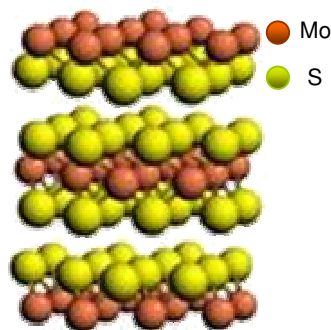
A fase ativa proporciona uma atividade para hidrogenação-desidrogenação da molécula e saturação de precursores de coque, proporcionando uma maior estabilidade do catalisador.

Os catalisadores de HCC são tipicamente compostos por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente com Co ou Ni suportados em um sólido ácido. O componente ativo desses catalisadores é geralmente o molibdênio na sua forma óxida. Um segundo metal, cobalto ou níquel (também na forma de óxido) atua como promotor e permite incrementar a atividade do catalisador. Os óxidos são convertidos a sulfetos, mediante uma pré-sulfetação, a parte ou dentro do reator. As quantidades típicas de óxidos presentes no catalisador para essa reação variam na ordem de 10-20%p/p de Mo e 2-6%p/p de Ni.

O uso de sulfetos mistos de Ni e Mo pode ocasionar um notável aumento na atividade do catalisador. Vários trabalhos (TOPSOE e TOPSOE, 1983; LEGLISE *et al.*, 1991; SANTOS, 1999; EL AZARIFI *et al.*, 2005; LAURITSEN *et al.*, 2007) reportam o efeito da sinergia existente entre os sulfetos de Mo e Ni (Co) em relação ao uso dos sulfetos separados.

Com relação à estrutura hexagonal do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>), este se apresenta em forma de lamelas. As lamelas simples de Mo<sup>+4</sup> se intercalam entre as lamelas de íons de S<sup>-2</sup> (LAURITSEN *et al.*, 2007). Cada átomo de Mo se coordena com 6 átomos de S e cada átomo de S com 3 átomos de Mo (Figura 18). Apesar de inúmeras publicações anuais sobre a estrutura final do catalisador, não se desvendou claramente o mecanismo da atuação do MoS<sub>2</sub> e dopantes nos processos catalíticos.



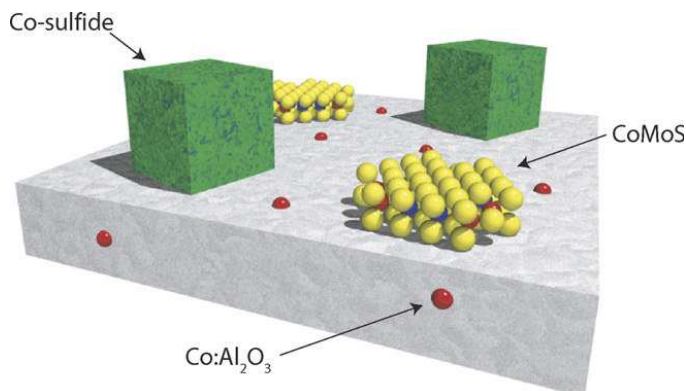


**Figura 18:** Modelo de um volume hipotético das lamelas MoS<sub>2</sub>

**Fonte:** LAURITSEN *et al.*, (2007)

É bem conhecido que os promotores Co ou Ni adicionados às lamelas do MoS<sub>2</sub> aumentam a reatividade dos catalisadores, e somente uma pequena fração de Co ou de Ni em relação ao Mo é necessário para promover esse aumento (TOPSØE, CLAUSEN e MASSOTH, 1996).

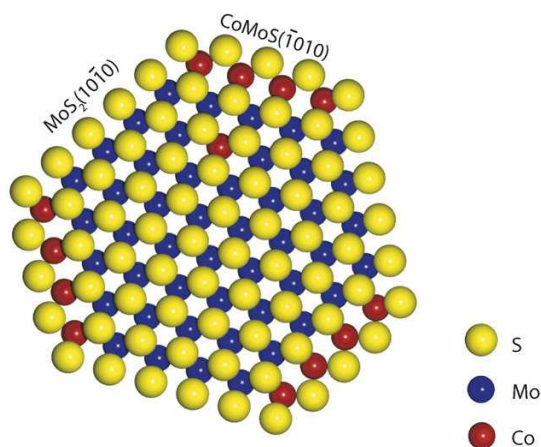
Muitos estudos foram realizados para correlacionar a estrutura das fases promovidas ativas nos catalisadores à reatividade (TOPSØE, CLAUSEN e MASSOTH, 1996; DE JONG *et al.*, 1997) e o consenso geral foi alcançado na literatura no modelo conhecido como “Co-Mo-S”. Esse modelo é gerado quando o dopante (promotor) se coordena às laterais das lamelas de MoS<sub>2</sub> (LOUWERS e PRINS, 1992). O Co pode se apresentar em três diferentes fases no catalisador (Figura 19). A fase Co-Mo-S é a mais interessante cataliticamente devido à sinergia que estes exercem, conforme já comentado anteriormente.



**Figura 19:** Ilustração das fases de um catalisador CoMo sulfetado

**Fonte:** LAURITSEN *et al.*, (2007)

Como a fase Co-Mo-S é gerada somente nas laterais dos cristais (Figura 20), é de difícil caracterização provocando ainda várias divergências entre os pesquisadores (SHIDO e PRINS, 1998; WYPYCH, 2002; OKAMOTO e KUBOTA, 2003, LAURITSEN *et al.*, 2007), uma vez que as ferramentas de análise fornecem somente a evidência indireta da posição do Co nas estruturas Co-Mo-S.



**Figura 20:** Possibilidades do posicionamento do promotor Co na estrutura do MoS<sub>2</sub>

**Fonte:** LAURITSEN *et al.*, (2007)

Quanto à fase Ni-Mo-S, são poucos os estudos realizados para um melhor entendimento dos sistemas promovidos por Ni. Porém, acredita-se que a fase Ni-Mo-S exista com uma estrutura similar ao Co-Mo-S, mas nenhuma informação experimental direta está disponível quanto à posição dos promotores de Ni na fase Ni-Mo-S (NIEMANN, CLAUSEN e TOPSØE, 1990; LOUWERS e PRINS, 1992).

Existem várias metodologias de síntese desses catalisadores, porém a mais difundida envolve a impregnação de um suporte inerte com uma mistura de heptamolibdato de amônio e nitrato de níquel, seguido de processos de calcinação e sulfetação.

### 3.9. Preparação e Ativação de catalisadores

Diversos procedimentos têm sido realizados para incorporar esses compostos de metais, um deles é a impregnação (CORDERO, 1995), que consiste em colocar compostos metálicos em contato com um suporte. A impregnação pode ser realizada de duas maneiras:

- Impregnação ao ponto úmido – o suporte é imerso numa solução e a quantidade desta é superior à quantidade de adsorção do suporte.
- Impregnação com excesso de solução – neste caso, o suporte adsorve toda a solução.

Em seguida o catalisador é seco, esta operação possibilita a cristalização do precursor dentro dos poros do suporte por simples evaporação em estufa a temperaturas entre 100-150°C por algumas horas. Após a secagem os catalisadores são calcinados a temperaturas entre 400-450°C.

Em vários casos foi observado que tratamento de espécies impregnadas produz a inclusão de precursores no interior da estrutura da zeólita acompanhada por uma destruição parcial do retículo. Em todos os casos, é necessário analisar detalhadamente as interações dos precursores metálicos com a estrutura do suporte qualquer que seja o procedimento de preparação utilizado.

OKAMOTO *et al.*, (1998a, b, c e d) reuniram em quatro trabalhos um exame detalhado sobre os melhores métodos para preparação do catalisador 13wt% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos estados sulfetados e óxidos. Em todos os trabalhos usou-se uma solução de heptamolibdato de amônio como precursora. Nos dois primeiros trabalhos foram investigados os melhores parâmetros de preparação do catalisador. Nos últimos, os efeitos dos processos de secagem, as propriedades físico-químicas e catalíticas do catalisador, a quantidade, pH da solução de impregnação, a temperatura e atmosfera de calcinação. Os catalisadores foram avaliados no HDS do dibenzotiofeno (5% (DBT)/decalina) a 400 °C e 50bar de pressão de H<sub>2</sub>. Após caracterizações e reações catalíticas, os autores consideraram que: a área de superfície do suporte apresentou-se como o parâmetro predominante para a dispersão de espécies de óxidos e sulfetos de Mo.

Quando a quantidade da solução de impregnação foi grande, houve uma distribuição homogênea e alta dispersão de espécies de óxidos de Mo óxido. Essa dispersão ocorreu quando a quantidade de solução de impregnação foi 3 a 4 vezes maior que o volume poroso da  $Al_2O_3$ . Uma rápida secagem, a uma pressão reduzida, induziu a uma forte segregação de óxidos de Mo na superfície exterior dos pellets, formando uma distribuição do tipo concha de Mo. Uma secagem lenta (condições estáticas, sem fluxo de ar) foi favorável para uma distribuição moderada do tipo concha de Mo. Quando o precursor do catalisador foi seco sob condições estáticas, o aumento do pH (2-8) da solução de impregnação reduziu ligeiramente a dispersão de espécies de óxido de Mo. Os efeitos da temperatura de calcinação e atmosfera foram relativamente pequenos na dispersão de espécies de Mo. A hidrodesulfurização e hidrogenação sob catalisadores sulfetados foram muito afetadas pela dispersão e distribuição de Mo nos catalisadores. A espécie de óxido de Mo incluindo o  $MoO_3$  foi fortemente influenciada pelas preparações.

USUI *et al.*, (2004) examinaram os efeitos da temperatura de reação no hidrocrackeamento catalítico de amostras de asfaltenos usando um catalisador  $PdNiNH_4-Y$ , preparado por impregnação sequencial. A reatividade das amostras asfálticas para reação de hidrocrackeamento catalítico foi fortemente dependente das propriedades do catalisador. Quando houve aumento na temperatura de reação ou usou-se uma combinação de pré-tratamentos, os autores perceberam que poderiam ser convertidos 60% de asfálticos em frações mais leves. Dentre outras investigações, chamou-se atenção à desativação do catalisador ácido pela alta quantidade de nitrogênio básico, como a piridina, presente nas cargas.

### 3.10. Avaliação de catalisadores por Reações Modelo

A conversão do cumeno tem sido bastante utilizada para avaliação de catalisadores bifuncionais. Esta molécula tem a vantagem de que a função ácida pode ser avaliada através da formação de produtos de desalquilação (benzeno e  $C_3$ ) e a função hidrogenante através da formação de produtos de saturados. Reações

secundárias como isomerização, craqueamento da cadeia lateral e desidrogenação podem estar presentes, complicando a análise dos resultados. Em presença de pressões moderadas de hidrogênio, a reação de desidrogenação para formação de  $\alpha$ -metil-estireno é inibida. Normalmente, a formação de produtos de desproporcionamento é também pequena para as condições e catalisadores utilizados em processos de hidrocraqueamento.

Reações modelos são empregadas na caracterização de catalisadores, principalmente nas seguintes situações (CARDOSO, JORDÃO e MACHADO, 2001):

a) Substrato complexo: quando o substrato reacional é constituído por diferentes compostos (por exemplo, correntes de petróleo), que podem interagir simultaneamente com o catalisador, o uso de reações-modelo permite avaliar a reatividade para cada classe de composto.

b) Esquema reacional complexo: quando a transformação de um composto envolve reações em série e/ou paralelo. Muitas vezes o uso de reações modelo para cada etapa permite avaliar a reatividade para cada classe de composto.

c) Diferentes sítios catalíticos presentes no catalisador: catalisadores que apresentam simultaneamente sítios ácidos e de hidrogenação. O uso de reações modelo pode ser conveniente quando se deseja determinar a contribuição de cada função no catalisador.

d) Seleção (*screening*) de catalisadores: testes com reações modelo podem ser desenvolvidos de modo a permitir, de forma rápida e barata, uma seleção preliminar de catalisadores, o que pode ser muito útil na etapa de desenvolvimento.

Além disso, o emprego de reações modelo como ferramenta de caracterização permite o teste em condições experimentais (pressão, temperatura, atmosfera, concentração de reagentes) iguais ou próximas às condições reais do uso de catalisador, o que nem sempre é possível com as técnicas físico-químicas de caracterização. Por exemplo, a acidez de um sólido pode ser significativamente alterada por impurezas presentes na corrente reacional ou por mecanismos de transferência de hidrogênio, que podem ocorrer durante o teste catalítico. Os recentes desenvolvimentos na área de caracterização "*in-situ*" tendem a proporcionar uma melhor compreensão do catalisador nas reais condições de uso. O

emprego de um teste catalítico também tem a vantagem de “dosar” os sítios que realmente contam para a reação, ou seja, aqueles que apresentam a geometria, força, localização ou acessibilidade adequada para que a reação ocorra, o que, muitas vezes, podem representar apenas uma pequena fração dos sítios totais.

Por outro lado, a reação química apresenta a desvantagem de que, na maioria dos casos, não é possível uma quantificação do número de sítios catalíticos ou de alguma outra propriedade do catalisador, como ocorre com os métodos convencionais de caracterização. A interpretação, via de regra, é comparativa para uma série de catalisadores e auxiliada por resultados obtidos com outras técnicas de caracterização (CARDOSO, JORDÃO e MACHADO, 2001).

### 3.11. Catalisadores de $\text{MoO}_3$ e/ou $\text{NiO}$ usados no HCC

SILVA *et al.*, (1997), avaliaram catalisadores de Mo suportados em nióbia-alumina em reações como o HCC do cumeno e compararam com catalisadores suportados em nióbia e aluminas puras, os catalisadores foram previamente sulfetados, *in situ*, com uma carga contendo 1,66%p/p de  $\text{CS}_2$  em hexano, a uma vazão de 10,8mL/min, a 400°C e 28bar de pressão total, sob uma vazão de hidrogênio de 300mL/min, por 1,5h. A carga continha 20%p/p de cumeno e 1,2%p/p  $\text{CS}_2$  em hexano e o teste realizado a 350°C, 28bar de pressão, mantendo-se a mesma vazão de  $\text{H}_2$ . A atividade dos catalisadores suportados nas nióbia-aluminas foi bem mais baixa que a do catalisador suportado em alumina e aumentou ligeiramente com o aumento do teor de nióbia.

ZOTIN *et al.*, (1997) prepararam catalisadores usando suportes que continham de 0 a 100% p/p de óxido de nióbio, com 13,3%  $\text{MoO}_3$  e 3,2%  $\text{NiO}$ . Os catalisadores foram avaliados no hidrocrackeamento do cumeno a 400°C e 27bar. Os produtos do HCC do cumeno foram essencialmente hidrocarbonetos leves ( $\text{C}_1$  a  $\text{C}_3$ ), benzeno, isopropilciclohexano e isobutilciclopentano, e foram associados, respectivamente, às funções de HCC, HID e ISOM. A atividade ácida dos catalisadores para o HCC do cumeno foi atribuída à formação de sítios ácidos de

Brønsted associados a uma fase sulfeto de nióbio superficial formada durante a etapa de sulfetação dos catalisadores.

CORMA *et al.*, (1995) compararam a atividade catalítica do NiMo/MCM-41 e da NiMo/USY na conversão do gasóleo de vácuo não tratado (alimentação A) e do gasóleo de vácuo hidrotratado (alimentação B). Os resultados obtidos por eles mostraram que o catalisador mais ácido baseado em USY foi menos ativo para o HCC (450°C e 30bar) da alimentação A do que o catalisador baseado em MCM-41. Estes resultados sugeriram que a acessibilidade das moléculas grandes da alimentação A aos sítios ácidos de Brønsted do suporte tiveram papel importante na conversão de hidrocraqueamento observada. Assim, a fração dos sítios ativos acessíveis às moléculas da alimentação foi maior no aluminossilicato mesoporoso NiMo/MCM-41 do que no sistema microporoso da zeólita NiMo/USY. Por outro lado, o catalisador NiMo/MCM-41 apresentou uma atividade catalítica menor do que a NiMo/USY para o hidrocraqueamento da alimentação B, que ainda continha uma quantidade significativa de compostos com PEF maior do que 360°C. Segundo os autores, a maior conversão de hidrocraqueamento obtida para a alimentação hidrotratada, ao contrário do que foi observado para o gasóleo não tratado, com a zeólita NiMo/USY foi atribuída, por um lado, ao baixo índice de nitrogênio orgânico na alimentação hidrotratada que diminui o envenenamento dos sítios mais ácidos de Brønsted da zeólita e, por outro lado, ao elevado índice de moléculas parcialmente craqueadas formadas após o hidrotratamento.

Foi demonstrado na patente WO 93/01884 (APELIAN *et al.*, 1993), que um catalisador de NiW/MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi capaz de hidrocraquear uma carga de destilado neutro pesado contendo altos teores de enxofre (0,72% p/p) e de nitrogênio (1500ppm, sendo 466ppm de nitrogênio básico). Testes com carga e condições similares às descritas acima também foram feitos com catalisadores de NiW/USY, alumina, alumina fluorada e MCM-41. E constatou-se que o catalisador à base de MCM-41 alcançou o mesmo nível de HCC (cerca de 20% p/p convertidos em produtos com ponto de ebulição abaixo de 343°C) em temperatura mais baixa que os demais. Viu-se ainda que o NiW/MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi capaz de remover simultaneamente compostos de enxofre e de nitrogênio de um óleo de xisto contendo 2,2% p/p de N (teor que foi reduzido a cerca de 2ppm), 0,69% p/p de S

(foi reduzido a cerca de 0,5% p/p), além de eliminar metais como Fe, Ni e As e também hidrogenar olefinas.

EGIA *et al.*, (1998) avaliaram sulfetos de Ni, Mo e NiMo suportados na zeólita USY no hidrocraqueamento do n-decano, a pressão moderada (30bar) e T=275, 325 e 375°C. Todos os catalisadores NiMo suportados na zeólita USY apresentaram conversão mais alta ao craqueamento que a zeólita USY pura e foi observado efeito sinérgico entre Ni e Mo. Foi observado ainda que todos os catalisadores sofreram desativação durante a primeira hora de fluxo e em seguida alcançaram valores de conversão quase constantes. Uma correlação razoável foi encontrada entre a conversão em estado estacionário do n-decano à 325°C, acidez das amostras e grau de sulfetação dos metais, sugerindo que somente as fases metálicas sulfetadas foram ativas e as fases não sulfetadas interagiu fortemente com o suporte, mostrando-se não ativas para a reação de hidrocraqueamento do n-decano.

OHSIO *et al.*, (2004) avaliaram o desempenho do catalisador NiMo baseado em zeólita USY desenvolvido para o hidrocraqueamento de resíduo do Japan Petroleum Cooperation Center Petroleum (JCCP). A pressão parcial de hidrogênio foi de 96,6bar, LHSV foi de 0,2h<sup>-1</sup> e temperatura de 400°C. Ao final dos experimentos os autores concluíram que um novo catalisador baseado em zeólita foi desenvolvido para o hidrocraqueamento de óleo pesado. As tentativas de produção em escala industrial foram prosperamente completadas. Seu alto desempenho e estabilidade foram confirmados por mais de 2600h no teste de vida em planta piloto.

ALI, TATSUMI e MASUDA (2002), prepararam catalisadores de hidrocraqueamento (HCC) usando sílica-alumina (ASA) como suporte em combinação com zeólitas USY e Beta, que foram impregnados com Ni-W ou Ni-Mo, usando a técnica de co-impregnação. As quantidades de óxidos foram as seguintes: NiO 4wt.% e WO<sub>3</sub> 15wt.% ou MoO<sub>3</sub> 15wt.%. Os testes de HCC seguiram a P=96,5bar, H<sub>2</sub>/carga=5900scfb, T=380, 395 e 410°C, LHSV=1,0h<sup>-1</sup> e vazão de carga=10mL/h. Os catalisadores foram sulfetados usando uma mistura de H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub> a 400°C por 2h. Ao final dos experimentos os autores afirmaram que os catalisadores carregados com NiW apresentaram melhor performance no HCC quando comparado com os carregados com NiMo e ainda produziram nafta mais



leve. Após a avaliação dos catalisadores, os autores admitiram que os catalisadores de zeólita  $\beta$  em combinação com ASA usada nesse estudo, apresentaram grande potencial como suportes para serem usados como catalisadores de HCC de óleos pesados.

### 3.12. Catalisadores envenenados por compostos nitrogenados

As reações de hidrotratamento e hidrocraqueamento, como muitos outros processos catalíticos de leito fixo, encontram problemas com relação à diminuição da atividade catalítica ao longo do tempo de corrida. Os compostos orgânicos nitrogenados presentes nas cargas atuam como venenos, bem como, precursores de coque nos catalisadores de hidroprocessamento, resultado na diminuição na atividade do catalisador. Vários trabalhos vêm sendo realizados a fim de minimizar o impacto desses compostos presentes nas cargas de petróleo.

BARBOSA *et al.*, (2004) prepararam amostras de MCM-41 de diferentes razões sílica-alumina (SAR): 40, 30, 20 e infinita (sem Al; designada inf) e impregnaram com Ni e Mo. Usou-se um catalisador comercial como padrão de comparação. Os catalisadores foram submetidos a testes de hidrocraqueamento de cumeno em micro-reator tubular na ausência e na presença de um composto nitrogenado básico (quinolina). Os resultados obtidos demonstraram que catalisadores de hidrocraqueamento à base de peneiras moleculares do tipo MCM-41 efetivamente apresentaram um certo grau de resistência ao envenenamento por compostos orgânicos nitrogenados básicos, o que tornou estes materiais potencialmente interessantes para o desenvolvimento de catalisadores melhores adaptados ao processamento de petróleos nacionais.

KWAK *et al.*, (2001) observaram o efeito da quinolina e do carbazol na performance de catalisadores sulfetados  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na reação de HDS de compostos de DBT. O catalisador continha 4% de CoO e 17% de  $\text{MoO}_3$ , com área BET =  $350\text{m}^2/\text{g}$  e volume de poro  $0,72\text{cm}^3/\text{g}$ . Ao final dos experimentos observou-se, no geral, que o HDS dos compostos de DBT foram marcadamente suprimidos pela presença dos compostos básicos de nitrogênio, mesmo a baixas

concentrações. Os compostos nitrogenados envenenaram os sítios ácidos dos catalisadores, e a quinolina apresentou-se como veneno mais forte que o carbazol.

SAU *et al.*, (2005) analisaram o efeito dos compostos nitrogenados presente nas cargas com relação à atividade dos catalisadores no hidrotreamento do gás-óleo e no hidrocrackeamento do gás-óleo de vácuo (VGO), utilizando um catalisador comercial baseado em zeólita. As condições operacionais, no caso específico do HCC, foram: 162bar, LHSV=  $1.0\text{h}^{-1}$  e  $\text{H}_2/\text{HC} = 1200\text{Nm}^3/\text{m}^3$ . A temperatura de reação variou de 370 a 405°C. Para o HCC do VGO dois reatores em série foram usados, o primeiro hidrotreamava e o segundo hidrocrackeava o VGO com diferentes níveis de nitrogenados. Numa segunda etapa a carga hidrotreamada foi dopada com piridina (com teores de 100, 400 e 600ppm) para avaliar o impacto dos compostos nitrogenados. No geral, os autores perceberam que os efeitos de inibição na conversão ao HCC a diferentes temperaturas foram altamente não-lineares e a inclinação tornou-se menos íngreme quando o nível de nitrogênio aumentou. Em temperaturas mais elevadas de reação, a conversão com nitrogênio na carga foi menor, pois a taxa de dessorção desses compostos foi maior a altas temperaturas. Através de uma comparação entre o efeito dos nitrogenados na carga hidrotreamada VGO e dopada com piridina foi observado que a conversão (370°C) com compostos de piridina foi mais elevada, comparada à conversão do VGO com teores de nitrogenados variados (5-600ppm), indicando a presença de compostos orgânicos nitrogenados de maior basicidade no VGO.

TURAGA e SONG (2003), com o objetivo de examinar a atividade do HDS de catalisadores durante e após a exposição a nitrogênio básico (quinolina) e não-básico (carbazol), prepararam o catalisador MCM-41 suportado com 27,0%  $\text{MoO}_3$  e 5,8%  $\text{CoO}$ . Este foi comparado com um catalisador  $\text{Co-Mo}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  comercial. O índice do nitrogênio foi constante em 500ppm. O desempenho do catalisador sulfetado  $\text{Co-Mo}/\text{MCM-41}$  quando submetido ao nitrogênio foi particularmente fraco, enquanto o catalisador comercial não demonstrou nenhuma sensibilidade à presença do nitrogênio não-básico (carbazol). A atividade do catalisador MCM-41 foi fortemente afetada quando o carbazol foi introduzido na alimentação. A introdução da quinolina na alimentação reduziu a conversão do 4,6-DMDBT em 64% aproximadamente, enquanto o carbazol reduziu 57%. No catalisador comercial, o nitrogênio básico foi adsorvido fortemente nos sítios ativos do

catalisador responsáveis pela hidrogenação e inibiu severamente sua atividade. Além de ser adsorvido fortemente nos sítios de hidrogenação do MoS<sub>2</sub>, os compostos do nitrogênio afetaram também a acidez do catalisador. Uma conversão mais elevada do carbazol foi observada com o catalisador Co-Mo/MCM-41, provavelmente devido a sua atividade elevada de hidrogenação e/ou a atividade da hidrogenólise comparadas ao catalisador Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.13. Técnicas de Caracterizações**

#### **3.13.1. Área Específica, Volume e Diâmetro de Poros (BET e t-plot)**

##### **3.13.1.1 Área Específica (BET)**

A avaliação das características texturais de um catalisador ou suporte consiste na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. A caracterização visa avaliar o quanto a área específica e o volume de microporos foram alterados após a introdução dos óxidos metálicos. O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, uma vez que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é um dos modos mais antigos de caracterização e consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte (geralmente o N<sub>2</sub>). Desse modo, obtém-se, através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores (BORGES e JORDÃO, 2005).

A isoterma de BET utiliza a seguinte equação para representar os dados experimentais:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (4)$$

Onde:

$V$  = volume do gás adsorvido à pressão  $P$

$V_m$  = volume de gás adsorvido na monocamada (expresso nas mesmas unidades de  $V$ )

$P_0$  = pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura a que é efetuado o ensaio.

$C$  = constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

### 3.13.1.2. Método $t$ -plot (volume e diâmetro de poro)

O método  $t$ -plot, desenvolvido por LIPPENS e DE BOER (1965), é baseado na observação que, para uma variedade de sólidos macroporosos, o volume adsorvido ( $V_{ads}$ ) por unidade de superfície (ex. espessura,  $t$ , da camada adsorvida) contra a pressão resulta numa curva simples, independente do sólido (GREGG e SING, 1982). Então, se plotarmos,  $V_{ads}$  do sólido macroporoso contra  $t$  (chamado de  $t$ -plot) teremos uma linha reta passando sobre a origem dos eixos (Figura 21). Sua inclinação  $m$  é diretamente proporcional à área de superfície  $A_s$  do sólido:

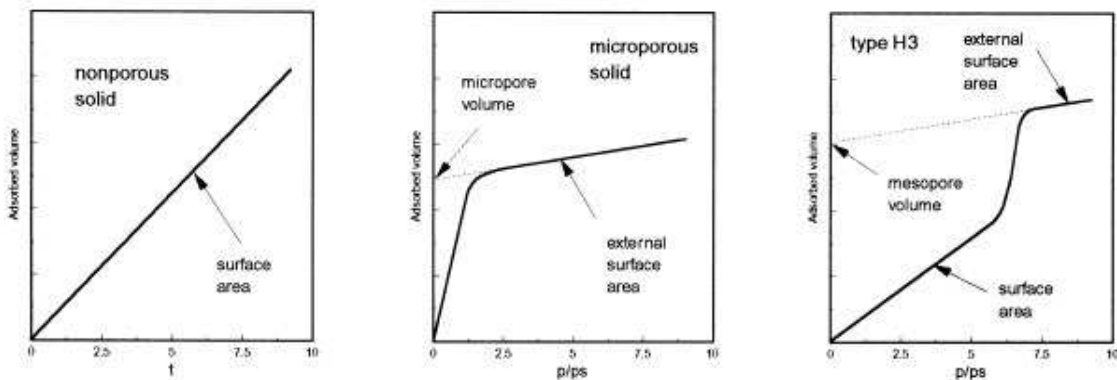
$$A_s = \left( \frac{m}{22414} \right) t_m N_a \sigma \quad (5)$$

Onde:

$N_a$  = Número de Avogadro.

$\sigma$  = Área recoberta por uma molécula de  $N_2$  – O valor de  $\sigma$  geralmente aceite é de  $0,162\text{nm}^2$ .

Se há microporos (MIKHAIL, BRUNAUER, e BODOR, 1968; GREGG e SING, 1982) eles são preenchidos progressivamente, assim, a superfície de adsorção diminui, diminuindo então a inclinação da curva  $t$ , até o completo preenchimento dos microporos, uma linha reta com uma inclinação correspondente à superfície externa do microporo é esperada (Figura 21). Se extrapolarmos para  $t=0$ , haverá uma interceptação positiva correspondente ao volume adsorvido necessário para o preenchimento dos microporos. A área superficial total não pode ser medida na presença de ultramicroporos (como no caso das zeólitas): de fato, a forte interação entre o adsorbato e a parede do poro e a baixa relação (tamanho de poro/ tamanho da molécula de adsorbato) faz a adsorção muito diferente daquela observada em superfícies abertas (uma linha reta não é obtida nestes sólidos).



**Figura 21:** Formas do t-plot nas isotermas de adsorção encontradas geralmente pela adsorção de  $N_2$   
**Fonte:** LEFANTI *et al.*, (1998)

Se o sólido contém mesoporos (GREGG e SING, 1982) um desvio ascendente nas linearidades correspondente a condensação capilar é observado. Após completo preenchimento dos mesoporos uma nova linha reta com uma inclinação, correspondente à baixa área superficial externa, é obtida. A interceptação desta linha com a ordenada dá o volume de mesoporos, se houver presença de microporos, infelizmente, na maioria dos casos, a parte reta é demasiadamente curta para permitir o cálculo deste.

Assim, o método mostra o cálculo de volume de microporo e/ou de mesoporo, ou mais especificamente, o volume  $V_f$  de nitrogênio gasoso necessário preencher os poros. De acordo com a regra de Gurvitch, a densidade do adsorbato é geralmente

próxima da densidade líquida  $\rho l$  na temperatura medida (GREGG e SING, 1982) mesmo para microporos sólidos, de modo que o volume do poro é dado por:

$$V_p = \frac{\left(\frac{V_f}{22414}\right)M}{\rho l} \quad (6)$$

Hoje em dia o t-plot é o melhor método para calcular o volume total de microporos (LEOFANTI *et al.*, 1998). O sucesso do método depende da escolha da isoterma de referência (a isoterma usada para determinar a dependência de t vs.  $p/p_s$ ). Obviamente uma isoterma de referência apropriada para todos os sólidos não existe, assim equações semi-empíricas foram desenvolvidas (SHULL, 1948; CRANSTON e INKLEY, 1975; GREGG e SING, 1982). As mais comuns são:

$$t = 3,54(5/\ln p/p_s)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Halsey}) \quad (7)$$

$$t = (13,99/(0,034 - \log p/p_s))^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Harkins-Jura}) \quad (8)$$

$$t = 3,7(5/\ln p/p_s)^{\frac{1}{3}} + p/p_s^{\frac{1}{2}} - 0,8 \quad (\text{Cranston-Inkley}) \quad (9)$$

### 3.13.2. Difração de raios-X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (ALBERS *et al.*, 2002):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

Onde:

n: número inteiro.

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-X incidentes.

d: distância interplanar.

$\theta$ : ângulo de difração.

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (KAHN, 2004).

Para auxiliar na identificação do material faz-se uma comparação sistemática com milhares de fichas de padrões armazenados em um banco de dados preparado por Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Nestas fichas estão registrados os espaços interplanares de várias substâncias cristalinas.

### **3.13.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

A importância do conhecimento e das análises quantitativas da microestrutura tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, particularmente da microscopia.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase (PADILHA, 2001).

O MET possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética), que ao incidir sobre uma amostra fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes. O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem (micrografias) é projetada em um anteparo fluorescente, que é captada por um sistema computadorizado de captação de imagens, ou ainda, poderá ser redirecionada para uma chapa fotográfica para registro.

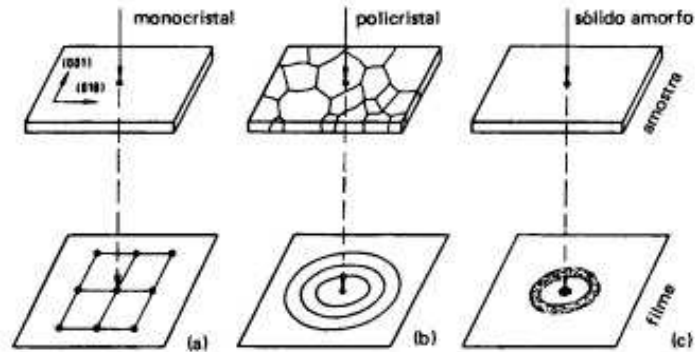
#### **3.13.3.1. Difração de elétrons em MET**

Toda marca ou mancha ("spot") de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h,k,l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento  $d$  entre os planos (hkl) do espaço real.

O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. A Figura 22 mostra os principais tipos de figuras de difração que podem ser obtidas



para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos (padilha, 2001).



**Figura 22:** Tipos característicos de figuras de difração: a) região monocristalina; b) região policristalina; c) região amorfa

**Fonte:** PADILHA (2001)

A análise das Figuras de difração, por exemplo, do tipo (a) da Figura 21, permite a determinação da estrutura cristalina e dos respectivos parâmetros de reticulado, assim como a orientação da microrregião analisada.

### 3.13.3.2. Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

O EDX (energy dispersive X-ray detector) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar, em instantes, que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos

muito reduzidos (<5 $\mu$ m), permitindo uma análise quase que pontual (LAGOEIRO, 2001).

### **3.13.4. Análises Químicas**

#### **3.13.4.1. Espectrometria de absorção atômica**

A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas. A espectroscopia de absorção atômica (AAS) baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável possam absorver a luz a certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda.

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama apropriada. A chama cumpre, assim, a função da célula na absorciometria convencional. A extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra (EWING, 1989).

#### **3.13.4.2. Espectrometria de emissão de plasma (ICP-AES)**

Na espectroscopia de emissão de plasma, o gás, normalmente o argônio, se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofreqüência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma. O plasma de corrente direta (Direct Current Plasma-DCP) ou o Plasma de Acoplamento Indutivo (Inductively

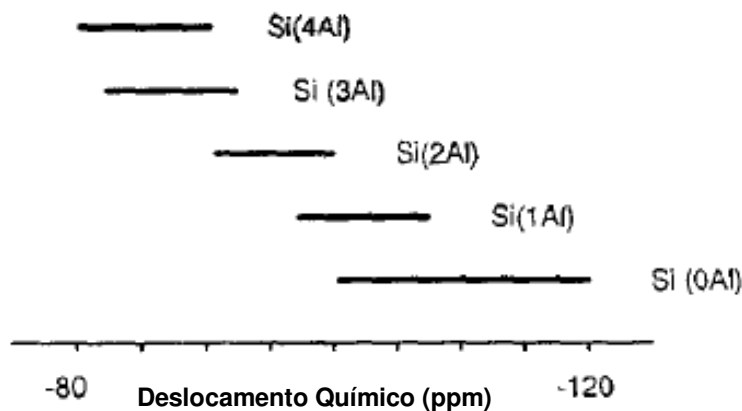
Coupled Plasma-ICP). Os ICP's de argônio são reconhecidamente as fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares seqüenciais ou simultâneas. As fontes de plasma operam com elevada temperatura (7000-15000 K) e alta densidade eletrônica ( $1-3 \times 10^{15} e^-/cm^3$ ). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, por exemplo, óxidos refratários, carbetos, etc., gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa de linear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória (FAIAL *et al.*, 2006).

### 3.13.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é reconhecidamente uma técnica importante para a investigação de um material a nível molecular, permitindo obter informação estrutural e dinâmica para qualquer estado da matéria. A técnica em questão permite identificação dos núcleos atômicos em diferentes ambientes químicos, concedendo verificação de grupos silanóis e fases extra-reticulares. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN é a radiofrequência (rf), de comprimento de onda altíssimo (da ordem de metros) e baixa energia (da ordem de  $10^{-6}$  kcal/mol). A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantizada e produz um espectro característico. Esta absorção não ocorre a menos que a frequência da radiação e a intensidade do campo magnético tenham valores bem definidos (ROCHA, 1999).

### 3.13.5.1. RMN de $^{29}\text{Si}$

Em geral o espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  sob rotação no ângulo mágico (MAS) de zeólitas, mostra um máximo de cinco picos razoavelmente bem resolvidos. Esses cinco picos correspondem às cinco distribuições possíveis dos átomos de Si e Al em torno de um núcleo de Si em um centro tetraédrico  $\text{SiO}_4$ , isto é, Si ligado a 4 átomos de Al: (Si [4Al]; Si [3Al, 1Si]; Si [2Al, 2Si]; Si [1Al, 3Si] e Si [4Si]), como indicado na Figura 23. As faixas de deslocamento químicos onde ocorrem os picos de ressonância são características da composição da primeira esfera de coordenação (Figura 23), e os espectros podem ser usados para conhecer a distribuição Si/Al da rede da rede cristalina das zeólitas (MENEZES, 1995).



**Figura 23:** Intervalos de deslocamento químico de  $^{29}\text{Si}$  para distintos ambientes químicos

**Fonte:** FRANCO GARRIDO (1993)

Assumindo a regra de Loewenstein que postula que a ligação Al-O-Al não ocorre nesses sistemas, a relação Si/Al pode ser calculada do espectro de  $^{29}\text{Si}$  através da integração dos cinco picos presentes, de acordo com a equação (11) (MENEZES, 1995).

$$Si / Al = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si}(nAl)}{\sum_{n=0}^4 0,25n[I_{Si}(nAl)]} \quad (11)$$

Esta equação é independente do tipo de estrutura. A razão Si/Al determinada por RMN de  $^{29}\text{Si}$  é a razão da rede cristalina enquanto que a calculada através de análises químicas, irão incluir todos os Al presentes quer na rede cristalina quer nas cavidades das zeólitas, ou ainda presentes como impurezas e não como parte integral do sistema. As duas análises são, portanto, complementares (MENEZES, 1995).

### 3.13.5.2. RMN de $^{27}\text{Al}$

Em geral os espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  são mais sensíveis que os de  $^{29}\text{Si}$  devido a regra de Loewenstein que proíbe a existência de ligação Al-O-Al na rede, pois, todos os átomos de Al se encontram em um único ambiente químico Al(4Si). Entretanto, devido ao  $^{27}\text{Al}$  apresentar momento de quadrupolo nuclear, as linhas de espectro são relativamente largas (FRANCO GARRIDO, 1993).

Os deslocamentos químicos do  $^{27}\text{Al}$  tetraédrico em zeólitas ocorrem num intervalo relativamente pequeno, aproximadamente a 55 a 68ppm, não existindo relações entre os deslocamentos químicos e a relação Si/Al. Com relação ao Al coordenado octaedricamente, este gera um pico próximo a 0ppm (BLACKWELL e PATTON, 1984).

No caso de zeotipos, os deslocamentos químicos de  $^{27}\text{Al}$  atribuídos ao Al coordenado tetraedricamente estão dentro do intervalo de 30 a 45ppm. A presença de Al coordenado octaedricamente, como por exemplo,  $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{OH}_2)_2$ , produz linhas no espectro no intervalo de -10 a -19ppm (BLACKWELL e PATTON, 1984).

### 3.13.5.3. RMN de $^{31}\text{P}$

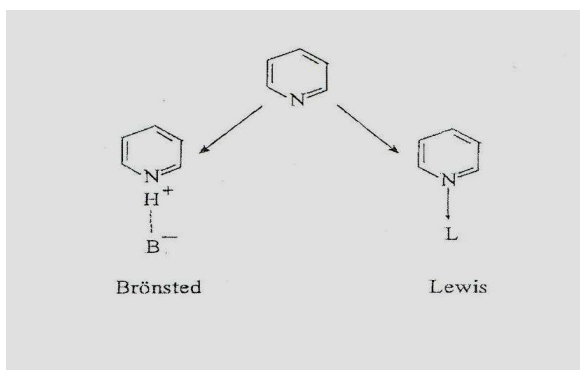
O  $^{31}\text{P}$  apresenta um momento de quadrupolo nuclear que dá lugar a linhas estreitas no espectro de RMN. Devido a ausência de ligações P-O-Si e P-O-P, em materiais do tipo silicoaluminofosfato, só é possível a observação de um único

deslocamento químico referente à P(4Al) para os átomos de P. Como consequência, numa primeira aproximação, o espectro de RMN do  $^{31}\text{P}$  consiste em uma única linha. Esta pode aparecer desdobrada e apresentar outros sinais referentes a outras posições do P na rede cristalográfica. A presença de P em materiais silicoaluminofosfáticos dá lugar a sinais nos intervalos de -10 a -31ppm (BLACKWELL e PATTON, 1984).

### 3.13.6. Infravermelho por adsorção de piridina (IV)

O infravermelho é a técnica espectroscópica mais amplamente usada em estudos de superfície.

A acidez pode ser determinada pelo método de adsorção-dessorção de piridina, seguido por espectroscopia no infravermelho. A densidade dos sítios ácidos é estimada pela área dos picos no espectro no infravermelho a  $1455\text{cm}^{-1}$  (Lewis) e a  $1545\text{cm}^{-1}$  (Brønsted) (Figura 24). A distribuição da força ácida pode ser determinada pela diferença entre a quantidade de piridina adsorvida em temperaturas diferentes (aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ ), correspondendo a número de sítios fracos, médios e fortes, respectivamente (PEREGO *et al.*, 1999).



**Figura 24:** Interação da piridina com os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em uma zeólita

**Fonte:** CASTOLDI (2005)

### 3.13.7. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As análises DRS permitem identificar o estado de oxidação do precursor da fase ativa através das transições d-d características dos metais de transição.

A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado normal para estados de mais alta energia (estado excitado). De maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 8-10s, findo o qual, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fluorescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Este último tipo de relaxação, isto é, sem emissão de luz, é importante para a espectroscopia de absorção UV-Vis (DELANNAY, 1984).

### **3.13.8. Redução à Temperatura Programada (RTP)**

Dentre as diversas técnicas existentes para avaliação de catalisadores metálicos, a temperatura programada de redução (TPR), é amplamente aplicada nos estudos de catalisadores, pois, os perfis de TPR podem fornecer informações a respeito do método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos, na formação das fases ativas. Além disso, interações entre os metais, interações metal-suporte, formações de ligas, natureza das fases, influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, dispersões dos metais na superfície dos catalisadores e medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos. A técnica consiste em monitorar reações mássicas ou de superfície de sólidos com sua atmosfera gasosa, pela análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente redutor, velocidade de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado (SOUSA e SIMÕES, 2005).

## 04. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Preparação dos Catalisadores

#### 4.1.1. Preparo dos Suportes

##### 4.1.1.1. Zeólita Beta

Foram realizadas sínteses com relações molares  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12,5$ . Utilizou-se hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com quatro dias de cristalização a temperatura de  $130^\circ\text{C}$ .

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa aerogel, marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 41%  $\text{Na}_2\text{O}$  em peso, fórmula:  $\text{NaAlO}_2 \cdot 0,125 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,025\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de-Haen); Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma), Cloreto de sódio P.A. ( $\text{NaCl}$ ). As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar  $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}^+/\text{SiO}_2$  de 12,5 e 3,1 respectivamente.

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta está representada na seguinte forma:



O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,4702g de  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,5144g de  $\text{NaCl}$ , 0,4884g de  $\text{NaAlO}_2$ , 47,7428g de TEOH, obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o cloreto de sódio em toda a água empregada, na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final 66g de gel. Este gel foi



dividido em duas autoclaves, de aço inoxidável com suporte interno de teflon, e em seguida foram colocadas na estufa para a cristalização, a qual já se encontrava na temperatura de 130°C, por um período de 4 dias.

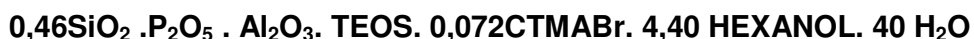
Ao término do tempo pré-estabelecido, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em água corrente. As amostras foram colocadas em cubetas para serem centrifugadas, sendo adicionada solução saturada de NaNO<sub>3</sub> quente para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por um período de, aproximadamente, 3 horas. Após secagem a zeólita encontrava-se na sua forma sódica com o direcionador ocluído em seus poros. A amostra foi submetida à análise termogravimétrica para se observar a variação de massa em função da temperatura (resultados em anexo C).

A calcinação da zeólita Beta, para retirada de direcionador orgânico, foi realizada em fluxo de ar sintético (80mL/min.g) a 510°C por 12 horas em forno convencional, com taxa de aquecimento de 3°C/min. Antes de chegar à temperatura desejada, o material passou por um patamar de 120°C por 120min com fluxo de N<sub>2</sub> ultra puro. Ao final o suporte na sua forma ácida foi denominado de HB.

#### 4.1.1.2. SAPO-5

A síntese do SAPO-5 foi realizada usando o meio bifásico, baseado na metodologia de URBINA (1997), com algumas modificações. Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação das amostras do SAPO-5: tetraetil Ortossilicato - TEOS (98%, Aldrich), pseudoboemita (cedida pelo CENPES/PETROBRAS), trietilamina (Merck), ácido fosfórico (85%, Merck), n-hexanol (Merck) e brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTMABr (Merck).

Para as sínteses do SAPO-5 tomou-se por base a seguinte composição química molar:



A preparação obedeceu à seguinte metodologia: inicialmente adicionou-se 13,72g de ácido fosfórico em um Becker contendo uma mistura de 9,29g de pseudoboemita em 34,38mL de H<sub>2</sub>O já homogeneizadas e manteve-se sob agitação por 2 horas. Após isto, adicionou-se 8,57g de trietilamina e deixou-se sob agitação por mais 2 horas. Em seguida, adicionou-se uma solução preparada pela adição de 5,71g do TEOS + 26,77g do hexanol + 1,56g do CTMABr e manteve-se, sob agitação, por mais 2 horas. Dividiu-se a mistura em autoclaves e levou-se para a estufa pré-aquecida à 170°C por 18 horas. Os materiais resultantes foram centrifugados, lavados com água destilada e colocados para secar a temperatura ambiente. A amostra também foi submetida à análise termogravimétrica para se observar a variação de massa em função da temperatura (resultados em anexo).

A calcinação foi realizada a 3°C/min sob fluxo de nitrogênio seco (100mL/min.g), por um período de 2 horas e depois substituiu-se este por ar sintético, com a mesma vazão, por mais 8 horas.

#### **4.1.2. Preparo dos catalisadores NiMo**

##### **4.1.2.1. Suportados em Zeólita Beta**

Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido das zeólitas H-Beta comercial (Si/Al=13,8) e H-Beta (Si/Al=8,2) – preparada na UFCG, calcinadas e na forma de pó.

Foi adotada a metodologia proposta de ZHANG *et al.*, (2000) para obtenção da forma protônica da zeólita HB partindo-se da forma sódica. O processo se realizou mediante quatro sucessivas trocas iônica, com uma solução 1,0M de NH<sub>4</sub>Cl, numa proporção de 20:1 (solução:zeólita), sobre agitação por 4h a 80°C. Após o procedimento, a zeólita foi lavada diversas vezes por centrifugação, com água deionizada até completa remoção de íons Cl<sup>-</sup>, identificados através de precipitado ao se adicionar nitrato de prata ao filtrado. Após secagem em estufa a 110°C o material

foi calcinado em fluxo de  $N_2$  por 4 horas a  $3^\circ C/min$  e ar sintético por 10 horas, sob a mesma taxa de aquecimento.

O volume aparente de poros das zeólitas foi da ordem de 1,2 e  $1,1 cm^3 \cdot g^{-1}$  respectivamente, e foi calculado a partir da quantidade de volume de água adsorvido pelo suporte.

As soluções precursoras dos metais Ni e Mo foram nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e heptamolibdato de amônio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 10H_2O$ ), respectivamente, com concentrações apropriadas para se obter 10, 15 e 20%  $MoO_3$ , mantendo o teor de 4% NiO para todos os catalisadores (os teores de fase ativa foram selecionados baseados no uso industrial). As diversas composições dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 6. O heptamolibdato de amônio foi dissolvido em  $H_2O_2$  e o seu pH foi de 2,0 que segundo a literatura, favorece a deposição do molibdênio sob a forma de espécies poliméricas na superfície do suporte. A impregnação foi realizada seqüencialmente, impregnou-se primeiro o Mo e depois o Ni. Após cada impregnação realizou-se uma calcinação intermediária com fluxo de ar, secando primeiro a  $120^\circ C$  por 1h com taxa de aquecimento de  $5^\circ C/min$  e depois a  $450^\circ C$  com taxa de  $3^\circ C/min$ , também por 1h.

**TABELA 6**

Teores finais dos óxidos nos catalisadores suportados em zeólita Beta

Suportes	Troca iônica	Teores impregnados		Nomenclatura
		$MoO_3$	NiO	
H-Beta comercial (Si/Al=13,8)	—	10%	4%	HBC NM01
		15%	4%	HBC NM02
		20%	4%	HBC NM03
Na-Beta	$H^+$	15%	4%	HB NM02
(Si/Al=8,2)	$H^+$ e Ni	15%	4%	NiHB NM02

O preparo do catalisador NiHB NM02 se deu a partir do suporte Na-Beta (Si/Al=8,2) onde este foi submetido a trocas iônicas prévias com  $H^+$  e Ni.

A troca iônica com o Ni foi realizada baseada no procedimento adotado por PAWELEC *et al.*, (2004) usando uma solução  $0,031 mol \cdot l^{-1}$  de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  com relação volume de solução/ zeólita de 20:1. A troca foi realizada sob agitação constante a  $80^\circ C$  por 16h. Em seguida, os sólidos foram filtrados, lavados com água

deionizada e posteriormente secos a 110°C por 2 horas. Neste caso, da zeólita trocada com Ni, verificou-se por análise química, quanto de Ni foi trocado para apenas utilizar na impregnação a quantidade necessária para atingir o teor final de 4% NiO. Este procedimento teve por objetivo avaliar a influência da preparação na dispersão do catalisador em relação ao catalisador HB NM02 (que apresenta a mesma composição). Em seguida os suportes trocados foram impregnados e calcinados seguindo a mesma metodologia empregada para a HBeta comercial (Si/Al=13,8).

#### 4.1.2.2. Suportados em SAPO-5

O procedimento de preparo dos catalisadores suportados em SAPO-5 seguiu o mesmo procedimento dos catalisadores a base de zeólita Beta (exceto o que sofreu troca iônica prévia com Ni). O volume aparente de poros foi da ordem de 0,7mL.g<sup>-1</sup>. As composições dos catalisadores são apresentadas na Tabela 7.

**TABELA 7**

Teores finais dos óxidos nos catalisadores suportados em SAPO-5

Suportes	Troca iônica	Teores		Nomenclatura
		MoO <sub>3</sub>	NiO	
	-	10%	4%	SAPO-5 NM01
SAPO-5	-	15%	4%	SAPO-5 NM02
	-	20%	4%	SAPO-5 NM03

Os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta (HB e HBC) e em SAPO-5 foram comparados com padrões, fornecidos pelo CENPES/PETROBRAS, denominados PBeta e PSapo, respectivamente, com composição de fase ativa similar aos empregados neste trabalho.

## **4.2. Caracterizações dos Suportes e Catalisadores**

### **4.2.1. Área Específica, Volume e Diâmetro de Poros (BET e t-plot)**

A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). O volume e a área de microporos foram determinados pelo método t-plot. O equipamento utilizado foi um TriStar 3000 V6.05, usando o nitrogênio como adsorbato, instalado no Laboratório de Caracterização Textural no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES). Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300°C com ar sintético, a uma vazão de 30mL.min<sup>-1</sup>, por 3 horas para a remoção de umidade e eventuais impurezas nelas adsorvidas.

### **4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)**

A análise por difração de raios-X, aplicada na caracterização de sólidos, cumpre o importante papel de informar qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Esta técnica foi utilizada para verificar alterações na cristalinidade dos suportes antes e após a introdução dos óxidos metálicos.

A análise de difração de raios-X foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG, utilizando-se um difratômetro da Shimadzu modelo XRD 600 com fonte de radiação CuK $\alpha$ , com varredura de  $2\theta = 5$  a 45°.

### **4.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é utilizada para se obter informações da estrutura de um material além de permitir a identificação de uma microestrutura utilizando a técnica de difração de raios-X ou a imagem obtida em alta resolução. A análise foi realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara/ SP em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200, com filamento de tungstênio e resolução de 0,14nm a 200kV equipado com um detector de raios-X para análise de EDX. Na preparação das amostras, uma pequena quantidade (aproximadamente 0,10mg) foi dispersa em 5mL de etanol, submetendo-se em seguida ao tratamento em ultra-som por 3 minutos com amplitude de 5rpm, após esse período a suspensão foi depositada sobre uma micrograde de cobre recoberta com uma membrana polimérica, que permitiu observar as amostras na região do “vácuo”, permitindo imagens sem interferência da membrana. Antes da análise a grade (porta amostra) foi recoberta com uma fina camada de carbono para assegurar a condutividade da mesma. A grade foi mergulhada diretamente na suspensão e secada a temperatura ambiente, e então, transferida para o microscópio onde as observações da amostra foram realizadas a 120kV.

#### 4.2.4. Análises Químicas

Os catalisadores foram encaminhados para análise química no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) UFSCar/UNESP. Os constituintes Ni, Mo e P foram determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido - ICP-OES (modelo VISTA – marca Varian), enquanto que o Si foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com chama, modelo Spectra A640 Varian, a partir da digestão ácida das amostras.

Para a digestão das amostras pesou-se aproximadamente 0,1g de amostra (em duplicata) e transferiu-se para frascos de teflon. Adicionou-se 6mL de água-régia ( $1\text{HNO}_3 : 3\text{HCl v/v}$ ) + 2mL HF. Os frascos foram fechados e levados ao forno de microondas e submetidos ao seguinte programa de aquecimento: 2min 250W; 2min 0W; 5min 250W; 5min 500W e 5min de ventilação. Após o resfriamento à temperatura ambiente, os frascos foram abertos e adicionaram-se 24mL ácido bórico

4%. Em seguida foi diluída para balão volumétrico de 100mL. Outra diluição foi realizada, tomando-se uma alíquota de 10mL e completando-se o volume para 100mL. Os elementos menores foram determinados na solução mais concentrada e os majoritários na solução mais diluída, via ICP OES (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente). Foram utilizados frascos de polietileno para diluição e armazenagem das soluções.

#### 4.2.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Molecular no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES). O equipamento utilizado foi o Varian IINFINITY-PLUS-400 equipado com sonda VT CP/MAS 4mm, específica para amostras sólidas. As amostras não sofreram nenhum tipo de pré-tratamento. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 8.

**TABELA 8**

Condições experimentais da análise de RMN

<b>Condições</b>	<b><sup>29</sup>Si MAS</b>	<b><sup>27</sup>Al MAS</b>
Frequência	79,4MHz	104,2MHz
Pulso	90 (3,5us)	1,0us (90°/20)
Intervalo entre pulsos	20s	0,3s
Número de transientes	5000	1500
Rotor	4mm (zircônia)	4mm (zircônia)
Velocidade de rotação no MAS	10000Hz	10000Hz
<b>Processamento:</b>		
Line Broadening (LB)	100Hz	100Hz
Referência	Caulim: -91.5ppm	AlCl <sub>3</sub> . 6H <sub>2</sub> O (0ppm)

#### 4.2.6. Infravermelho por adsorção de piridina (IV)

A acidez dos suportes foi determinada por espectroscopia de infravermelho usando adsorção de piridina e dessorção a diferentes temperaturas num equipamento FT-IR Nicolet, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-Csl, sendo utilizada janela de fluoreto de cálcio e os espectros foram coletados com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  e varredura de 64scans. Para a quantificação de sítios ácidos da zeólita, as amostras, previamente calcinadas a  $550^{\circ}\text{C}$ , foram moídas até granulometria igual ou inferior a  $0,044\text{mm}$  (325 mesh), prensadas (1ton) em forma de pastilhas auto-suportadas, com massa de 14mg e diâmetro de 14mm. Depois estas foram submetidas a vácuo e aquecidas a  $450^{\circ}\text{C}$  por três horas para ativação da superfície. Em seguida as pastilhas foram resfriadas à temperatura ambiente e os espectros relativos ao pré-tratamento coletados. Efetuou-se a adsorção de piridina a partir de dosagens de 0,55 Torr direcionadas a cada pastilha por 5 minutos. A temperatura foi elevada a  $150^{\circ}\text{C}$  para a dessorção da piridina fisissorvida na amostra, por duas horas. Depois, coletaram-se os espectros referentes à piridina adsorvida nas amostras, à temperatura ambiente. O procedimento foi repetido a  $250$  e  $350^{\circ}\text{C}$ . Para a medida da área dos sítios de Brønsted e de Lewis traçou-se uma linha base entre  $1750$  e  $1375\text{cm}^{-1}$ . A concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para as amostras de zeólita Beta foi determinada a partir dos espectros de piridina adsorvida na região de  $1565\text{-}1510\text{cm}^{-1}$  e  $1470\text{-}1420\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.2.7. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Os catalisadores, após a etapa de calcinação, foram analisados pela técnica de espectroscopia com refletância difusa na região do UV-visível (DRS-UV-vis). O equipamento empregado para as análises realizadas na faixa de  $200\text{--}870\text{nm}$  foi um espectrofotômetro UV/VIS/NIR da Perkin Elmer Lambda 900, instalado no CENPES/PETROBRAS.



#### **4.2.8. Redução à Temperatura Programada (RTP)**

Os perfis de RTP foram obtidos em um equipamento AutoChem II 2920 V3.00. As amostras foram pré-tratadas, utilizando-se 300mg de amostra por 1 hora a 300°C em fluxo de ar sintético, com vazão de 30mL/min. Em seguida a amostra foi resfriada até temperatura ambiente, ainda sob fluxo de ar que depois foi substituído por argônio por 15 min para retirada dos resíduos de ar sintético da amostra. Após esse tempo, a amostra foi reduzida por uma mistura de 10%H<sub>2</sub> em ar, com vazão de 50mL/min até 800°C a 10°C/min. Para a construção do perfil de redução da amostra, utilizamos um software fornecido pela Micromeritics, que monitora o sinal de temperatura e o sinal de tensão do detector de condutividade térmica.

#### **4.3. Avaliação Catalítica dos Catalisadores no Hidrocraqueamento (HCC) do Cumeno**

O desempenho na reação de HCC do cumeno dos catalisadores de NiMo suportados em zeólita Beta foi realizado em um micro reator com cromatógrafo a gás acoplado para identificação dos produtos de reação. Foram utilizados os seguintes reagentes, equipamentos e condições operacionais:

##### **4.3.1. Reagentes**

Hidrogênio - Ultra Puro - marca: Linde Gás.

n-hexano (97%) - marca: Vetec

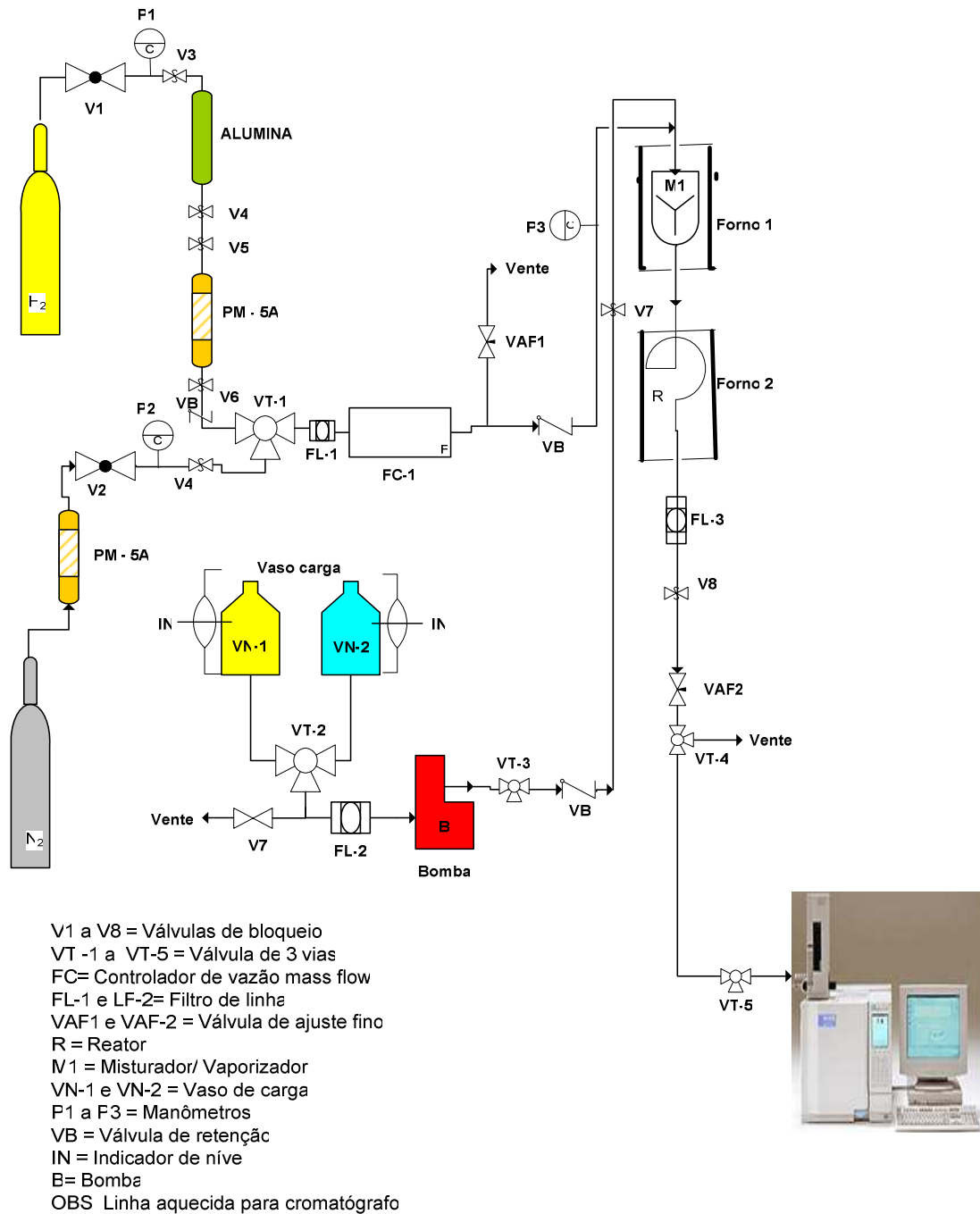
Cumeno (98%) - marca: Aldrich

Dissulfeto de carbono P.A. - marca: Aldrich

### 4.3.2. Sistema de Reação

A reação de HCC do cumeno foi realizada em uma unidade piloto, montada no Laboratório de Avaliação de Catalisadores de Hidrorrefino do CENPES/PETROBRAS. Um esquema similar da unidade, montada no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB) da Universidade Federal de Campina Grande é apresentado na Figura 25, considerando-se para sua descrição quatro partes fundamentais:

- Sistema de alimentação (carga e gás).
- Vaporizador.
- Reator.
- Identificação dos produtos.



**Figura 25:** Esquema da unidade de Hidrocraqueamento (HCC) do cumeno

#### 4.3.2.1. Sistema de Alimentação (carga e gás)

A adição das cargas (sulfetação e reacional) ao sistema de reação foi realizada com auxílio de uma bomba isocrática ISO-100. Após passagem por válvula de retenção, que evita o refluxo da carga à bomba, a carga entra pela parte superior do vaporizador pré-aquecido, neste ponto o  $H_2$  se mistura à carga. Antes disso, o  $H_2$  passou por sistemas de remoção de oxigênio e água e seguiu por filtros de linha e controlador de vazão mass flow.

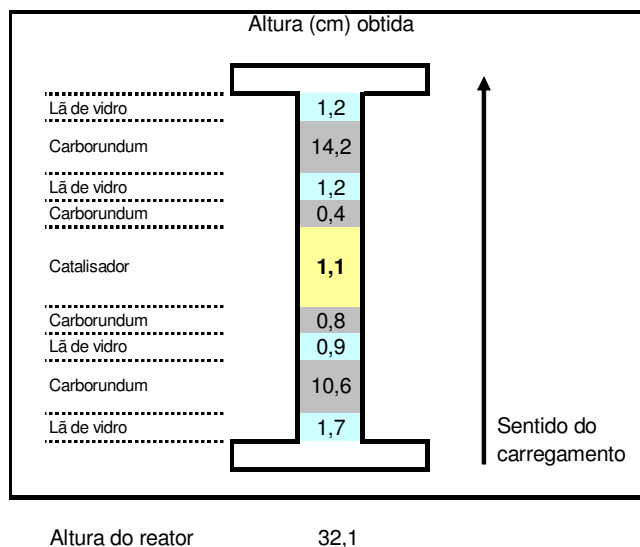
#### 4.3.2.2. Vaporizador

O vaporizador tem a função de pré-aquecer a mistura reacional de modo que está chegue ao leito catalítico vaporizada. O vaporizador é composto de um forno com um tubo de aço inoxidável interno, preenchido com esferas de vidro, para facilitar a mistura dos reagentes. O forno é conectado a um controlador digital de temperatura. A temperatura foi monitorada por um termopar externo localizado no centro do vaporizador.

#### 4.3.2.3. Reator

O reator de fluxo contínuo foi construído de aço inoxidável e aquecido por um forno externo revestido de aço inoxidável. O forno estava conectado a um controlador digital de temperatura que mantinha a temperatura no valor especificado. A temperatura do leito foi monitorada por quatro termopares, sendo três externos, e um instalado no centro do leito catalítico, introduzido por um poço, localizado na parte inferior do reator. A vazão do  $H_2$  foi medida e controlada com auxílio de um bolhômetro instalado na linha de saída da unidade. Um esquema de carregamento

do reator é apresentado na Figura 26, onde o leito catalítico foi diluído em carvão de silício (carborundum).



**Figura 26** – Representação do carregamento do reator da unidade HCC do cumeno

#### 4.3.2.4. Identificação dos produtos

A quantificação dos produtos reacionais e dos reagentes não convertidos foi analisada em linha, por cromatografia gasosa, em intervalos aproximados de 25 minutos entre as injeções cromatográficas automáticas. O cromatógrafo utilizado foi HP Agilent 3890A, cujas condições de análises são apresentadas na Tabela 8.

#### 4.3.3. Procedimento Experimental

Os testes catalíticos foram realizados em três etapas distintas: a secagem *in situ*, para eliminar a água adsorvida, sulfetação (ativação do catalisador) e o processamento da reação de hidrocrackeamento do cumeno.

Os catalisadores foram previamente prensados e triturados a fim de se obter granulometria de -100+140mesh ASTM. Inicialmente, foi realizado o preenchimento

do reator com o catalisador. O reator foi carregado conforme apresentado na Figura 26, no qual o catalisador se localizava no centro do reator. O leito catalítico era composto de 0,1g para os catalisadores suportados em zeólita Beta e 0,3g para os suportados em SAPO-5, diluídos em 1,5g de carborundum com altura média do leito de 1,1cm.

O procedimento experimental se iniciou secando os catalisadores, *in situ*, por 1 hora e 30 minutos a 300°C e 10bar de pressão, após esse período os catalisadores foram sulfetados, utilizando-se uma mistura de 5% CS<sub>2</sub> em n-hexano a 400°C por 1 hora, sob fluxo de 600mL/min de H<sub>2</sub> a 30bar. Os reagentes gasosos (H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, onde este último é utilizado para purga do sistema) foram alimentados por meio de controlador de fluxo mássico (“mass flow control”). Em seguida, os catalisadores foram avaliados na reação de hidrocraqueamento do cumeno em fluxo contínuo na ausência e na presença de 150ppm de um composto nitrogenado básico (piridina). A reação foi realizada em um micro reator, onde a carga de reação empregada continha uma mistura de 10% molar de cumeno e 1,5% de CS<sub>2</sub> diluídos no solvente n-hexano. A adição de CS<sub>2</sub> à carga teve por objetivo manter o estado de sulfetação da fase ativa, mantendo uma pressão parcial de H<sub>2</sub>S durante toda a reação, evitando assim uma dessulfetação do catalisador. Para a admissão do reagente líquido foi utilizada uma bomba isocrática de alta precisão com vazão de 13,5mL/h. Após a dosagem das vazões de H<sub>2</sub> e carga líquida (cumeno + hexano + CS<sub>2</sub>), os reagentes seguiram para o pré-aquecedor (vaporizador) onde foram aquecidos até 190°C e misturados.

A seguir foram conduzidos ao reator onde ocorreu a reação. A reação foi executada a 300°C (para as zeólitas Beta e seu padrão de referência PBeta) e 370°C (para o SAPO-5 e seu padrão de referência PSapo), sob pressão de 50bar, utilizando-se fluxo de H<sub>2</sub> de 600mL/min, razão H<sub>2</sub>/carga = 140mol, LHSV = 4h<sup>-1</sup> para os catalisadores suportados em zeólita Beta e LHSV = 12h<sup>-1</sup> para os suportados em SAPO-5. Ao deixar o reator, a composição dos produtos obtidos na reação foi avaliada por cromatografia em fase gasosa.

#### 4.3.4. Análise Cromatográfica

O cromatógrafo utilizado foi um modelo HP Agilent 3890A munido de coluna cromatográfica capilar HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane com 30 metros de comprimento, espessura de 0,32mm e 0,25µm de fase ativa. As condições de análise cromatográficas para o HCC do cumeno são apresentadas na Tabela 9.

**TABELA 9**

Condições de análise cromatográficas para o HCC do cumeno

<b>Condições de Análise Cromatográfica</b>	
Temperatura do Injetor (°C)	200
Temperatura do Detector (°C)	300
Vazão do N <sub>2</sub> na coluna (mL/min)	30
Vazão do H <sub>2</sub> (mL/min)	30
Vazão do Ar (mL/min)	300

A temperatura inicial da coluna cromatográfica, programada, foi de 100°C/5min, até chegar a 150°C e numa rampa de aquecimento 10°C/min, mantida por 13 minutos. Tempo de estabilização do forno de 0,50 minutos; injeção modo split 1/10 e tempo de corrida de 25 minutos.

A identificação dos picos nos cromatogramas foi realizada por análise em espectrômetro de massas. Alguns produtos também foram identificados a partir dos tempos de retenção de substâncias puras comerciais (padrões de referência), injetadas nas condições especificadas neste item 4.3.4..

#### **4.3.5. Quantificação dos produtos**

Os cálculos de atividade e seletividade foram efetuados conforme equações abaixo, considerando em todas as fórmulas correções referentes aos contaminantes da carga.

**Atividade (taxa):**

$$\text{Taxa}(\text{mol} / \text{g} \cdot \text{min}) = -\ln(1 - X_A) \cdot \frac{F_{\text{cum}}}{m} \quad (12)$$

Onde:

$X_A$  = conversão fracional

$F_{\text{cum}}$  = fluxo de cumeno (mol/min)

$m$  = massa de catalisador (g)

**Seletividade à HCC1:**

$$\% \text{SEL HCC1} = \frac{\text{teor de (mcp + c - C}_6 + \text{Bz) formados}}{\text{teor total de produtos formados}} \cdot 100 \quad (13)$$

Onde:

mcp= metilciclohexano

c-C6 = ciclohexano

Bz = benzeno

**Seletividade à HCC2 + alquilação:**

$$\% \text{SEL HCC2 + ALQ} = \frac{\text{moles de produtos } (> \text{C}_6 < \text{C}_9) + \text{moles de produtos de alquilação}}{\text{moles total de produtos formados}} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde:

(> $\text{C}_6$  <  $\text{C}_9$ ) = hidrocarbonetos formados com n°. de carbono variando de 6 a 9



**Seletividade à HID:**

$$\%SEL\ HID = \frac{\text{moles de produtos hidrogenados formados}}{\text{teor total de produtos formados}} \cdot 100 \quad (15)$$

**Seletividade à ISOM:**

$$\%SEL\ ISOM = \frac{\text{moles de produtos isomerizados formados}}{\text{teor total de produtos formados}} \cdot 100 \quad (16)$$

## 05. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização dos Suportes

#### 5.1.1. Resultados de caracterização textural e química

##### 5.1.1.1. Propriedades físico-químicas dos suportes

Na Tabela 10 são apresentadas às propriedades físico-químicas dos suportes de zeólita Beta HB e HBC e o SAPO-5.

**TABELA 10**

Propriedades físico-químicas dos suportes HB, HBC e SAPO-5

Suporte	Si/Al <sup>a</sup>	BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	
			Total	Microporos <sup>b</sup>
HB	7,9	638	0,42	0,25
HBC	7,8	592	0,67	0,17
SAPO-5	-	327	0,18	0,15

<sup>a</sup> Calculado por análise química

<sup>b</sup> Calculado pelo método t-plot

Verifica-se que os suportes HB e HBC apresentam praticamente a mesma relação Si/Al quando avaliados por análise química, salienta-se que esse resultado inclui todas as espécies de Al presentes na estrutura do suporte.

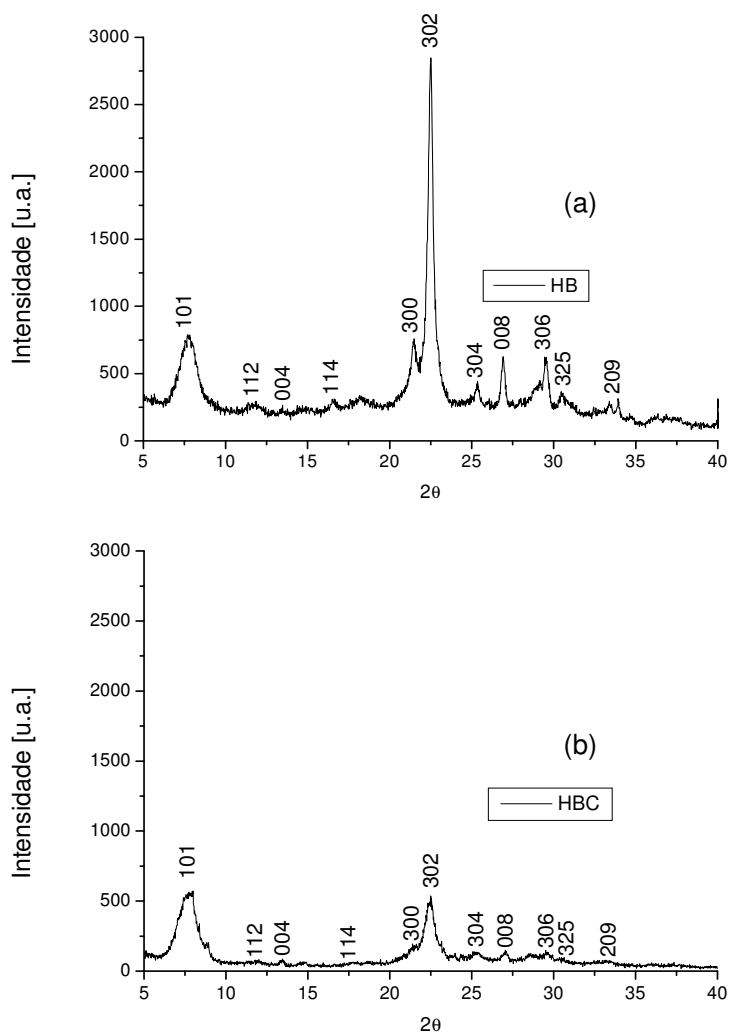
Os resultados de área específica e volume de poros exibiram boa concordância com os apresentados na literatura para a zeólita Beta (CAMBLOR *et al.*, 1998; OLIVEIRA *et al.*, 2004a) e para o SAPO-5 (WANG *et al.*, 2003). Destaca-se a maior área BET e microporosidade para o suporte HB em relação ao HBC, o que o torna mais interessante para os processos de conversão.

## 5.1.2. Resultados de caracterização estrutural

### 5.1.2.1. Difração de raios-X (DRX)

#### 5.1.2.1.1. Suporte zeólita Beta

Os padrões de difração de raios-X (DRX) na forma de pó dos suportes de zeólita Beta HB e HBC são apresentados na Figura 27 (a) e (b), respectivamente.

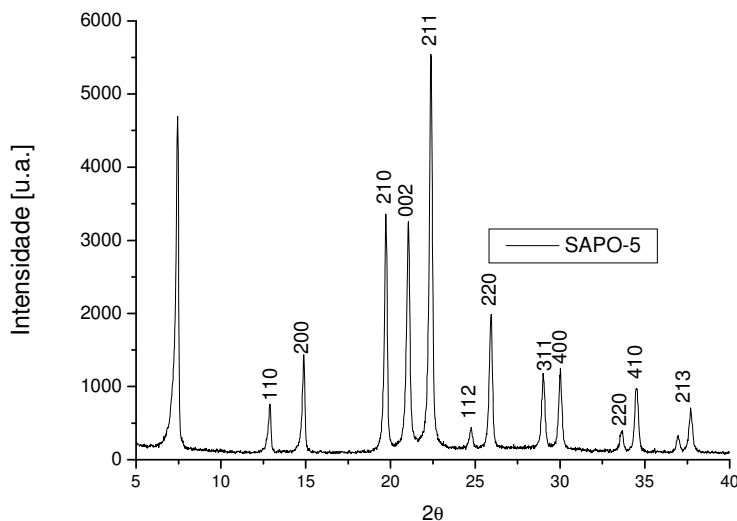


**Figura 27:** Difratomogramas de raios-X dos suportes: (a) zeólita HB e (b) zeólita HBC

Verifica-se que os difratogramas apresentam reflexões características da topologia da zeólita Beta (FERNÁNDEZ, 1992). Nenhum novo pico atribuído a impurezas da fase cristalina ou ombro devido a material amorfo foi observado na região  $2\theta = 5-40^\circ$ . Entretanto, o suporte HBC mostra-se menos cristalino (baseado na intensidade relativa do pico principal a aproximadamente  $2\theta=22,4^\circ$ ) do que o suporte HB. Segundo HIGGINS *et al.*, (1988), a redução da intensidade do pico a  $2\theta=22,4^\circ$  está relacionado ao aumento nos defeitos estruturais da zeólita, ocorridos durante a calcinação, sem alterar significativamente a sua estrutura.

#### 5.1.2.1.1. Suporte SAPO-5

Na Figura 28 é mostrado o padrão difração de raios-X (DRX) do silicoaluminossilicato SAPO-5 calcinado.



**Figura 28:** Difratogramas de raios-X do suporte SAPO-5 calcinado

Os difratogramas de raios-X possuem picos nas regiões características do SAPO-5, semelhantemente aos difratogramas obtidos na literatura por WILSON *et al.*, (1982).

### **5.1.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

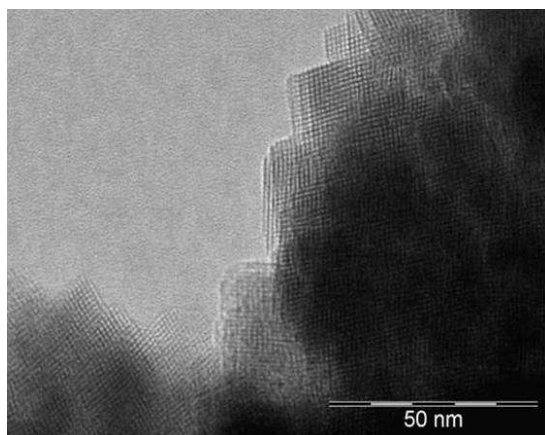
#### **5.1.2.2.1. Suporte zeólita Beta**

As imagens de MET apresentadas nas Figuras 29 e 32 mostram as características da estrutura cristalina dos suportes HB e HBC, respectivamente. As regiões de reflexão com cores pretas, cinzas e brancas observadas nas imagens, tanto para os suportes de Beta como para o SAPO-5, são devido às superposições de pequenos cristais, orientados paralelamente, vistos a diferentes ângulos de Bragg.

Para os suportes de zeólita Beta verifica-se, através das imagens de MET uma rede de canais e poros bem definidos que sugerem estruturas altamente porosas. De fato, o caráter policristalino dos suportes foi claramente observado nos anéis de difração (Figuras 30 e 33). Percebe-se, ainda, que os poros são interconectados com certa tortuosidade, concordantes com a literatura (MELO, 2002). Além disso, conforme já observado através dos resultados de DRX, viu-se uma única orientação de fase cristalina referente à zeólita Beta.

Esses resultados demonstram a manutenção da fase cristalina do suporte HBC, concordando com as observações relatadas por HIGGINS *et al.*, (1988), sobre as alterações na cristalinidade da estrutura, discutidos nos resultados de DRX.

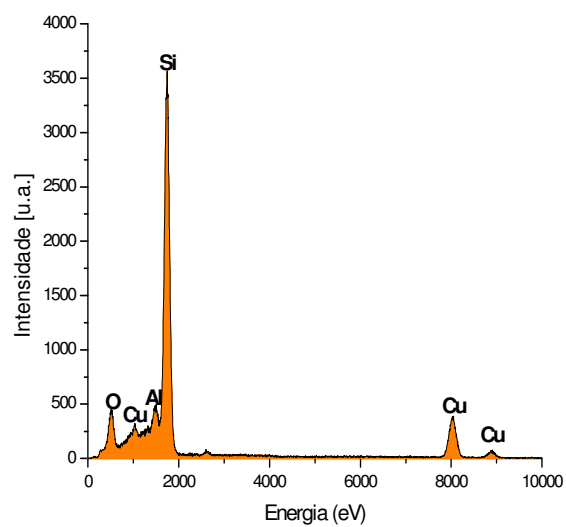
Através da análise elementar dos constituintes presentes nos suportes de zeólita Beta obtidos por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX), apresentados nas Figuras 31 e 34, confirmou-se a presença dos elementos característicos de um aluminossilicato. A presença de cobre (Cu) nos espectros de EDXs são consideradas como contaminações provenientes do porta-amostra.



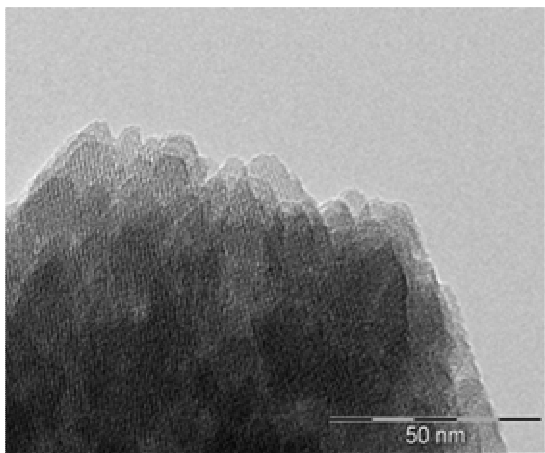
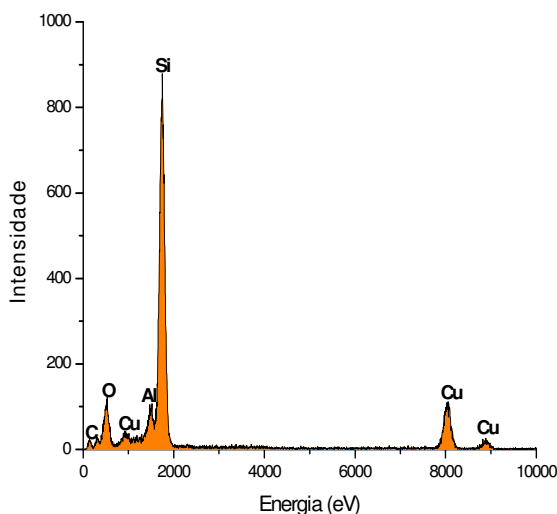
**Figura 29:** MET do suporte HB



**Figura 30:** Padrão de difração de elétrons do suporte HB



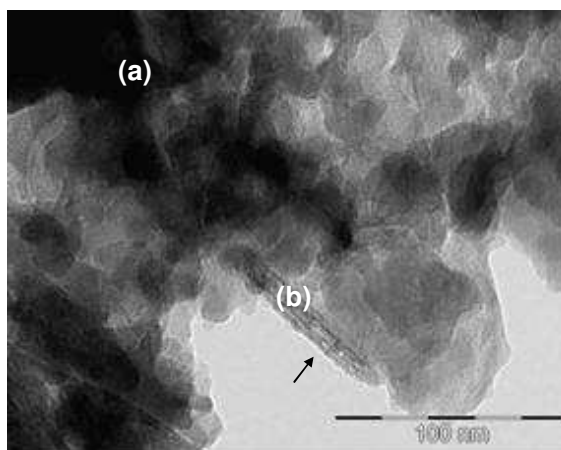
**Figura 31:** Espectro de EDX do suporte HB

**Figura 32:** MET do suporte HBC**Figura 33:** Padrão de difração de elétrons do suporte HBC**Figura 34:** Espectro de EDX do suporte HBC

#### 5.1.2.2.2. Suporte SAPO-5

Para o suporte SAPO-5 a imagem de MET apresentada na Figura 35 mostrou uma superfície bastante microporosa, com poros arranjados desordenadamente, ao contrário dos poros ordenados paralelamente, comumente citados na literatura. Entretanto, percebe-se, que há alterações na morfologia do SAPO-5, devido à presença de monocristais em formas de hastes cilíndricas em meio aos aglomerados de cristais, região (b) da Figura 35.

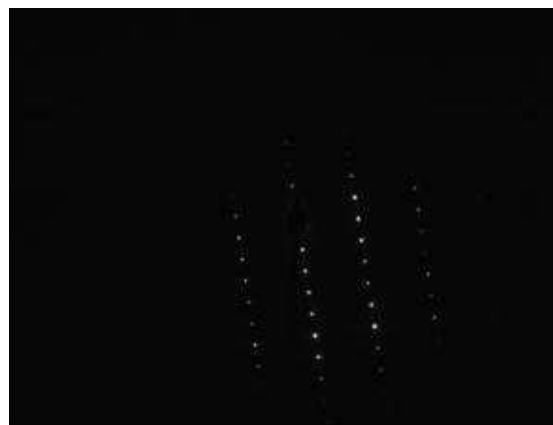
As reflexões de Bragg adquiridas também sugerem algum tipo de desordem ao longo do *eixo-c* do cristal, além de comprovar a natureza cristalina do suporte. A difração de elétrons dos aglomerados cristalinos dominantes, que formam a estrutura do suporte, é apresentada na Figura 36 (a), exibindo características de materiais policristalinos. Ao contrário, na Figura 36 (b) é mostrado o padrão de difração de um monocristal (região b). Segundo BODDENBERG, RADHA RANI e REINER GROSSE, (2004) essas alterações são conseqüências da desordem estrutural, e podem aparecer algumas reflexões dessa natureza do tipo silicoaluminofosfato.



**Figura 35:** MET do suporte SAPO-5



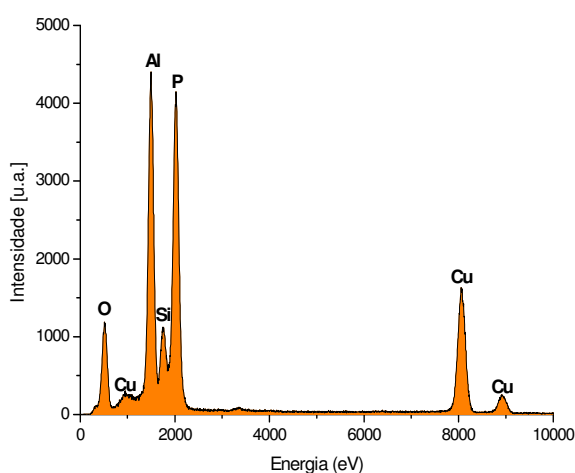
**Figura 36 (a):** Padrão de difração de elétrons da região policristalina



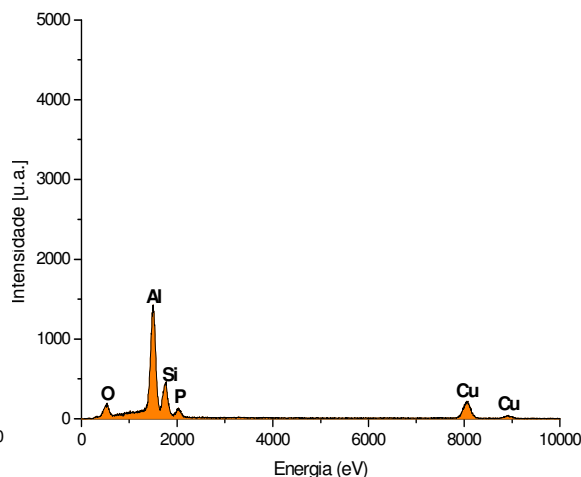
**Figura 36 (b):** Padrão de difração de elétrons do monocristal



Os espectros de EDX do SAPO-5 apresentados nas Figuras 37 (a) e (b) referem-se à região porosa do suporte, onde houve predominância de aglomerados cristalinos, e presença de um monocristal, respectivamente. Repara-se uma quantidade inferior de fósforo no EDX da Figura 37 (b), considerando a baixa intensidade do pico no espectro, que pode ser atribuído à proximidade de uma zona de domínio onde existam apenas Si e Al.

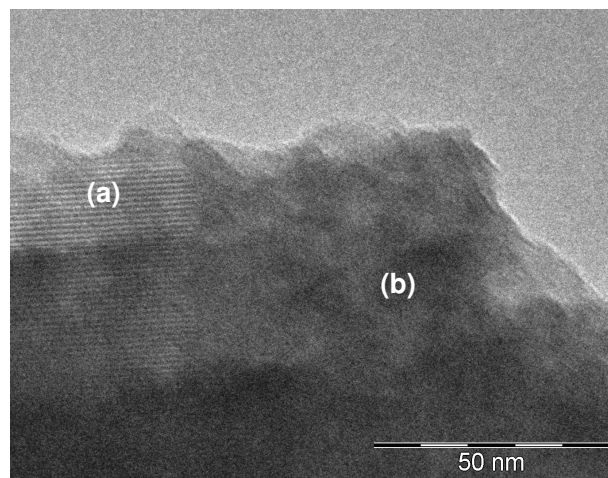


**Figura 37 (a):** EDX do suporte SAPO-5 na região policristalina

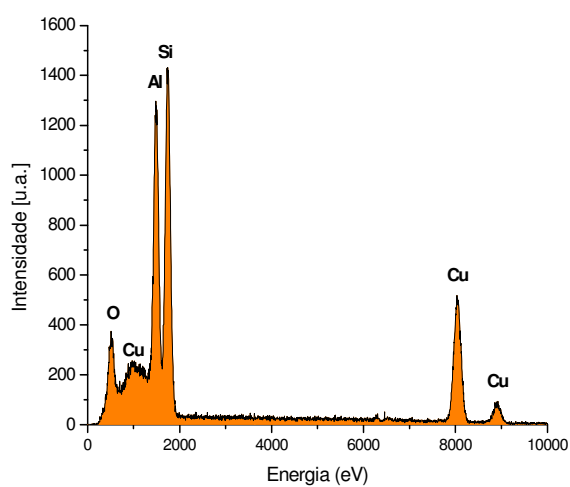


**Figura 37 (b):** EDX do suporte SAPO-5 na região do monocristal

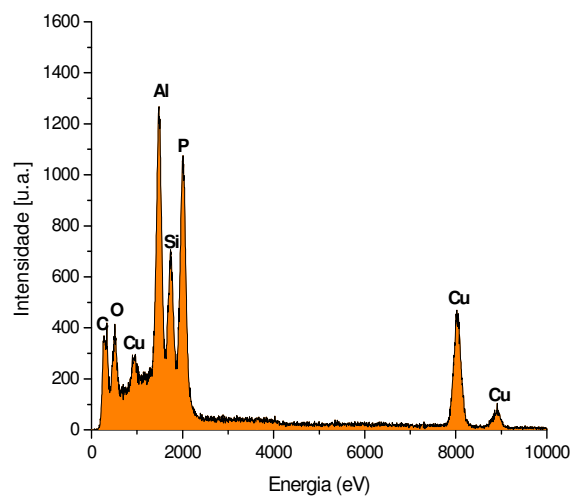
Segundo MARTENS *et al.*, (1990b), em alguns SAPO's podem existir domínios zeolíticos, denominados por de SA, ou seja, zonas da estrutura cristalina em que só existam silício e alumínio. Na Figura 38 é apresentada uma imagem de MET onde foi possível distinguir esses dois domínios através de análises de EDX nas regiões distintas (a) e (b). Observa-se uma fase microporosa (região a), com planos bem definidos orientados paralelamente (SA), e uma estrutura de fase também microporosa (SAPO), na região b, característica do SAPO-5. Essas regiões aparentemente distintas foram analisadas identificadas por EDX. Nas Figuras 39 (a) e (b) são apresentados os espectros do domínio SA e SAPO, respectivamente, onde se observa a presença dos átomos característicos de um aluminossilicato e de um silicoaluminofosfato, respectivamente.



**Figura 38:** MET do suporte SAPO-5 mostrando as regiões distintas SA e SAPO



**Figura 39 (a):** EDX do suporte SAPO-5 revelando os domínios SA



**Figura 39 (b):** EDX do suporte SAPO-5 revelando os domínios SAPO

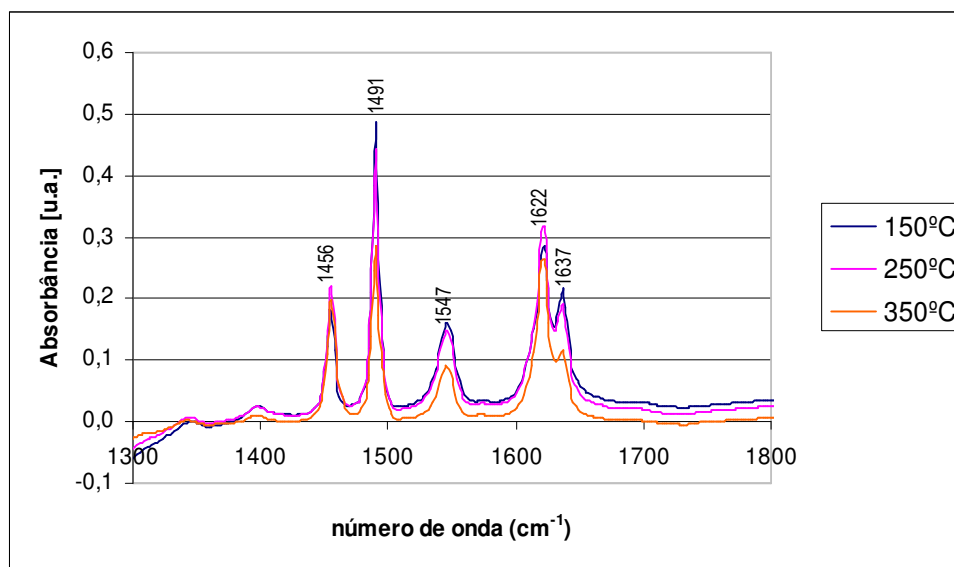
### 5.1.2.3. Infravermelho de piridina adsorvida

#### 5.1.2.3.1. Suporte zeólita Beta

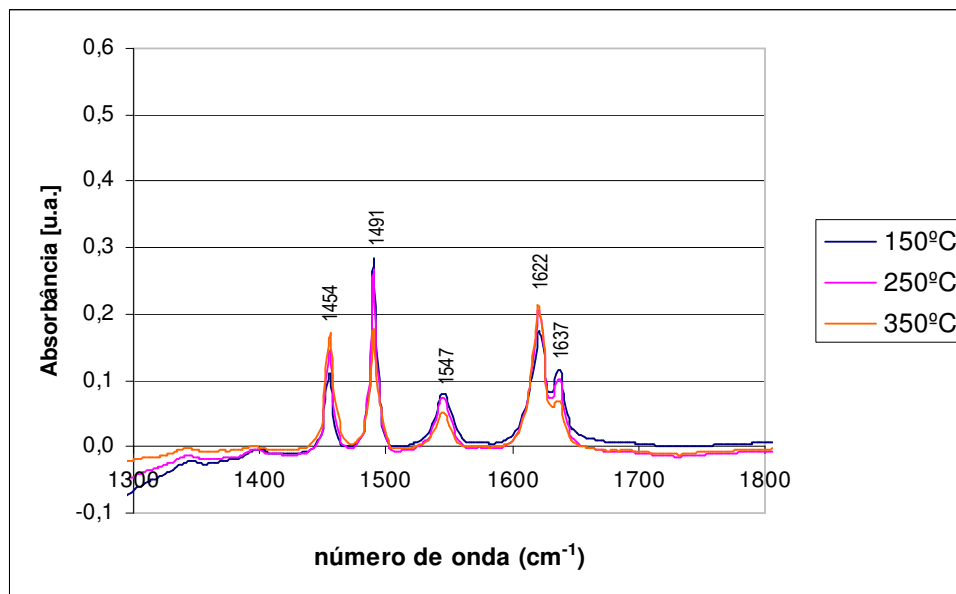
A natureza e a força ácida dos sítios das zeólitas Beta foram caracterizadas por adsorção de piridina a etapas crescentes de temperatura.

Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os espectros de IV das amostras HB e HBC respectivamente, na região entre 1800-1300 $\text{cm}^{-1}$ .

Segundo TANABE (1981), a adsorção da piridina nos sítios ácidos ocorre basicamente por três mecanismos: ligação coordenada com os sítios de Lewis, com bandas localizadas em 1440-1455, 1490, 1577 e 1620  $\text{cm}^{-1}$ ; geração do íon piridínio ( $\text{PyH}^+$ ) através da protonação por sítios de Brønsted, com bandas em 1490, 1545 e 1638  $\text{cm}^{-1}$  e por fim, ligações por pontes de hidrogênio com hidroxilas superficiais, em 1438, 1490, 1593 e 1614  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 40:** Espectros de infravermelho de piridina para o suporte HB



**Figura 41:** Espectros de infravermelho de piridina para o suporte HBC

Após dessorção química da piridina os espectros mostraram claramente a presença de cinco bandas, nas mesmas regiões, para ambas as zeólitas. Verificou-se que o suporte HB apresentou acidez de Brönsted superior em relação à HBC, evidenciadas pela maior absorção nas bandas em torno de 1547 e 1637 $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos íons piridínio formados a partir da protonação da piridina pelas hidroxilas de alta frequência (HF), que foram usadas para quantificação dos sítios de Brönsted.

As vibrações das bandas em torno de 1454 (1456 para o suporte HBC) e 1622 $\text{cm}^{-1}$  são relativas à acidez de Lewis, explicada pelo caráter nucleofílico do átomo de nitrogênio que favorece ligações de coordenação da piridina com os centros aceptores de elétrons (JACOBS e UYTTERHOEVEN, 1973). Da mesma forma, viu-se que, para a HB as áreas das bandas referentes a esses sítios são um pouco maiores, indicando que a acidez de Lewis para esse suporte é maior do que para a HBC.

A superposição de sinais das espécies adsorvidas referente à interação entre os sítios de Lewis e de Brönsted foi observada em uma única banda a 1491 $\text{cm}^{-1}$  e percebeu-se que para o suporte HB, a intensidade desta banda foi o dobro em relação ao suporte HBC. Sabe-se que essa banda não é específica, pois, pode se

originar da interação da piridina com qualquer um dos sítios ou com próton por ponte de hidrogênio. Assim, fazendo uma comparação entre as intensidades das bandas localizadas em 1547 e 1491 $\text{cm}^{-1}$ , pode-se ter uma estimativa da contribuição desses sítios. Ao se observar os espectros de ambos os suportes percebe-se que a relação entre essas bandas é superior para o suporte HB, caracterizando mais uma vez maior acidez de Brønsted para este. Outros três pequenos sinais a 1350, 1398 e 1575 $\text{cm}^{-1}$  foram observados, mas, não foram atribuídos a nenhum sítio ácido.

Na Tabela 11 são apresentadas a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para as amostras de zeólita Beta, determinada a partir dos espectros de piridina adsorvida na região de 1565-1510 $\text{cm}^{-1}$  e 1470-1420 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, conforme descrito anteriormente. As áreas integradas das bandas atribuídas aos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foram calculadas em unidade arbitrária de absorvância. Os erros percentuais variaram em média 0,4 entre cada medida.

**TABELA 11**

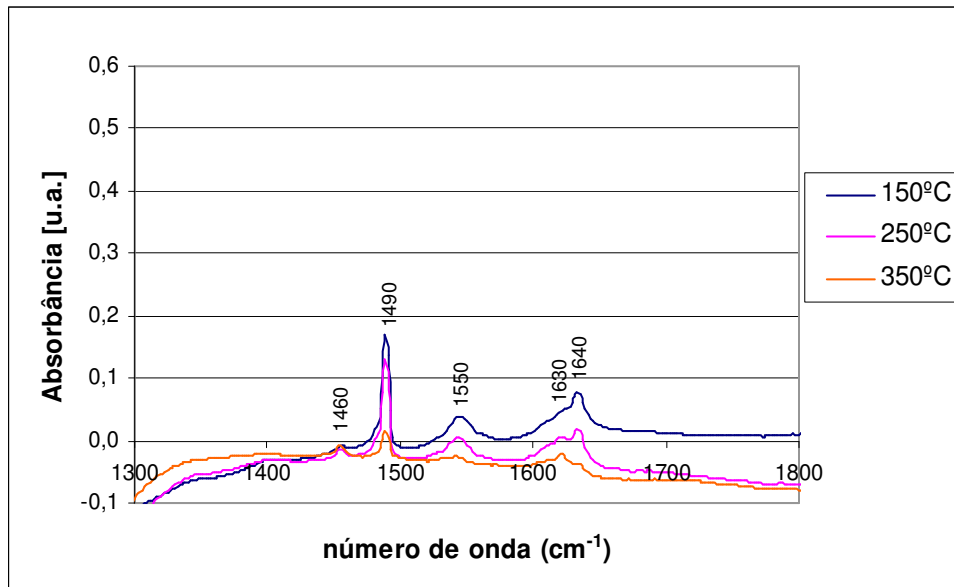
Acidez das zeólitas Beta por adsorção de piridina

Amostra	Acidez [u.a]					
	Brønsted			Lewis		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
<b>HBC</b>	2,1	1,9	1,1	1,4	1,7	1,9
<b>HB</b>	3,2	2,9	1,8	2,0	2,2	2,1

Observa-se, de maneira geral, que as amostras apresentam menor área relativa aos sítios de Brønsted para as leituras realizadas a maiores temperaturas de dessorção (Tabela 10), isto era esperado, pois com a elevação da temperatura mais piridina é dessorvida dos sítios de Brønsted. Ao analisar os sítios de Lewis dos suportes de zeólita Beta repara-se que os valores podem ser considerados equivalentes, considerando os erros percentuais. Vê-se, através da quantificação, que o suporte HB apresenta maior número de sítios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis em relação ao HBC.

### 5.1.2.4.2. Suporte SAPO-5

Na Figura 42 é apresentado o espectro de IV do suporte SAPO-5, na região entre  $1800\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 42:** Espectros de infravermelho de piridina para o suporte SAPO-5

Diferentemente dos perfis apresentados para as zeólitas, as bandas observadas para o SAPO-5 são achatadas e largas, o que dificultou a medida de área. Ainda assim, o espectro desse suporte exibiu a presença de cinco bandas, nas mesmas regiões, que as zeólitas Beta, relacionadas à existência dos sítios ácidos de Brönsted e Lewis.

As bandas de absorção em torno de  $1550$  e  $1640\text{cm}^{-1}$ , são indicativas da presença dos sítios de Brönsted e suas áreas foram usadas para quantificação destes sítios ácidos.

Os sítios de Lewis, também presentes, foram identificados através das vibrações das bandas em torno de  $1630$  e  $1460\text{cm}^{-1}$ .

A interação entre os sítios de Lewis e de Brönsted foi observada numa superposição de sinais verificada em  $1490\text{cm}^{-1}$ .

MONTOYA-URBINA *et al.*, (1998) obtiveram o SAPO-5 pelo método bifásico e com composição molar similar ao material utilizado neste trabalho e observou por IV de piridina espectro semelhante ao aqui encontrado.

A quantificação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para a amostra de SAPO-5 é apresentada na Tabela 12 e foi determinada a partir dos espectros de piridina adsorvida na região de  $1565-1510\text{cm}^{-1}$  e  $1470-1420\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As áreas integradas das bandas atribuídas aos sítios ácidos foram calculadas em unidade arbitrária de absorbância. Os erros percentuais também variaram em média 0,4 entre cada medida.

**TABELA 12**

Acidez do SAPO-5 por adsorção de piridina

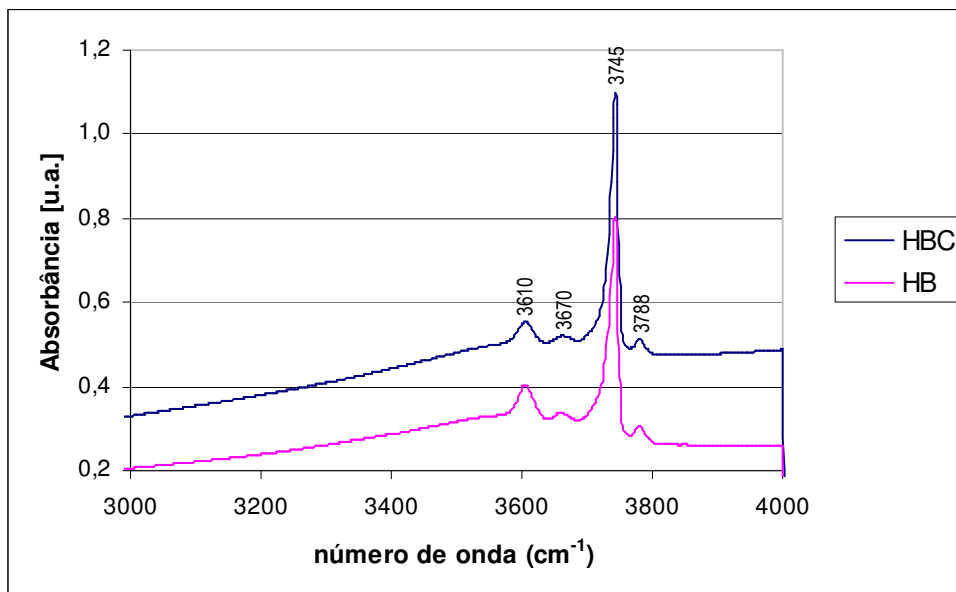
Amostra	Acidez [u.a]					
	Brønsted			Lewis		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
<b>SAPO-5</b>	2,2	2,1	0,8	1,0	1,1	0,6

Da mesma forma que os suportes de zeólita Beta, o SAPO-5 apresentou menor área relativa aos sítios de Brønsted e de Lewis para as leituras realizadas a maiores temperaturas, devido à maior dessorção da piridina. Todavia, considerando os erros percentuais da técnica, percebe-se, na Tabela 12 que os valores podem ser considerados equivalentes tanto para os sítios de ácidos de Brønsted como para os de Lewis.

#### 5.1.2.4. Infravermelho na região de OH

##### 5.1.2.4.1. Suporte zeólita Beta

Na Figura 43 são mostrados os espectros de infravermelho na região de 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , típica de vibrações do grupamento O-H, dos suportes HB e HBC.



**Figura 43:** Espectros IV na região de OH para os suportes HB e HBC

De acordo com alguns pesquisadores (KIRICSI *et al.*, 1994), cinco tipos de grupos hidroxil podem ser encontrados e distinguidos por IV: hidroxilas ácidas Si-OH-Al (sítios ácidos de Brönsted), na região em torno de 3605  $\text{cm}^{-1}$ ; grupos OH unidos a Al extra-reticulares (3660–3680  $\text{cm}^{-1}$ ); grupos silanóis internos (3730  $\text{cm}^{-1}$ ); grupos silanóis terminais (3745  $\text{cm}^{-1}$ ) e OH unido a um Al (3782  $\text{cm}^{-1}$ , HF – alta frequência) (JIA, MASSIANI e BARTHOMEUF, 1993). O Al-OH (HF) é definido como: uma espécie transiente (KIRICSI *et al.*, 1994); como espécies incomuns de Al ligados à estrutura (BECK e HAW, 1995); como uma espécie de Al unido à estrutura e segundo BOURGEAT-LAMI *et al.*, (1991) ainda é desconhecida a natureza exata dessa espécie.

Verifica-se que o suporte HB apresentou espectro similar ao HBC, estes são apresentados na Figura 43, onde quatro bandas foram atribuídas: às ligações do grupo hidroxila Si-OH-Al fortemente ácidas (3610 $\text{cm}^{-1}$ ); aos grupos OH ligados ao alumínio fora da rede (3670 $\text{cm}^{-1}$ ); às hidroxilas dos grupos silanóis terminais (Si-OH), não ácidas (3745 $\text{cm}^{-1}$ ) e aos grupos OH unido a um Al (3788  $\text{cm}^{-1}$ , HF).

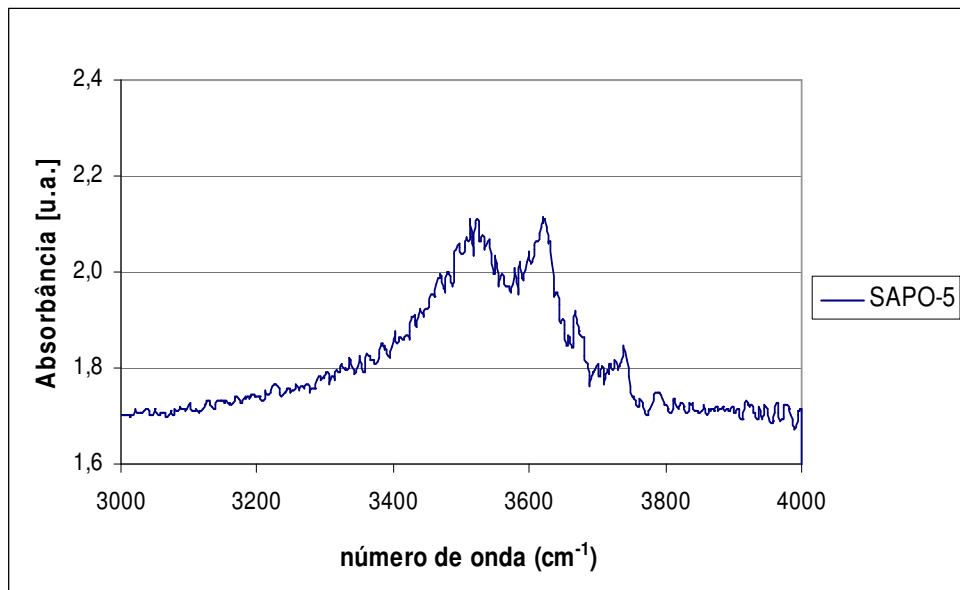


Segundo os estudos de KIRICSI *et al.*, (1994), a concentração de grupos OH terminais é determinada primariamente pelo tamanho dos cristais formados durante a síntese da zeólita Beta. Partículas menores requerem mais grupos OH para fechar as esferas de coordenação do silício na superfície externa. Segundo os autores, geralmente a síntese da zeólita Beta gera pequenos cristais aglomerados apresentando banda intensa na região de  $3745\text{cm}^{-1}$  devido aos grupos terminais OH que não são influenciados por tratamentos do tipo troca iônica ou adsorção de moléculas básicas tal como a piridina. Estas observações são concordantes com os resultados encontrados neste trabalho. A banda em  $3610\text{cm}^{-1}$  referente às ligações dos grupos OH fortemente ácidas apresentou banda ligeiramente maior área para o suporte HB, caracterizando uma maior acidez para esta. Entretanto, observa-se que as áreas das bandas na região de  $3670\text{cm}^{-1}$  são praticamente iguais, indicando que a quantidade de grupos silanóis terminais ligados aos alumínios fora da rede são equivalentes.

#### 5.1.2.4.1. Suporte SAPO-5

Na Figura 44 é apresentado o espectro de IV na região de  $3000$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ , típica de vibrações do grupamento O-H, do suporte SAPO-5.

Segundo a literatura (MARTENS *et al.*, 1988; ZIBROWIUS, LBLILER e HUNGER, 1992; URBINA, 1997) quatro tipos de bandas podem ser observadas em material silicoaluminofosfatos do tipo SAPO-5, que se referem aos grupos terminais Si-OH e P-OH, e pontes de grupos hidroxil isoladas e em interação com o suporte.



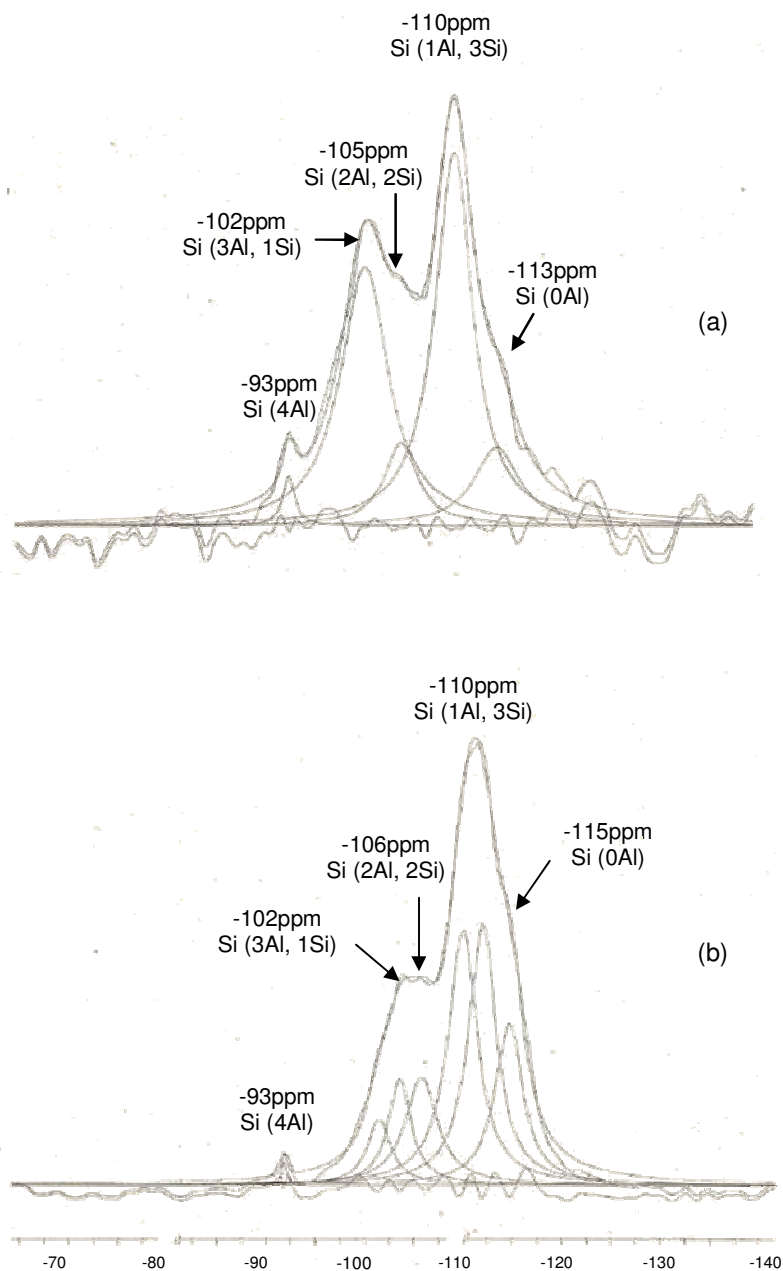
**Figura 44:** Espectros IV na região de OH para o suporte SAPO-5

Embora o espectro para este suporte tenha apresentado uma relação sinal/ruído alta, percebem-se claramente as quatro bandas referentes aos grupos hidroxil na região de alta frequência, sugeridas na literatura (MARTENS *et al.*, 1988; ZIBROWIUS, LBLILER e HUNGER, 1992; URBINA, 1997). Nas regiões em torno de 3740 e 3670 $\text{cm}^{-1}$  percebe-se o surgimento de bandas associadas aos grupos terminais Si-OH e P-OH, respectivamente. A banda em torno de 3630 $\text{cm}^{-1}$  é associada os grupos isolados Si-OH-Al e em 3530 $\text{cm}^{-1}$  é característica dos grupos OH que interagem adicionalmente com os átomos de oxigênio na superfície do suporte.

#### 5.1.2.5. Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$

##### 5.1.2.5.1. Suporte zeólita Beta

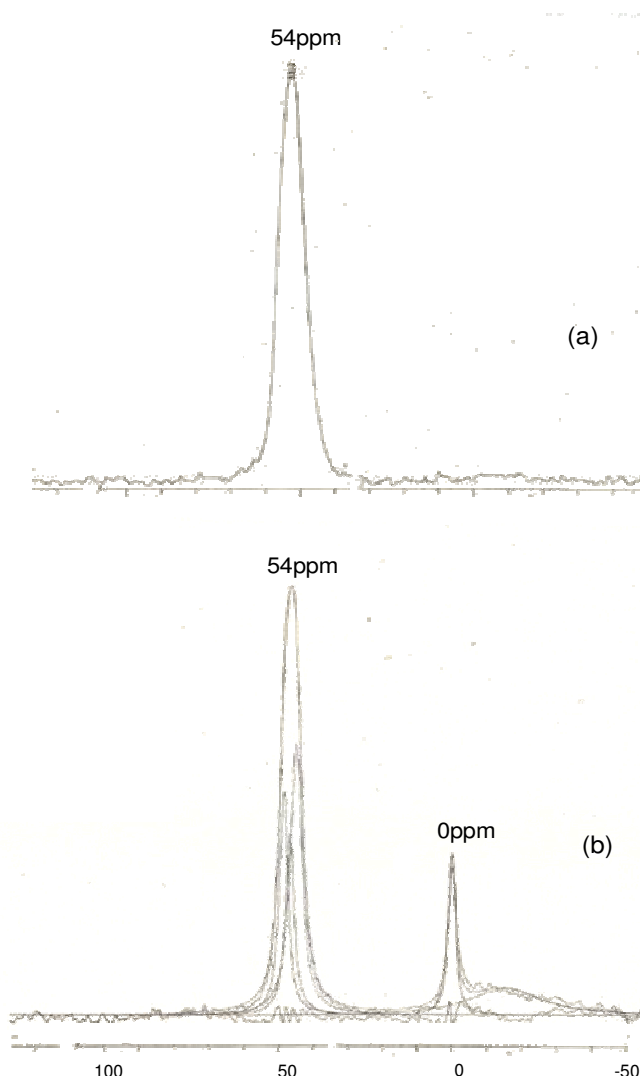
Os ambientes químicos dos átomos de Si, Al e P dos suportes zeolíticos HB, HBC e SAPO-5 foram estudados usando a técnica Ressonância Magnética Nuclear (MAS RMN) no estado sólido. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  das zeólitas HB e HBC são apresentados na Figura 45 (a) e (b), respectivamente.



**Figura 45:** Espectros de RMN MAS do  $^{29}\text{Si}$  da zeólita Beta (a) HB e (b) HBC

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  das zeólitas HB e HBC apresentados na Figura 45(a) e (b), respectivamente, exibiram cinco bandas similares. De acordo com estudos precedentes (BOURGEAT-LAMI *et al.*, 1991; BORADE e CLEARFIELD, 1996; CARVALHO, 1996) as bandas em aproximadamente -115ppm (-113ppm) são atribuídas ao Si (0Al); -110ppm são atribuídas ao Si(1Al, 3Si) e ainda ao silanol Si(0Al, 1OH); a -106ppm (-105ppm) referem-se aos sinais de Si(2Al, 2Si); a -102ppm são associadas a Si(3Al, 1 Si) e a última banda em -93ppm são relacionadas ao Si(4Al), na segunda esfera de coordenação.

Na Figura 46 (a) e (b) é apresentado o espectro  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS da zeólita HB e HBC, respectivamente.



**Figura 46:** Espectros de RMN MAS do  $^{27}\text{Al}$  da zeólita Beta (a) HB e (b) HBC

Verifica-se que esta zeólita contém somente átomos de Al em coordenação tetraédrica, visto apresentar somente linhas de resolução em torno do deslocamento químico 54ppm, indicando, desta forma, que todo o Al apresenta-se na sua forma tetraédrica, ou seja, faz parte da estrutura. Entretanto, os resultados de IV na região de OH fez referência a uma pequena banda ( $3670\text{cm}^{-1}$ ) associada aos grupos OH unidos a alumínio extra-estrutural.

De acordo com JIA, MASSIANI e BARTHOMEUF (1993), a interpretação dos sinais  $^{27}\text{Al}$  RMN a 0ppm em zeólitas Beta protônica requer muita atenção, pois, pode ocorrer transformações reversíveis da configuração do Al dependendo da natureza dos cátions ou das bases adsorvidas no material. Assim, considera-se que pequenas quantidades de Al em coordenações octaédricas se formaram, provavelmente, durante o processo de adsorção da piridina no suporte para as medidas de IV. Note-se que a relação Si/Al, observada por análise química (Si/Al = 7,9 - Tabela 10) e RMN (Si/Al = 8,2 - Tabela 13), são equivalentes, se considerarmos o erro percentual da técnica, assim, pode-se considerar que provavelmente todo o Al está na sua forma tetraédrica.

Para o suporte HBC os resultados apresentaram conformidade com a análise química e IV de piridina, pois, o espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  apresentado na Figura 46 (b), mostra, além da banda intensa em aproximadamente 54ppm, atribuída ao alumínio tetraédrico da rede, um sinal aproximadamente em 0ppm associado ao alumínio extra-reticular, presente na forma octaédrica.

Na Tabela 13 são apresentadas relações Si/Al e SAR e das percentagens de Al tetraédricos e octaédricos, obtidas para os suportes de zeólita Beta. A relação Si/Al foi calculada a partir dos espectros de  $^{29}\text{Si}$  através da integração das áreas dos picos presentes, por convolução.

**TABELA 13**

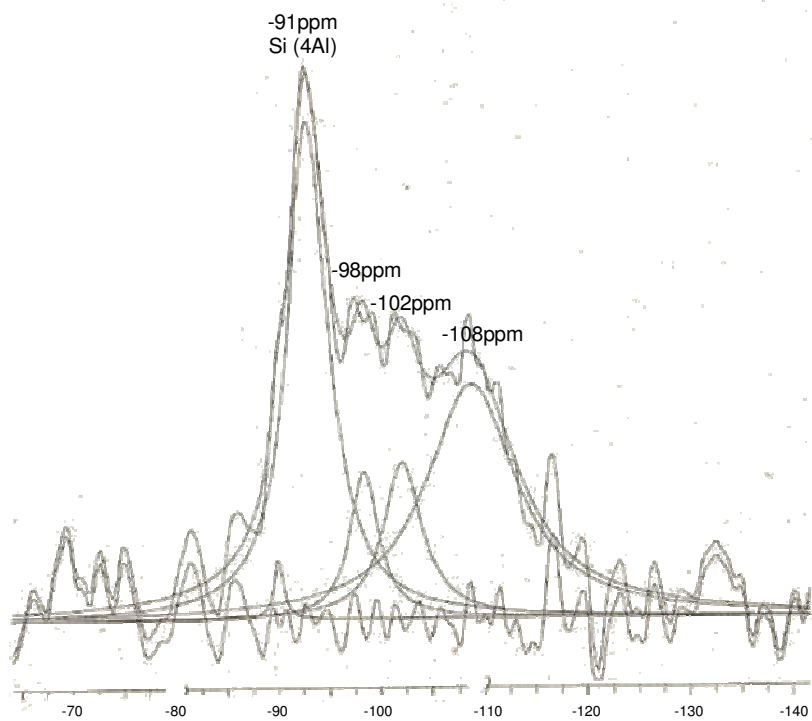
Determinações das relações Si/Al e SAR e das % de Alumínios tetraedricamente coordenados e octaédricos para os suportes de Beta

<b>Suporte</b>	<b>Si/Al</b>	<b>SAR</b>	<b>Al (%) tetraédricos (~54ppm)</b>	<b>Al (%) Octaédricos (~0ppm)</b>
<b>HBC</b>	13,8	27,7	85,9	14,1
<b>HB</b>	8,2	16,4	100	0

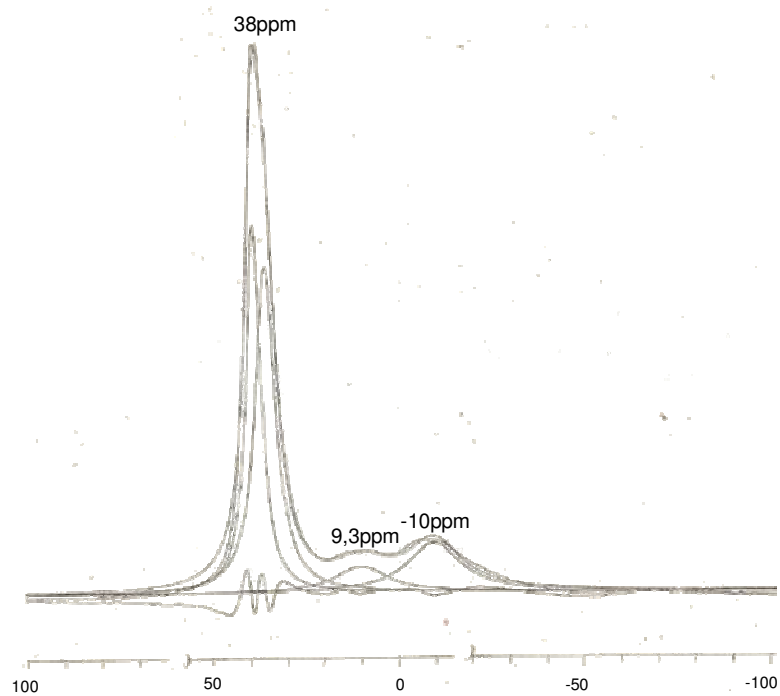
#### 5.1.2.5.2. Suporte SAPO-5

Na Figura 47 é apresentado o espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS do suporte de SAPO-5. O sinal mais intenso desse espectro (-91ppm) foi atribuído ao ambiente de silício tetraédrico, Si (4Al), presentes na amostra (BODDENBERG, RADHA RANI e REINER GROSSE, 2004). Segundo MARTENS *et al.*, (1990b) os outros sinais encontrados a -98ppm, a -102ppm e a -108,7ppm representam ambientes de Si dos conhecidos domínios zeolíticos, Si (2Al, 2Si), Si (1Al, 3Si) e Si (4Si), respectivamente. A ausência de outras bandas na região do deslocamento químico de -86 a -111ppm exclui a possibilidade da presença de ambientes P-O-Si (MARTENS *et al.*, 1989).

De acordo com MONTOYA-URBINA *et al.*, (1988) o espectro do  $^{27}\text{Al}$  RMN, apresentado na Figura 48, consiste em um sinal dominante a 38ppm que foi atribuído aos átomos de Al tetraédricos na estrutura cristalina do SAPO-5, representando cerca de 75% dos alumínios presentes. Outras duas bandas foram observadas: a -10ppm que pode ser devido à presença de espécies penta-coordenadas e o sinal em -9,3ppm foi atribuído às espécies de alumínios octaédricos ligados a fósforo.

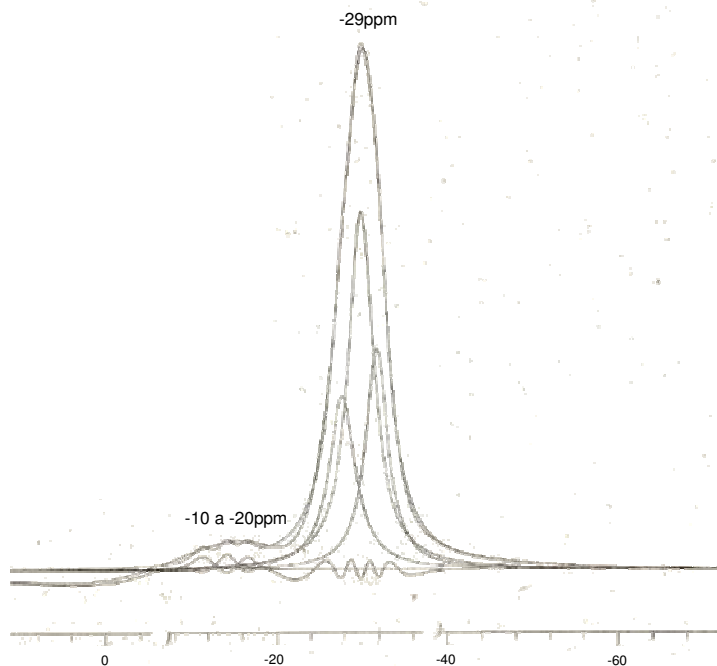


**Figura 47:** Espectros de RMN MAS do  $^{29}\text{Si}$  do SAPO-5



**Figura 48:** Espectros de RMN MAS do  $^{27}\text{Al}$  do SAPO-5

Na Figura 49 é apresentado o espectro do  $^{31}\text{P}$  RMN MAS do SAPO-5, vendo-se um banda principal em aproximadamente -29ppm que indica um ambiente uniforme dos átomos do fósforo tetraedricamente coordenados P (4Al), isso é bem verdade considerando a inexistência de ambientes P-O-Si. As outras pequenas bandas encontradas entre -10 e -20ppm correspondem a 4% de outras espécies de fósforo que podem estar sob a forma de polifosfatos ligados a alumínio.



**Figura 49:** Espectros de RMN MAS do  $^{31}\text{P}$  do SAPO-5

### 5.1.3. Discussão dos Resultados

Nos resultados de análise química, viu-se que a relação Si/Al para os suportes de zeólita Beta foram praticamente os mesmos. Fazendo um comparativo destes resultados com os obtidos por RMN, constatou-se a presença de espécies de alumínio fora da rede apenas para o suporte de Beta comercial (HBC), pois, a razão Si/Al global (AQ) foi menor que a razão Si/Al de rede (RMN).

Os resultados de área específica e volume de poros dos suportes de zeólita Beta HB e HBC e do SAPO-5 estão dentro dos valores esperados para esses

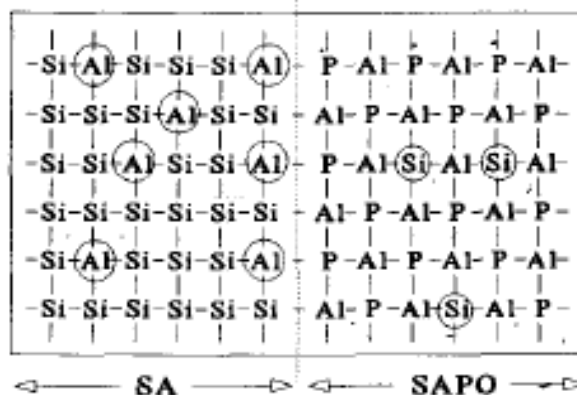


suportes, de acordo com a literatura. A partir desses resultados observou-se uma maior área e microporosidade para o suporte HB em relação ao HBC.

Os resultados de difração de raios-X dos suportes calcinados mostram a presença de picos nas regiões características da zeólita Beta e SAPO-5, semelhantemente aos difratogramas encontrados na literatura (CAMBLOR *et al.*, 1998; OLIVEIRA *et al.*, 2004a; WANG *et al.*, 2003). A análise de DRX evidenciou modificações na intensidade relativa do pico principal no ângulo  $2\theta=23^\circ$  para o suporte HBC, entretanto, a amostra apresentou-se cristalina.

As características cristalinas das fases dos suportes microporosos de zeólita Beta e SAPO-5 foram observadas também por difração de elétrons e através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar a manutenção da fase cristalina do suporte HBC, embora tenha sido identificado por DRX o comprometimento da cristalinidade através da diminuição de intensidade dos picos.

Para o SAPO-5, os resultados de MET identificaram alterações na morfologia do suporte, e ainda observou-se uma fase distinta característica dos domínios zeolíticos, comumente encontrados em alguns SAPO's. Uma representação hipotética da distribuição dos átomos presentes num cristal de SAPO-5 com domínios zeolíticos (SA), e domínios SAPO (que apresentam Si, Al e P) foi ilustrada por MARTENS *et al.*, (1990b) e é apresentada na Figura 50. Nos domínios SA não há presença de átomos de P.



**Figura 50:** Representação esquemática dos ambientes de Si, Al, e P nos domínios SA e SAPO do cristal do SAPO-n. Os elementos circulos indicam os sítios ácidos de Brønsted

**Fonte:** MARTENS *et al.*, 1990b

Os suportes foram caracterizados também por IV de piridina adsorvida. A adsorção de piridina na região do infravermelho permitiu identificar e quantificar a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, possibilitando avaliar a influência da acidez na reação proposta neste trabalho. Assim, os resultados de IV confirmaram que a zeólita HB apresentou maior número de sítios ácidos tanto de Brønsted como de Lewis.

Os resultados de infravermelho na região de OH confirmaram que, além da presença dos grupos silanóis, há a presença das hidroxilas ácidas – sítios de Brønsted, na superfície dos suportes, que segundo CORMA *et al.*, (1998), algumas vezes têm a função de isomerização secundária dos produtos que são primeiramente formados cataliticamente dentro da estrutura zeolítica com uma distribuição de produtos descrita por seletividade de forma geométrica.

Os resultados de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN dos suportes de zeólita Beta HB e HBC mostraram cinco picos razoavelmente bem resolvidos correspondentes às distribuições dos átomos de Si e Al em torno do núcleo de Si num centro tetraédrico  $\text{SiO}_4$ : Si (0Al); Si(1Al, 3Si) e Si(0Al, 1OH); Si(2Al, 2Si); Si(3Al, 1Si) e a última Si(4Al), na segunda esfera de coordenação. A partir da integração das áreas desses espectros foi possível conhecer a distribuição Si/Al da rede cristalina, que mostrou que a razão Si/Al foi menor para o suporte HB.

Os resultados de  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN nas amostras de zeólita HB e HBC mostraram que a maioria dos átomos de Al está em ambientes tetraédricos. Para o suporte HB viu-se que todos os átomos de Al fazem parte da rede cristalina. Entretanto, os resultados de análise química e IV mostram uma pequena quantidade de Al fora da rede, provavelmente gerados durante os processos de pré-tratamento dessas análises. Quanto ao suporte HBC, foi observado também um pico referente à presença de espécies de Al fora da rede cristalina. Estes resultados sugerem que durante a calcinação uma parte dos Al migrou para posições extra-reticulares, gerando um aumento da Si/Al da rede e, por conseqüência, uma diminuição do número de sítios ácidos do tipo Brønsted associados com os alumínio em posições tetraédricas.

Para o SAPO-5, os resultados de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN mostra que além da presença de espécies de Si (4Al), responsáveis pela geração dos sítios ácidos de Brønsted, outros ambientes de Si podem ocorrer nos conhecidos domínios

zeolíticos, ou aluminosilicatos (SA), incluindo Si (1Al, 3Si), Si (2Al, 2Si) e Si (4Si) e também gerar acidez de Brønsted. Isto é possível, pois, o SAPO é considerado um derivado da estrutura do  $\text{AlPO}_4$ , com uma alternância dos átomos de Al e P, em que parte dos átomos de P é substituído por Si. Assim cada átomo do Si nos domínios de SAPO (Figura 42) aparece no ambiente do Si (4Al) e gera um sítio ácido de Brønsted. Cada átomo Al introduz uma carga negativa líquida nos domínios SA correspondente ao sítio ácido de Brønsted. Nesse material ainda é possível observar locais ácidos nas fronteiras entre esses dois diferentes domínios. Tais domínios também foram observados nos resultados de MET/ EDX.

Os resultados do  $^{27}\text{Al}$  MAS RMN indicaram que a maioria dos Al presentes na amostra de SAPO-5 estão incorporados na estrutura no estado tetra-coordenado.

O deslocamento químico do  $^{31}\text{P}$  da amostra de SAPO-5 foi definitivamente atribuído ao P em coordenação tetraédrica, indicando um ambiente relativamente uniforme dos átomos de P na amostra.

## 5.2. Caracterização dos Catalisadores Óxidos

### 5.2.1. Resultados de caracterização textural e química

#### 5.2.1.1. Composição e propriedade físico-químicas

Na Tabela 14 são apresentados os resultados de composição e propriedades físico-químicas dos catalisadores na forma de óxido. As concentrações de óxidos metálicos incorporados nos suportes foram obtidas por ICP-AES.

**TABELA 14**

Composição e propriedade físico-químicas dos catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta (HB e HBC) e SAPO-5

Amostra	Composição do catalisador (%)		Ni/Mo <sup>a</sup> (molar)	BET <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	BET <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	
	MoO <sub>3</sub>	NiO				Total	Microporos <sup>d</sup>
<b>HB</b>	-	-	-	<b>638</b>	-	<b>0,42</b>	<b>0,25</b>
HB NM02	13,5	3,8	0,5	425	514	0,30	0,17
NiHB NM02	13,0	3,8	0,6	440	529	0,33	0,13
<b>HBC</b>	-	-	-	<b>592</b>	-	<b>0,67</b>	<b>0,17</b>
HBC NM01	8,9	3,6	0,8	453	518	0,55	0,12
HBC NM02	13,7	3,8	0,5	409	496	0,47	0,11
HBC NM03	18,2	3,7	0,4	355	455	0,46	0,10
<b>SAPO-5</b>	-	-	-	<b>327</b>	-	<b>0,18</b>	<b>0,15</b>
SAPO-5 NM01	9,1	3,7	0,8	72	82	0,04	0,03
SAPO-5 NM02	13,8	3,8	0,5	93	113	0,05	0,04
SAPO-5 NM03	18,9	4,0	0,4	87	106	0,05	0,03

<sup>a</sup> Relação atômica entre Ni e Mo

<sup>b</sup> Área específica BET

<sup>c</sup> Área específica corrigida (por massa de suporte)

<sup>d</sup> calculado pelo método t-plot

Os teores de óxidos de molibdênio ou de níquel ficaram próximos da composição nominal de cada um dos catalisadores, confirmando que o método de preparação empregado foi adequado.

Após a impregnação com Mo e Ni, uma diminuição de área superficial BET e volume total de poros foram observados nos catalisadores finais (Tabela 8). Essa diminuição foi muito mais pronunciada nos catalisadores a base de SAPO-5. São vários os autores (THORET *et al.*, 1993; OKAMOTO, 1998a; CAMBLOR *et al.*, 1998) que atribuem esse fato à destruição parcial da estrutura do suporte após a impregnação do Mo e subsequente calcinação entre 350-450°C. Por outro lado, a migração dos óxidos para o interior dos canais de materiais microporosos pode proporcionar um bloqueio parcial dos poros, que contribui para a diminuição de volume de microporos. De fato, essas especulações justificam a diminuição acentuada de área específica e volume de microporos nos catalisadores suportados em SAPO-5, pois, constatou-se que após a introdução do Mo e calcinação a 450°C houve uma redução de área de 70% aproximadamente em relação ao suporte puro, conforme resultados apresentados na Tabela 15.

**TABELA 15**

Redução de área específica após introdução de Mo nos catalisadores suportados em SAPO-5

<b>Amostras</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume Microporo (cm<sup>3</sup>/g)</b>
SAPO-5	355	0,15
10%MoSAPO-5	94	0,06
15%MoSAPO-5	131	0,08
20%MoSAPO-5	109	0,07

Ainda na Tabela 8 são apresentados os valores corrigidos de área BET (área específica por massa de suporte) para todos os catalisadores, obtidos ao se descontar a contribuição em peso dos óxidos de Ni e Mo introduzidos. Assim, foi possível observar que os valores de área corrigidos ficaram próximos aos valores do suportes, exceto para os catalisadores suportados em SAPO-5. Para os

catalisadores suportados em zeólita Beta, a diferença entre a área corrigida por massa de suporte e a área BET foi de  $\pm 17\%$ , assim, considerando que o erro da técnica é de  $\pm 10\%$ , percebe-se que a queda de área ( $\pm 17\%$ ) está de acordo com o esperado.

Entre os catalisadores suportados em zeólita Beta, a diferença entre as áreas foi mais acentuada nos suportados em HBC, onde se percebe maior tendência de queda para o catalisador HBC NM03, que apresenta menor relação Ni/Mo.

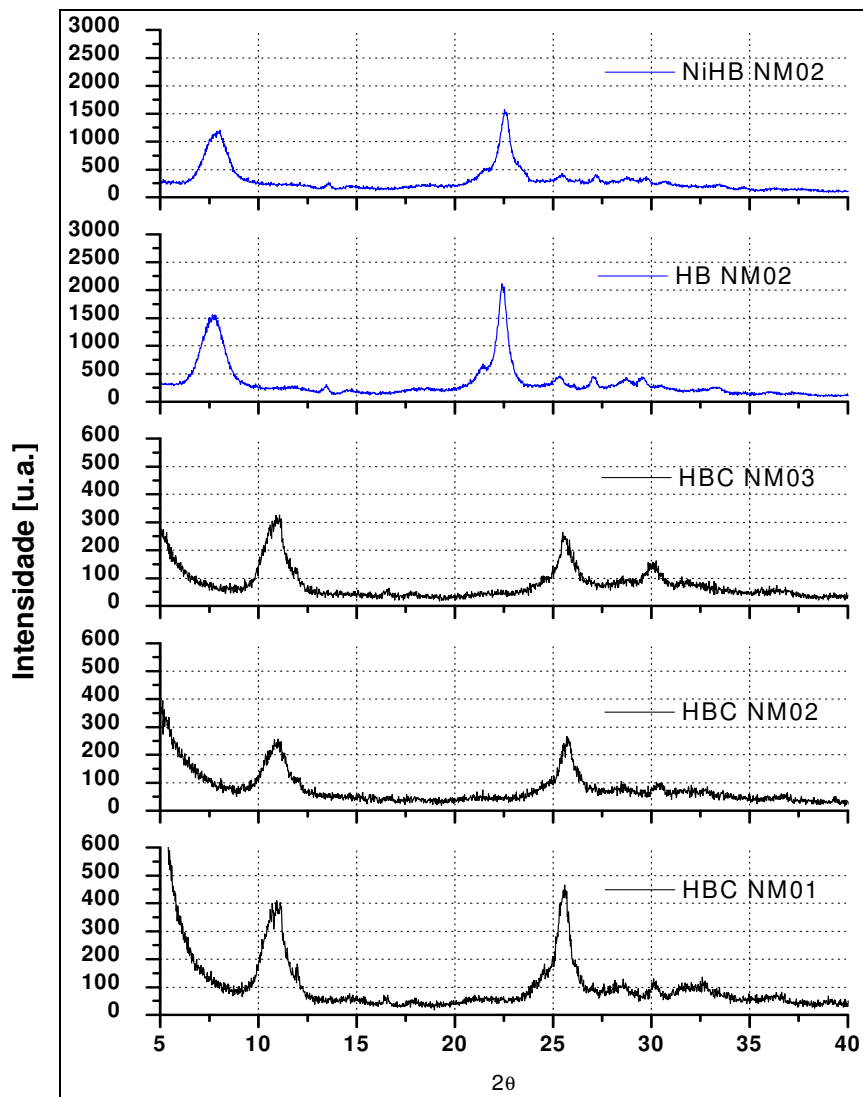
## **5.2.2. Caracterização Estrutural**

### **5.2.2.1. Difração de raios-X (DRX)**

#### **5.2.2.1.1. Suportados em zeólitas Beta (HB e HBC)**

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores NiMo suportados nas zeólitas Beta (HB e HBC) são exibidos na Figura 51.

Para os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta (HB e HBC), os resultados de difração de raios-X não evidenciaram picos relacionados aos agregados mássicos da fase ativa e/ou fases cristalinas de compostos resultantes da interação entre Ni e Mo. Os resultados de difração para os catalisadores são indicativos de uma boa distribuição dos óxidos metálicos sob a estrutura cristalina, devido à largura dos picos e à ausência de picos relacionados ao Ni e Mo e outras partículas pequenas. Contudo, não se elimina a possibilidade de existirem cristais de Ni e Mo com tamanho inferior a 4nm que não foram detectados pelos raios-X.



**Figura 51:** Difratogramas de raios-X dos catalisadores NiMo suportados nas zeólitas Beta HB e HBC

Após a impregnação com os óxidos de Ni e Mo, houve uma diminuição nas intensidades relativas dos picos em todos os catalisadores, além disto, um deslocamento dos picos em direção a maiores ângulos foi observado nos catalisadores NiMo suportados em HBC, indicando, segundo HIGGINS *et al.*, (1988), que pode ter ocorrido um aumento nos defeitos estruturais do suporte sem alterar significativamente a sua cristalinidade.

### 5.2.2.1.1. Suportados em SAPO-5

Para os catalisadores suportados em SAPO-5 os difratogramas de raios-X são apresentados na Figura 52.

As intensidades dos picos de difração foram relativamente mais baixas do que aquelas observadas no suporte puro (Figura 28), revelando decréscimo de cristalinidade ocasionado pela incorporação do Ni e Mo. Observa-se, para todos os catalisadores, o surgimento de alguns picos nas regiões em torno de  $2\theta = 12,7^\circ$ ,  $23,3^\circ$ ,  $27,4^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $35,5^\circ$  e  $38,9^\circ$  correspondem às reflexões (020), (110), (021), (101), (041) e (060), respectivamente, do  $\text{MoO}_3$  cristalino (JCPDS: 35-0609, 2003). O pico em  $2\theta = 12,7^\circ$ , coincide com reflexão (110) do SAPO-5, o que dificulta a sua detecção, porém, percebe-se um leve alargamento do pico para esse ângulo no catalisador com maior teor de Mo (SAPO-5 NM03). Verifica-se ainda, que com o aumento no teor de fase, há um aumento das intensidades das reflexões referentes ao  $\text{MoO}_3$ .



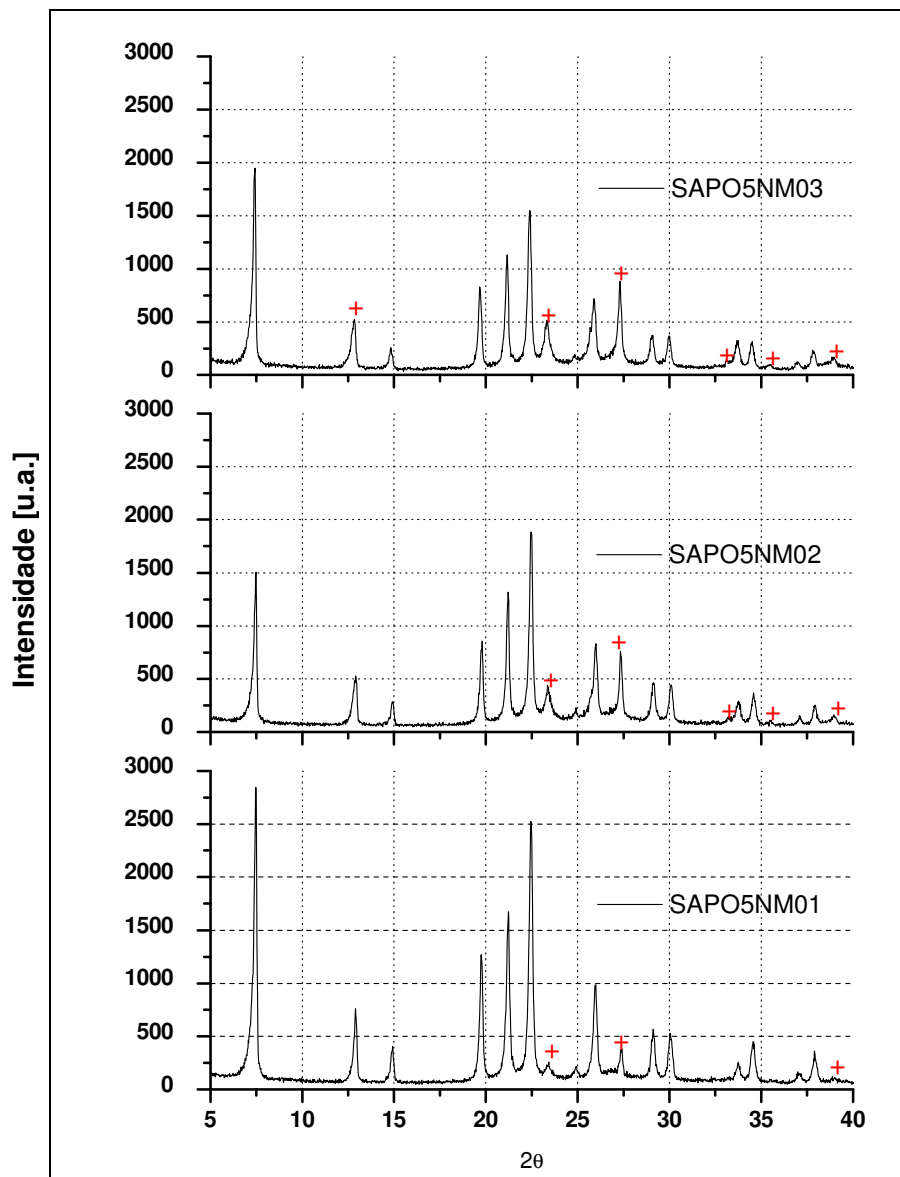


Figura 52: Difratogramas de Raios-X dos catalisadores NiMo suportados no SAPO-5

### 5.2.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microanálise por Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

#### 5.2.2.2.1. Suportados em zeólitas Beta (HB e HBC)

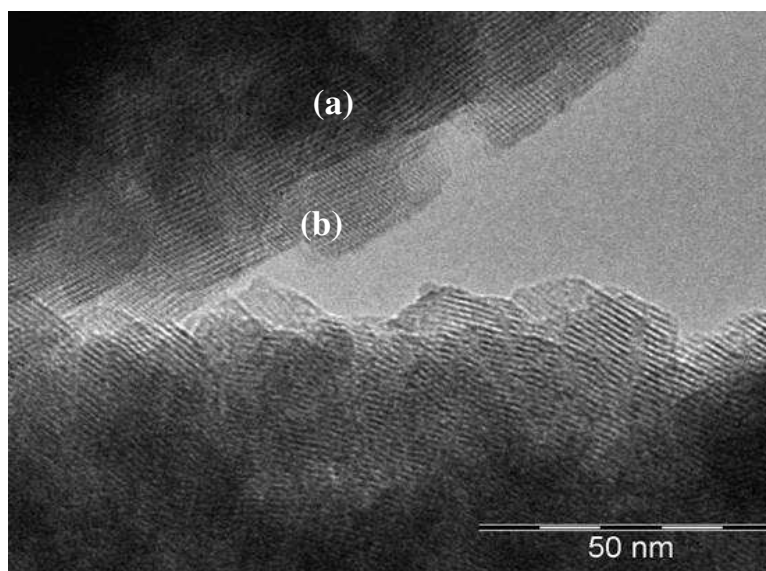
As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para todos os catalisadores suportados em zeólita Beta: HB NM02, NiHB NM02, HBC NM01, HBC NM02 e HBC NM03, e são apresentados nas Figuras de 53, 55, 57, 59 e 61 respectivamente.

As imagens mostraram a manutenção da fase dos suportes, através da preservação da fase cristalina do material após impregnação dos óxidos de metais, se comparado com as imagens de MET dos suportes (Figuras 29, 32 e 35).

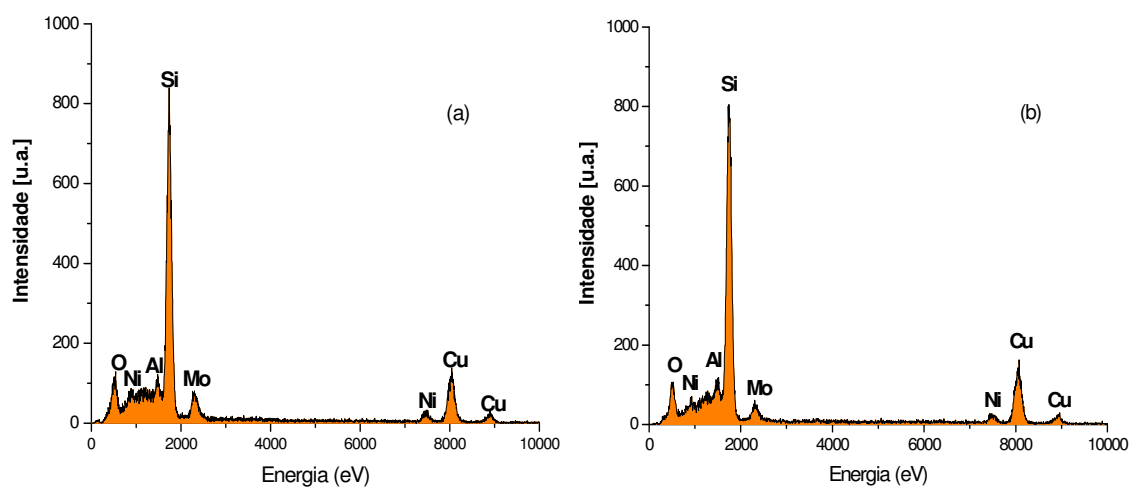
Independente do teor de fase ativa impregnado, nenhum aglomerado mássico de Ni e Mo ou defeitos ocasionados pela inserção destes na estrutura foram evidenciados por MET. Regiões escuras foram observadas em todas as imagens dos catalisadores suportados em zeólita Beta, mas, não foram atribuídas a uma maior quantidade de agregados mássicos de Ni e Mo, uma vez que a intensidade dos picos dos espectros de EDX feitos nessas amostras, relaciona-se com a quantidade do elemento identificado naquela região e sofre variação de domínio a domínio. Assim, as regiões escuras vistas nas imagens foram relacionadas com a sobreposição de partículas do catalisador, ocasionadas por uma maior deposição de material no porta-amostra.

Várias zonas do catalisador foram examinadas por EDX e em todas elas, foram detectados Ni e Mo.

Duas regiões (a) e (b) foram marcadas em cada imagem, indicando o local aproximado, onde foram realizadas as análises por EDX e seus espectros são apresentados nas Figuras 54 (a e b), 56 (a e b), 58 (a e b), 60 (a e b) e 62 (a e b), relacionados aos catalisadores HB NM02, NiHB NM02, HBC NM01, HBC NM02 e HBC NM03, respectivamente.



**Figura 53:** Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HB NM02



**Figura 54:** Espectros de EDX do catalisador HB NM02 (a) parte escura (b) parte clara

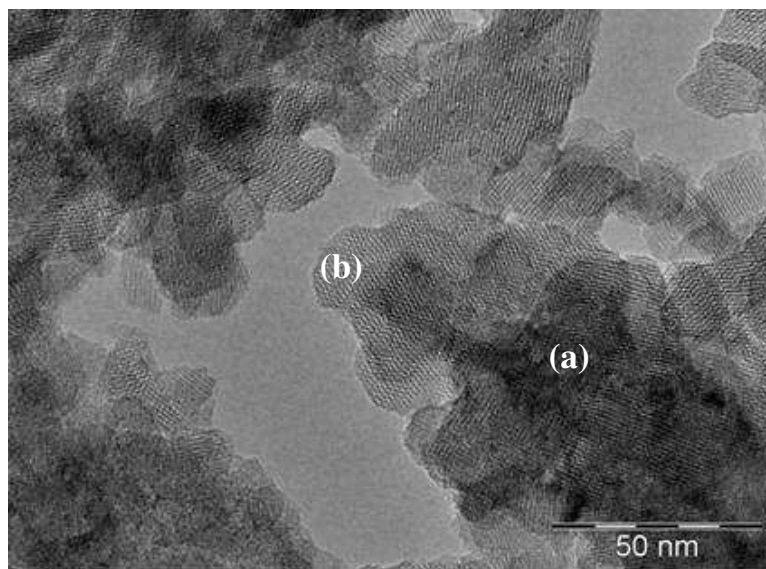


Figura 55: Microscopia eletrônica transmissão do catalisador NiHB NM02

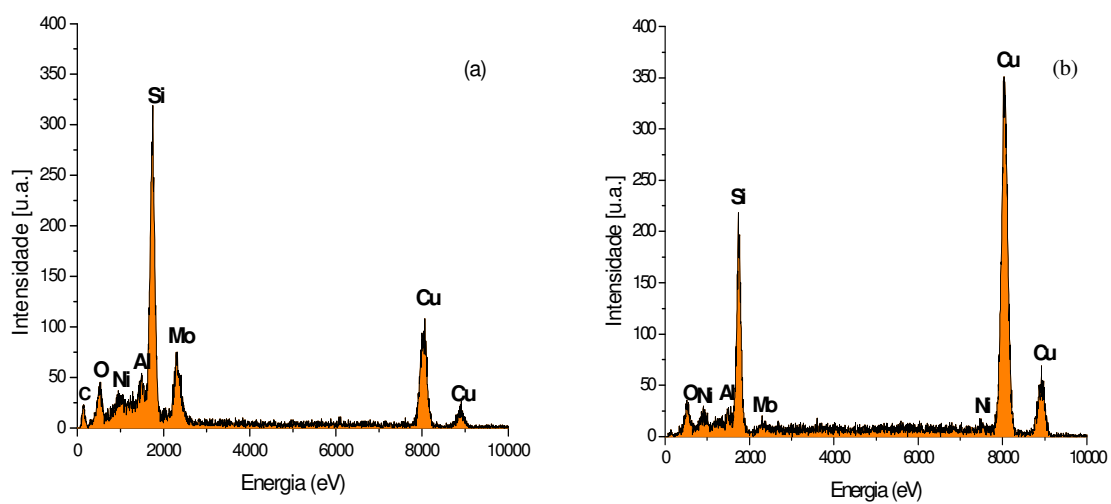
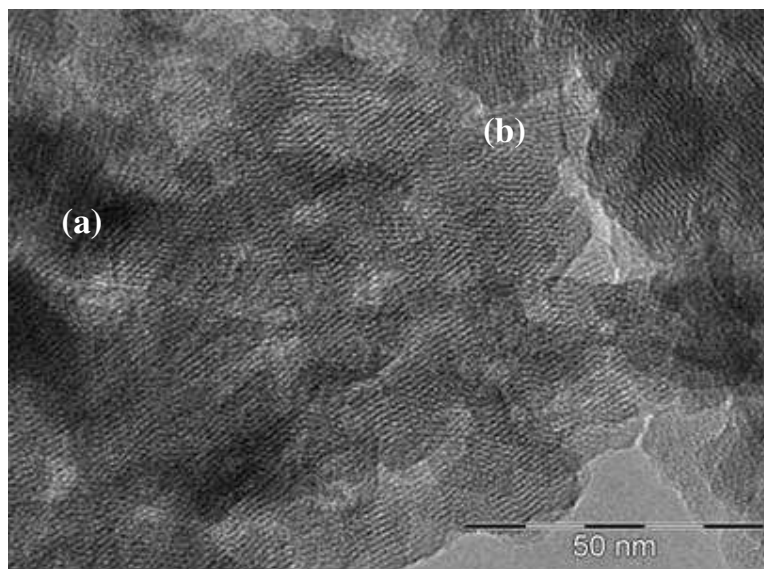
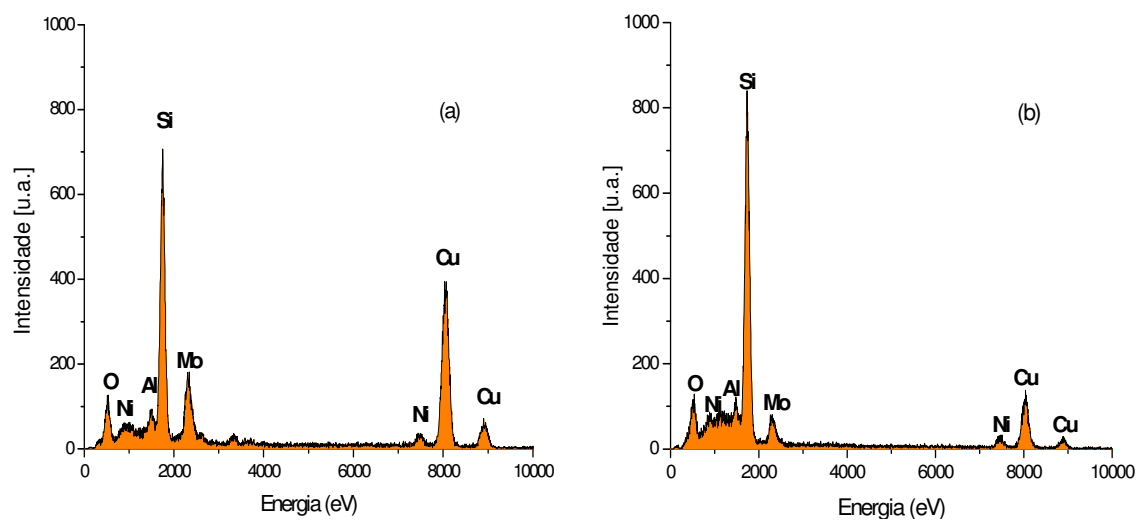


Figura 56: Espectros de EDX do catalisador NiHB NM02 nas regiões: (a) escura (b) clara



**Figura 57:** Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HBC NM01



**Figura 58:** Espectros de EDX do catalisador HBC NM01 nas regiões: (a) escura (b) clara

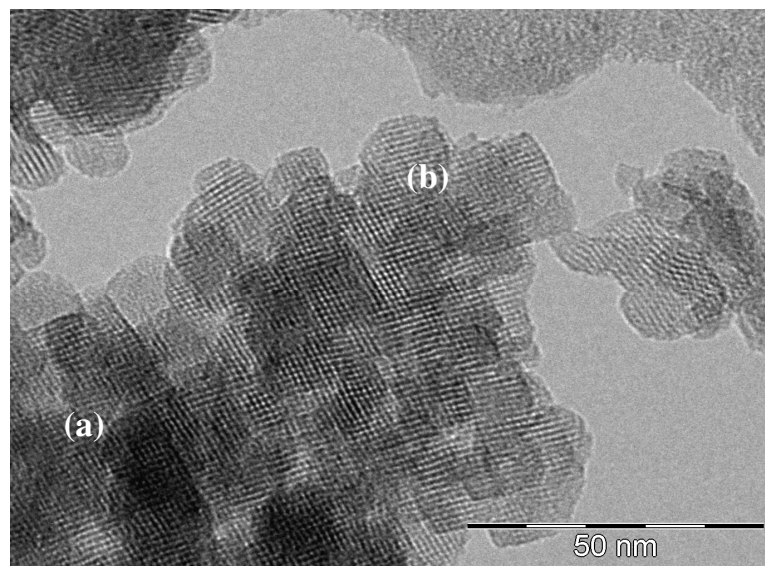


Figura 59: Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HBC NM02

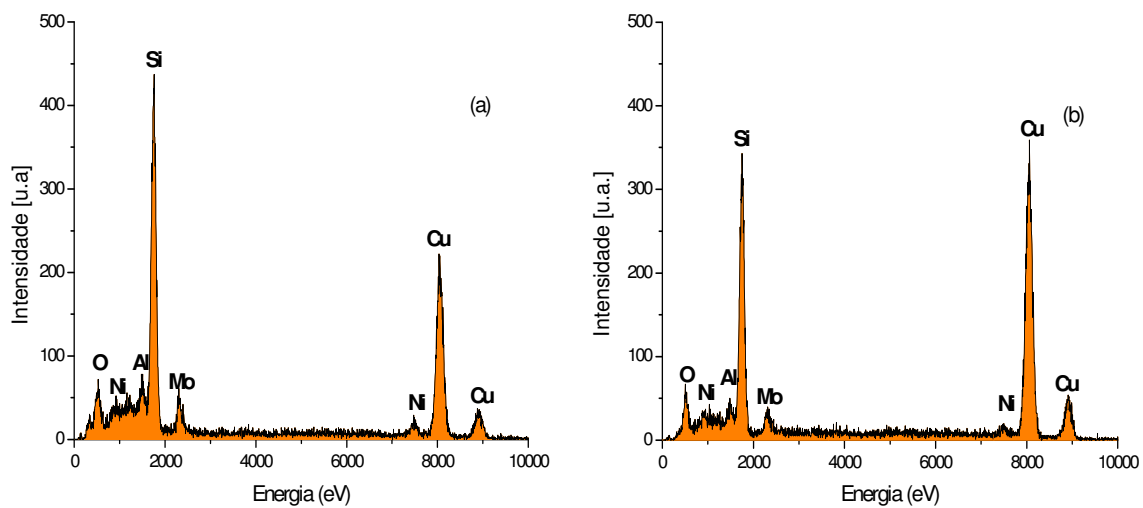
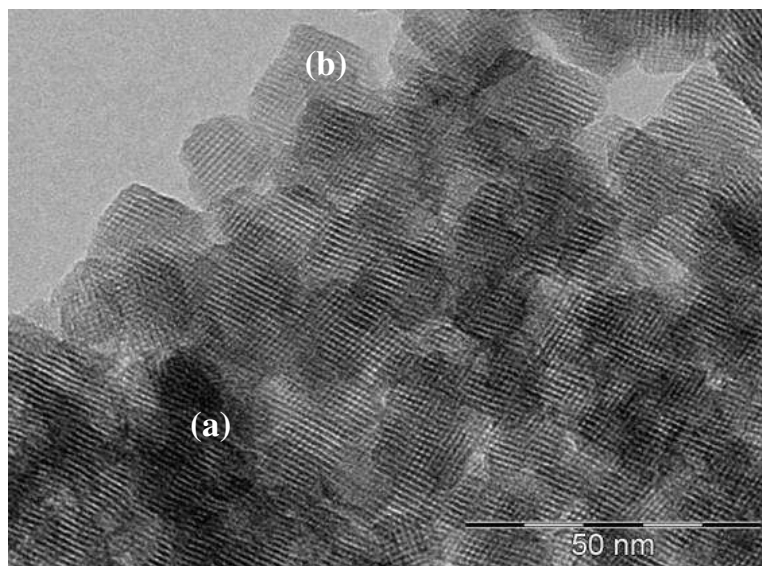
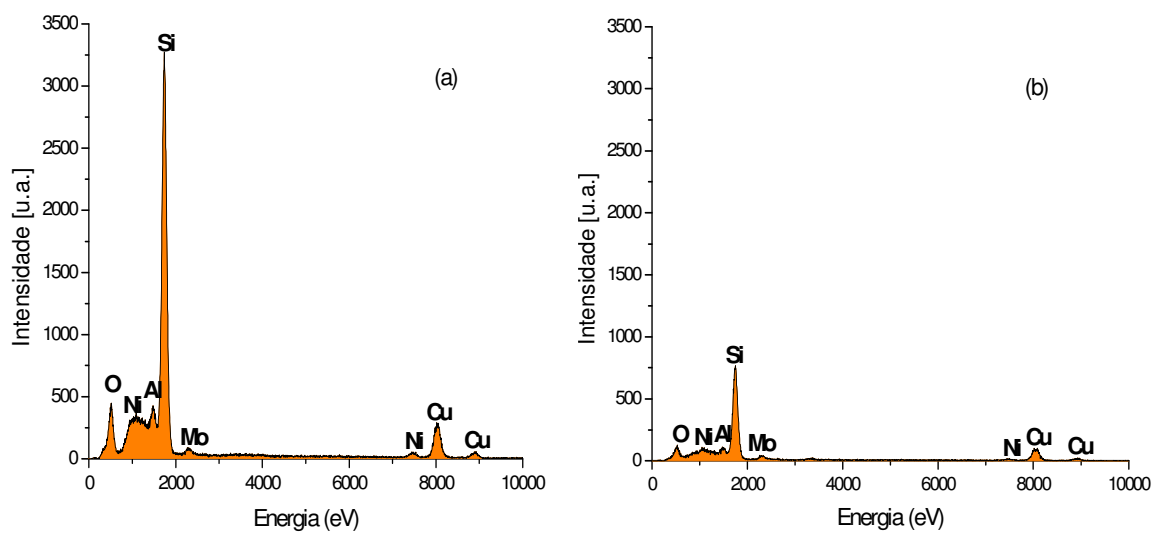


Figura 60: Espectros de EDX do catalisador HBC NM02 nas regiões: (a) escura (b) clara



**Figura 61:** Microscopia eletrônica transmissão do catalisador HBC NM03



**Figura 62:** Espectros de EDX do catalisador HBC NM03 nas regiões: (a) escura (b) clara

#### 5.2.2.2. Suportados em SAPO-5

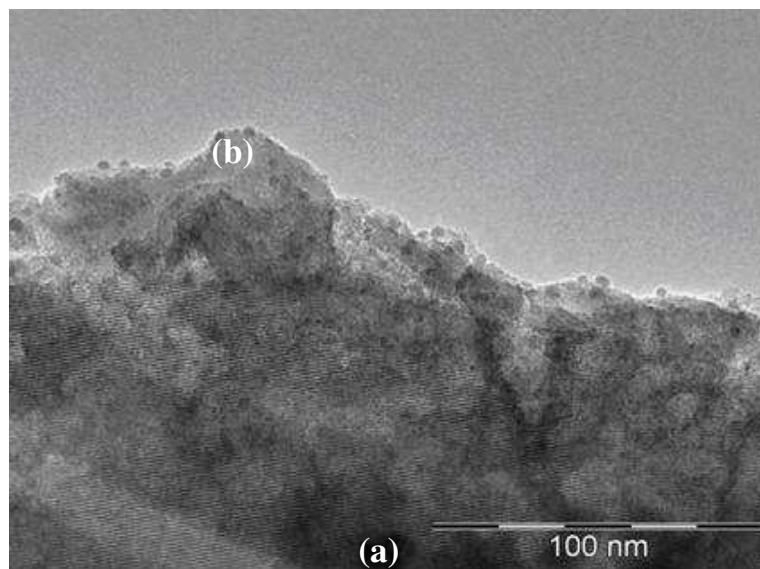
Para os catalisadores SAPO-5 NM01, SAPO-5 NM02 e SAPO-5 NM03 as imagens de microscopia eletrônica de transmissão são apresentadas nas Figuras 63, 65 e 67, respectivamente.

Ao contrário dos catalisadores suportados em zeólita Beta, partículas escuras com diâmetros variando entre 10 e 25nm, de formas irregulares, distribuídas sobre os suportes, foram observadas por MET nos três catalisadores suportados em SAPO-5. Análises de EDX foram realizadas em pontos específicos do catalisador, e de acordo com os espectros mostrados nas Figuras 64 (a e b), 66 (a e b) e 68 (a e b) referem-se essencialmente aos óxidos de molibdênio e níquel. Nas áreas mais claras do espectro, onde não é visível a presença de aglomerados (região (b) das Figuras 64, 66 e 68), também foi observada, por EDX, a presença dos óxidos de Mo e Ni. Também por DRX foi possível identificar fases cristalinas referentes ao  $\text{MoO}_3$ .

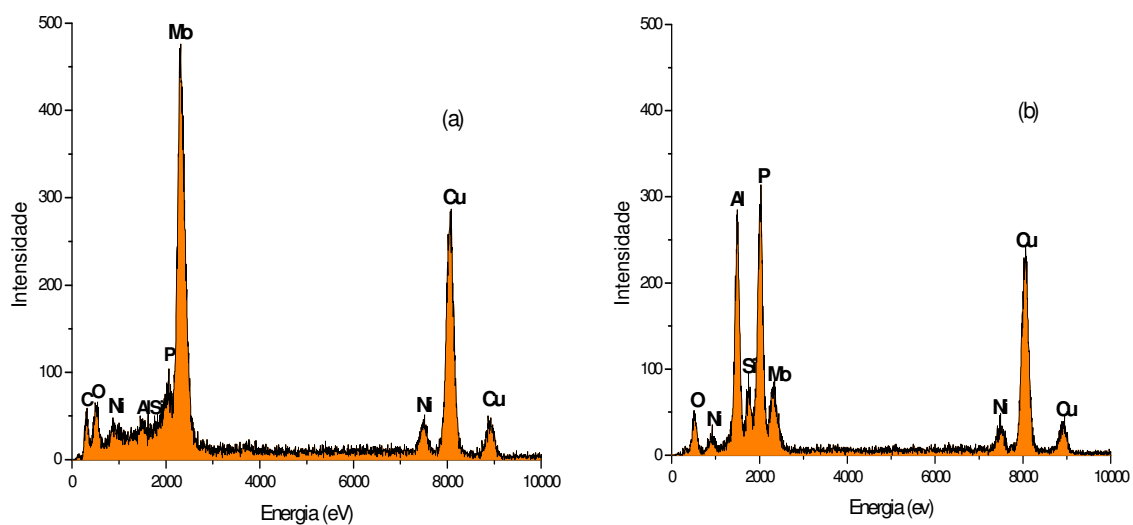
Observou-se ainda, que o aumento no teor de fase ativa promoveu o aparecimento de partículas maiores distribuídas sobre os catalisadores.

Acredita-se que o acúmulo dessas partículas sobre o catalisador esteja contribuindo para a obstrução dos poros do suporte, reduzindo assim a sua área, conforme já especulado através dos resultados de BET.

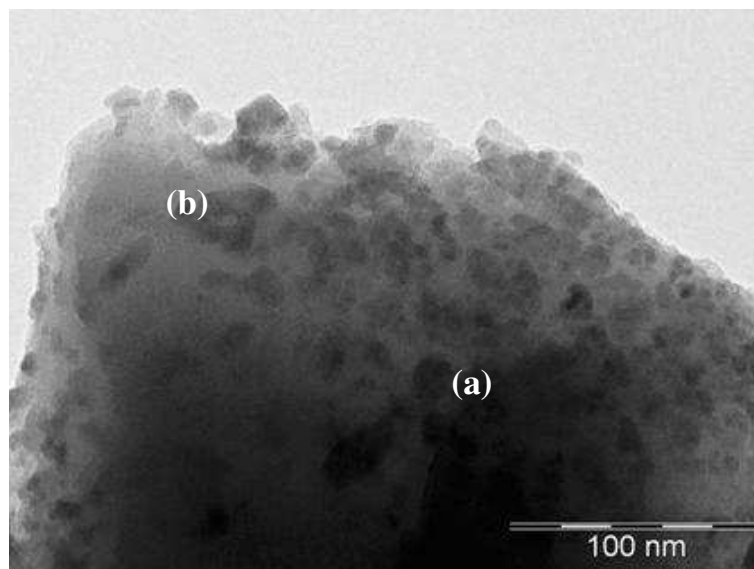




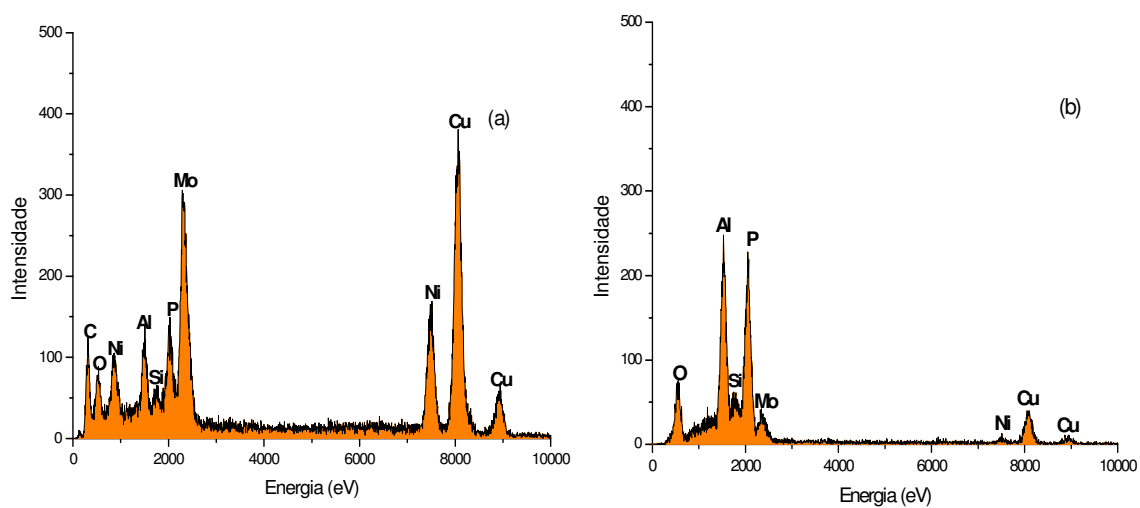
**Figura 63:** Microscopia eletrônica transmissão do catalisador SAPO-5 NM01



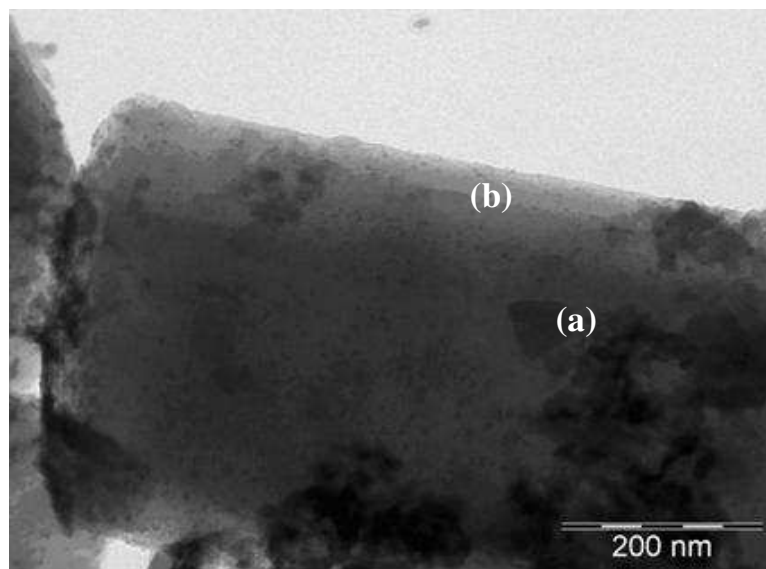
**Figura 64:** Espectros de EDX do catalisador SAPO-5 NM01 nas regiões: (a) escura (b) clara



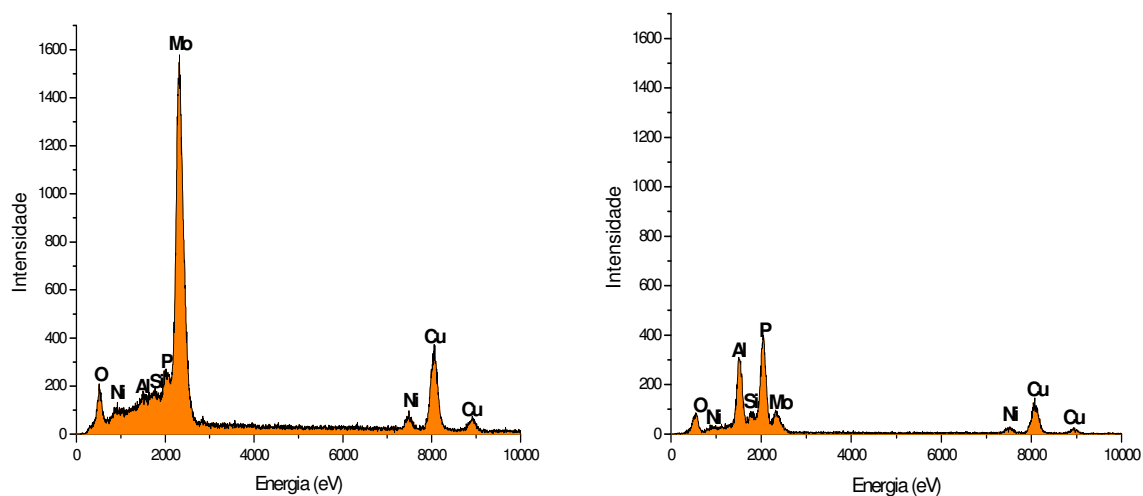
**Figura 65:** Microscopia eletrônica transmissão do catalisador SAPO-5 NM02



**Figura 66:** Espectros de EDX do catalisador SAPO-5 NM02 nas regiões: (a) escura (b) clara



**Figura 67:** Microscopia eletrônica transmissão do catalisador SAPO-5 NM03



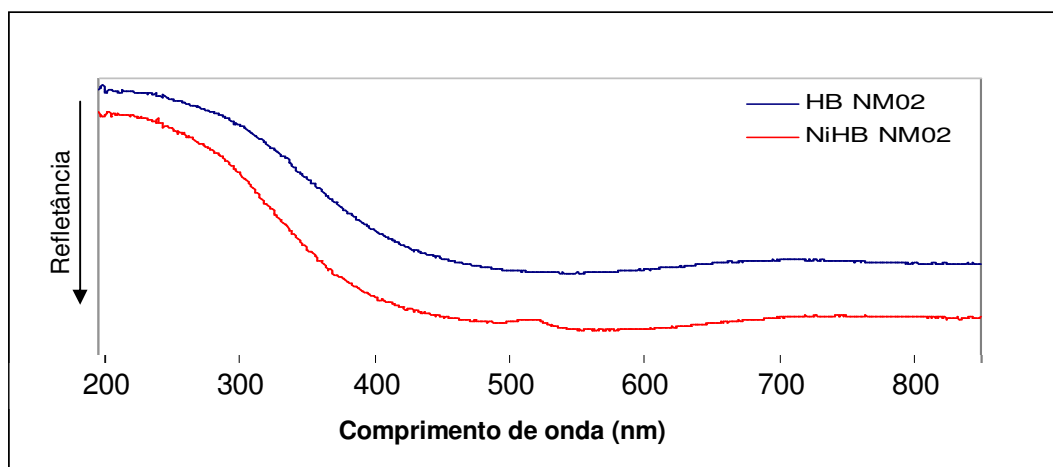
**Figura 68:** Espectros de EDX do catalisador SAPO-5 NM03 nas regiões: (a) escura (b) clara

### 5.2.2.3. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

#### 5.2.2.3.1. Suportadas em zeólitas Beta (HB e HBC)

Informações sobre os estados de coordenação e interação das espécies óxidas de Ni e Mo foram obtidas por Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-vis.

Nas Figuras 69 e 70 são apresentados os espectros obtidos com os catalisadores NiMo suportados em HB e HBC, respectivamente.



**Figura 69:** Espectros de DRS dos catalisadores NiMo suportados em HB

Sabe-se que os íons  $\text{Mo}^{6+}$  possuem configuração eletrônica  $d^0$ , assim, por DRS, uma única absorção devido à transferência de carga metal-ligante (LMCT):  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$  é observada na região entre 200-400nm, conforme reportado por vários autores (HERRERA *et al.*, 2005; ZEPEDA *et al.*, 2007). As bandas de absorção na região de baixo (220-270nm) e alto (300-340nm) comprimento de onda estão de acordo com a literatura (JEZIOROWSKI e KNÖZINGER, 1979; CHUNG E MASSOTH, 1980), devido as espécies isoladas de molibdênio coordenadas de forma tetraédrica ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) e espécies  $\text{Mo}^{6+}$  octaédricas ou mesmo a  $\text{MoO}_3$ , respectivamente.

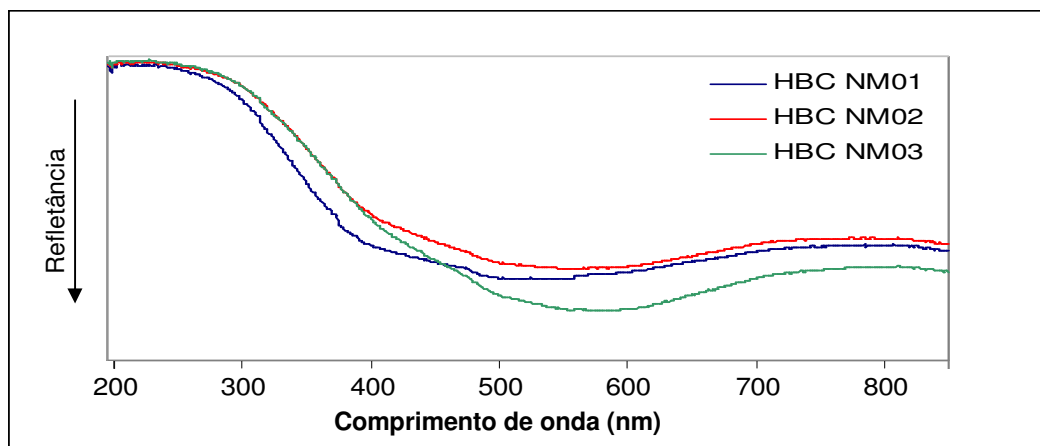
Todos os catalisadores NiMo suportados em HB e HBC apresentaram uma mistura de espécies de íons  $\text{Mo}^{6+}$  coordenadas tetraédrica e octaédricamente. Entretanto, essas bandas não estão bem definidas e assim não há possibilidade de

identificar os estados de coordenação do Mo, já que há apenas uma banda de transferência de carga localizada na região em torno de 200-400nm.

Na amostra que sofreu troca parcial com Ni (NiHB NM02), antes da impregnação (Figura 69), uma banda de absorção em torno de 530nm foi observada e segundo SCHEFFER, MOULIJN e HEIJEINGA (1987) é característica de espécies isoladas de Ni octaédrico, originados por troca iônica.

Nos espectros obtidos para os catalisadores suportados em HBC (Figura 70), percebe-se um pequeno aumento de absorção com a diminuição da relação Ni/Mo, para comprimentos de onda superiores a 400nm, referente à região de absorção dos íons  $Ni^{2+}$ , exceto para o catalisador HBC NM03. Porém, observa-se uma absorção mais acentuada neste catalisador, na região entre 680-800nm que indica interação das espécies de Ni com o Mo (SANTOS, 1999). Uma banda discreta foi observada em torno de 450nm, indicativa de espécies de  $Ni^{2+}$  octaédricas.

Em nenhuma das amostras suportadas em zeólita Beta foi observada a presença de níquel em coordenação tetraédrica, caracterizado pelo dubleto localizado na região em 600-640nm.



**Figura 70:** Espectros de DRS dos catalisadores NiMo suportados em HBC

### 5.2.2.3.1. Suportados em SAPO-5

Para os catalisadores NiMo suportado em SAPO-5, os espectros obtidos (Figura 71) mostraram o máximo da banda LMCT deslocada para 270nm aproximadamente, evidenciando, neste caso, apenas a presença de espécies cristalinas  $\text{MoO}_3$ , detectadas por DRX, onde também observou-se um aumento de intensidade dos picos de  $\text{MoO}_3$  com o aumento de Mo.

Porém, observa-se uma alta absorção na região de 680-800nm, que se acentua a medida que diminui a relação Ni/Mo, caracterizando a interação das espécies de Ni com o Mo. Na amostra com maior teor de Mo (SAPO5 NM03) observou-se a presença de uma banda um pouco mais proeminente em torno de 570nm característica das transições d-d do Ni em coordenação octaédrica.

Nessas amostras também não foi observada a presença do níquel tetraédrico.

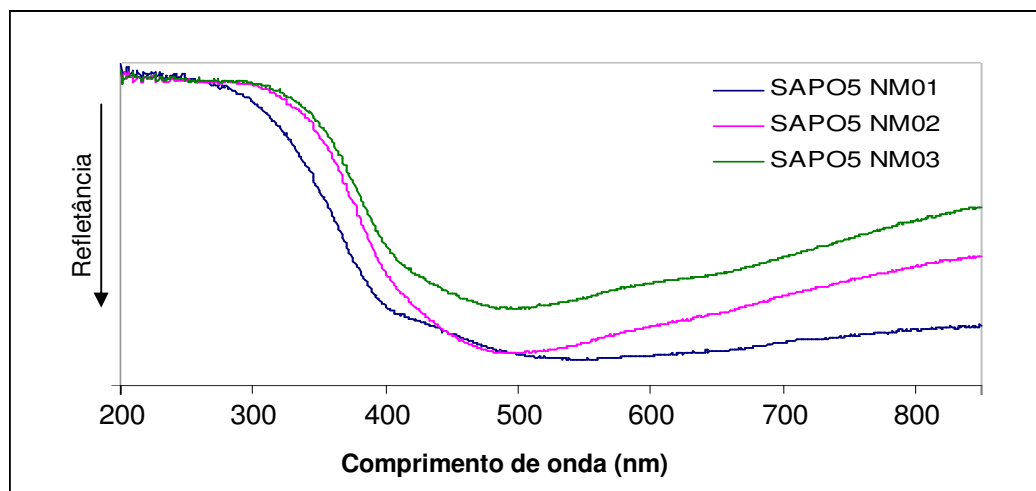
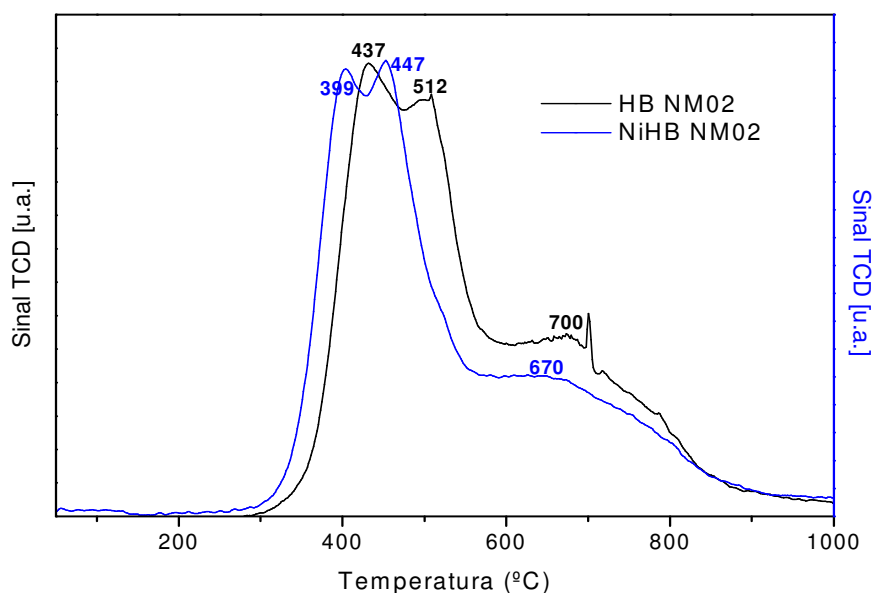


Figura 71: Espectros de DRS dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5

### 5.2.2.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

#### 5.2.2.4.1. Suportados em zeólitas Beta (HB e HBC)

Na Figura 72 são apresentados os perfis de consumo de H<sub>2</sub>, em unidades arbitrárias, como função da temperatura de redução para catalisadores de Ni e Mo suportados em HB. Os perfis apresentaram características comuns e indicaram três diferentes faixas de temperaturas de redução, que se referem às mesmas espécies reduzidas.



**Figura 72:** Perfil de RTP dos catalisadores suportados em HB

A curva de RTP dos catalisadores mostra que a redução se inicia em 350 °C e que há um máximo de velocidade de consumo de hidrogênio em torno de 450°C.

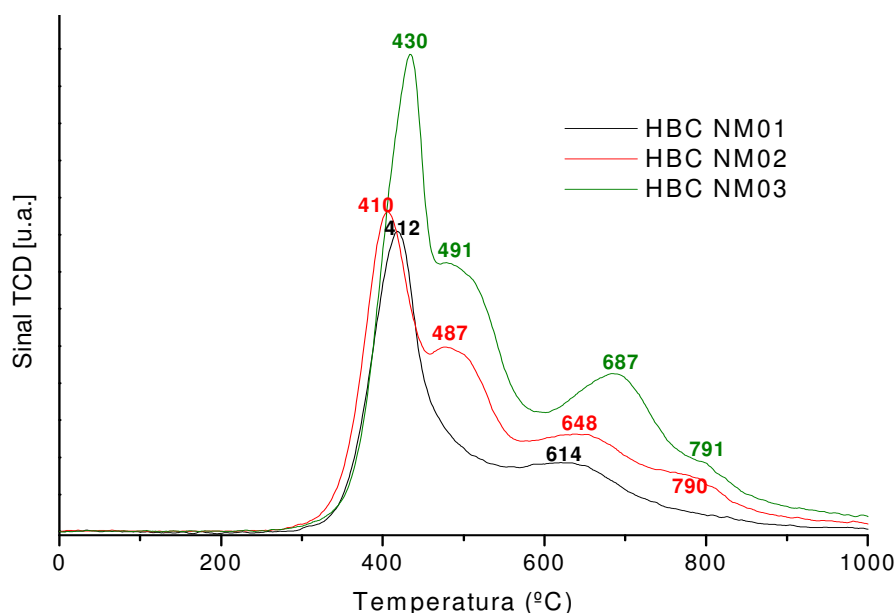
De acordo com os dados da literatura (YU *et al.*, 1997; QU *et al.*, 2003) o pico encontrado a baixa temperatura em torno de 400°C (399 e 437°C, para o NiHB NM02 e HB NM02, respectivamente) refere-se à interação entre o Mo e o suporte e corresponde ao primeiro passo de redução das espécies poliméricas coordenadas octaedricamente:  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  ( $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ ), provavelmente pequenos aglomerados de  $\text{MoO}_3$ , não detectados por DRX. A temperatura de redução um pouco mais baixa para o catalisador NiHB NM02 sugere que as interações entre as espécies de Mo e o suporte são mais fortes. Os valores de número de mols de H<sub>2</sub> consumidos na redução dos sítios óxidos metálicos destes catalisadores são apresentados na Tabela 16.

Devido a presença do promotor Ni no catalisador de Mo, o surgimento de outro pico de redução a baixa temperatura foi observado, a 447 e 512°C para o NiHB NM02 e HB NM02, respectivamente, referente à formação de fases do tipo  $\text{NiMoO}_4$ , já observadas por DAMYANOVA, SPOJAKINA e JIRATOVA, (1995); QU *et al.*, (2003) e HERRERA *et al.*, (2005). Isto confirma que há interação entre a espécie do Ni e do Mo.

Na região de alta temperatura, os catalisadores NiHB NM02 e HB NM02 apresentam um único pico a 670 e 700°C, respectivamente.

Conforme visto nos espectros do catalisador NiHB NM02 por DRS UV-vis (Figura 69), o pico em 670°C pode ser atribuído à redução das espécies  $\text{Ni}^{2+}$ , resultados similares foram encontrados por BRITO e LAINE (1989); QU *et al.*, (2003), em interações fracas com o suporte. Segundo algumas investigações (MATOS, BRITO e LAINE, 1997; GRZECHOWIAK *et al.*, 2006) regiões de redução acima de 700°C estão associados ao segundo passo de redução das espécies de Mo poliméricas:  $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$  ( $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$ ).

Os resultados de RTP dos catalisadores suportados em HBC são apresentados na Figura 73.



**Figura 73:** Perfis de RTP dos catalisadores suportados em HBC



Os catalisadores HBC NM02 e HBC NM03 apresentaram quatro regiões distintas de redução, enquanto que o catalisador HBC NM01 apenas duas.

No catalisador que contém menor teor de fase ativa, HBC NM01, apenas dois picos de redução foram observados, a 412 e 614°C e refere-se à redução das espécies de  $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivamente. Na medida em que se aumentou o teor de fase ativa nos catalisadores, além das regiões encontradas no HBC NM01, verifica-se o surgimento de mais outros dois picos de redução, próximos de 500°C (presença de  $\text{NiMoO}_4$ ) e >700°C, associadas à redução adicional do Mo ( $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$ ), cuja interação com o suporte é mais forte na região de alta temperatura.

Os picos adicionais encontrados caracterizam as diferentes espécies de níquel e molibdênio encontradas nos catalisadores.

Observa-se com o aumento do teor de  $\text{MoO}_3$ , um deslocamento das regiões de redução para maiores temperaturas e conseqüentemente um aumento na intensidade dos picos, mostrando que houve um aumento na quantidade de óxidos redutíveis nessa temperatura. Isto é comprovado pelos valores de número total de  $\mu\text{mols}$  de  $\text{H}_2$  por grama de catalisador consumido na redução (Tabela 16). Esses efeitos podem ser um indicativo da formação de compostos de níquel e molibdênio mais estáveis termicamente e das diferentes interações entre suporte e fase ativa.

Deve-se notar que o pico da redução do  $\text{Ni}^{2+}$  em coordenação octaédrica (pico na região em torno de 600°C), geralmente sobrepõe-se com o outro de espécies de  $\text{Mo}^{6+}$  reduzidas nessa mesma região, por isso, observa-se um aumento deste com o incremento de Mo.

O consumo de  $\text{H}_2$  total ( $\mu\text{moles/g}_{\text{cat}}$ ) calculado a partir das áreas dos picos de RTP das Figuras 72 e 73 são apresentados na Tabela 16, seguido de suas proporções, considerando o valor mínimo como referência (2147 $\mu\text{moles/g}_{\text{cat}}$ ). Ainda na Tabela 3 são apresentados os teores de óxido de Mo obtidos por análise química e suas proporções, com o objetivo de comparar e correlacionar estes teores com o consumo de  $\text{H}_2$ .

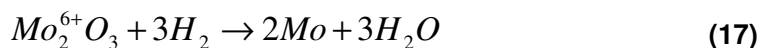
**TABELA 16**

Número total de  $\mu\text{mols}$  de  $\text{H}_2$  consumidos calculados das curvas de RTP dos catalisadores suportados em zeólita Beta

<b>Catalisadores</b>	<b>% Mo<sup>1</sup></b>	<b>Proporções (%Mo)</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub> total (<math>\mu\text{moles/g}_{\text{cat}}</math>)</b>	<b>Proporções (consumo H<sub>2</sub>)</b>
HBC NM01	8,9	1,0	2147	1,0
HBC NM02	13,7	1,5	3463	1,6
HBC NM03	18,2	2,0	4664	2,1
HB NM02	13,5	1,5	3367	1,5
NiHB NM02	13,0	1,4	2735	1,3

<sup>1</sup> Determinado por Análise Química.

Através da observação dos valores proporcionais entre o teor percentual de Mo e consumo de consumo de  $\text{H}_2$  total (Tabela 16) para cada catalisador percebe-se que há uma pequena diferença entre estes, que pode ser devido à presença do  $\text{Ni}^{+2}$  em menores quantidades em estado de oxidação diferente do que Mo, segundo a estequiometria abaixo:

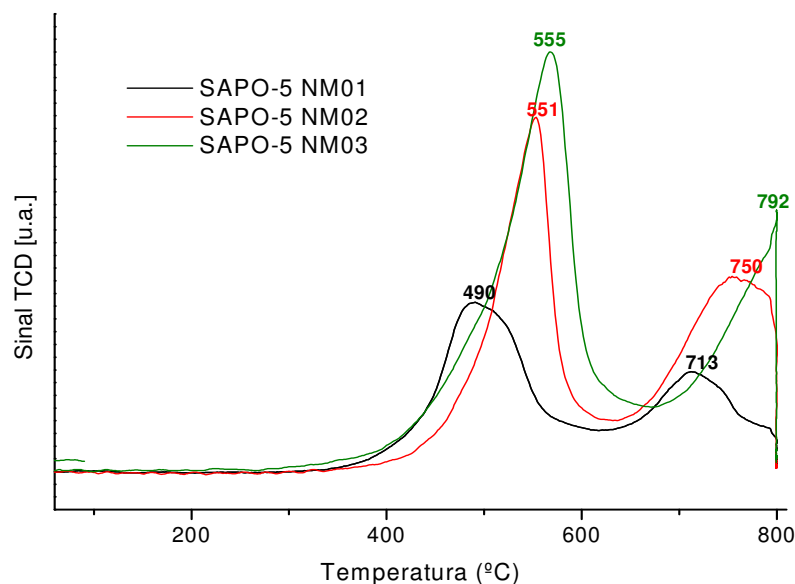


Segundo BRITO e LAINE (1993), o níquel, em baixas quantidades e associado ao suporte, permanece estabilizado após a quebra da fase NiMoO, com a redução do Mo, sendo o níquel não redutível na faixa de temperatura de redução do  $\text{Mo}^{+6}$  (455-500 °C), desta forma, o Ni não exerce influência na redução das espécies de Mo. Já BURCH e COLLINS (1985), sugerem uma redução simultânea de parte do níquel (pois, a quantidade substancial só se reduz acima de 525°C) com o molibdênio, este passando de  $\text{Mo}^{+6}$  para  $\text{Mo}^{+4}$ .

### 5.2.2.4.2. Suportados em SAPO-5

Os resultados de RTP dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 são apresentados na Figura 74.

A temperatura final de programação foi inferior àquela utilizada para os suportes de zeólita Beta e, portanto, os picos de redução encontrados na região de alta temperatura não estão bem definidos, exceto para o catalisador com menor teor de  $\text{MoO}_3$  (SAPO-5 NM01), que se reduz mais facilmente devido a menor quantidade de Mo. Semelhante aos catalisadores suportados em Beta houve um deslocamento das regiões de redução para maiores temperaturas e ainda um aumento na intensidade dos picos com o aumento do teor de  $\text{MoO}_3$ .



**Figura 74:** Perfis de RTP dos catalisadores suportados em SAPO-5

Nestes catalisadores verifica-se que os perfis obtidos mostram a existência de dois picos de consumo de hidrogênio. A região de maior intensidade localizada em torno de  $500^\circ\text{C}$  se refere à interação do Ni e Mo características de fases do tipo  $\text{NiMoO}_4$ . Saliencia-se que nos resultados de DRX não foi detectada a presença desta fase, porém, o óxido de níquel-molibdênio (JCPDS 33-0948) é uma mistura de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiMoO}_4$ , cujas intensidades das reflexões características do  $\text{NiMoO}_4$  são muito

baixas em relação à do  $\text{MoO}_3$ . Desta forma, esse resultado sugere que o  $\text{NiMoO}_4$  encontra-se na forma de pequenas partículas bem dispersas e interagindo com o suporte. Por DRS, foram detectadas regiões de forte absorção, referente à interação entre Ni e Mo para essas amostras. Na região de alta temperatura, superiores a  $700^\circ\text{C}$ , os picos são atribuídos à redução adicional do Mo ao seu estado metálico.

Da mesma forma que para os catalisadores a base de zeólita Beta, os suportados em SAPO-5 apresentaram um aumento significativo da intensidade dos picos de redução com o aumento da quantidade de Mo, mostrando um aumento na quantidade de óxidos redutíveis. Os valores de número de moles de  $\text{H}_2$  consumidos na redução (Tabela 17) comprovam este fato.

Note-se que para todas as amostras nenhum pico de redução referente à redução de  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  foi observado. Este resultado é coerente com os espectros obtidos na região do UV (DRS), que sinaliza a ausência de espécies dispersas de Mo (coordenadas tetraedricamente).

**TABELA 17**

Número total de  $\mu\text{mols}$  de  $\text{H}_2$  consumidos calculados das curvas de RTP dos catalisadores suportados em SAPO-5

<b>Catalisadores</b>	<b>% Mo<sup>1</sup></b>	<b>Proporções (%Mo)</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub> total (<math>\mu\text{moles/g}</math>)</b>	<b>Proporções (consumo H<sub>2</sub>)</b>
SAPO-5 NM01	9,1	1,0	2488	1,0
SAPO-5 NM02	13,8	1,5	4052	1,6
SAPO-5 NM03	18,9	2,1	5006	2,0

<sup>1</sup> Determinado por Análise Química.

Os valores proporcionais entre o teor percentual de Mo e consumo de consumo de  $\text{H}_2$  total foram calculados similarmente aos da Tabela 16.

### 5.2.3. Discussão dos Resultados

#### 5.2.3.1. Catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta

Além da redução da cristalinidade, os resultados de caracterização desses catalisadores mostraram que houve diminuição na área de superfície e volume de poros quando as espécies de Ni e do Mo foram incorporadas aos suportes. Entretanto, as imagens de MET demonstraram a manutenção da fase cristalina dos suportes. Acredita-se que houve uma destruição parcial da estrutura zeolítica.

Os resultados de DRS e RTP indicam claramente a presença de espécies octaédricas de Mo, que aumentam com a quantidade de Mo, as espécies predominantes são ( $MoO_4^{2-}$ ) encontradas na superfície dos catalisadores em interação com o suporte. Observou-se ainda, espécies de Ni octaédricas isoladas, como no caso do catalisador NiHB NM02, que teve parte do Ni inserido por troca iônica. Essas espécies de Ni isoladas não são interessantes cataliticamente para o processo a qual se destina (HCC do cumeno), uma vez que as estruturas NiMoS são responsáveis por promover a reatividade. Porém, houve interação entre as espécies de Ni e Mo ( $NiMoO_4$ ), que foi evidenciada através de uma banda larga de absorção na região de 680-800nm.

Os indícios de que a fase ativa se encontra relativamente bem dispersa na superfície e ao que parece, no interior dos canais da zeólita Beta são baseados na presença predominante de espécies dispersas de Mo e a ausência de cristalitos de  $MoO_3$  detectados por DRX. Além disso, de acordo com alguns estudos, o pH da solução impregnante é um fator de suma importância para a estrutura e desempenho final do catalisador. O pH da solução de impregnação foi de 2,0 que coincide com o valor do ponto isoelétrico (valor de pH onde existe equivalência entre as cargas positivas e negativas da molécula) da zeólita Beta (WANG *et al.*, 2003), contribuindo desta forma, para uma boa dispersão das espécies de Mo na superfície, principalmente na forma polimérica.

### 5.2.3.2. Catalisadores NiMo suportados em SAPO-5

A redução de cristalinidade, área superficial e volume de poros foram bem mais pronunciados para estes catalisadores suportados em SAPO-5 e foi atribuído ao bloqueio dos poros causado por uma baixa dispersão das fases dos óxidos de

metal ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiO}$ ), concordando com os dados publicados na literatura (CAMLOR *et al.*, 1998; HERRERA, *et al.*, 2005; ZEPEDA, *et al.*, 2007). Os aglomerados mássicos de metal observados por MET no catalisador, podem ser os responsáveis pelo bloqueio dos poros do suporte.

Por DRS constatou-se a ausência de espécies de Mo dispersas na região em torno de 200-270nm, que pode ser atribuído à baixa área superficial, em relação aos suportes de Beta, que favoreceu a tendência à condensação de espécies de Mo, agravada pelo aumento no teor de Mo. Nesses catalisadores, houve predominância de regiões de  $\text{MoO}_3$  e fase  $\text{NiMoO}_4$ , devido interação entre os óxidos impregnados, confirmados também por RTP. A região característica da interação entre Ni e Mo, apresentou banda de absorção bem intensa, da mesma forma por RTP os picos máximos observados referem-se às mesmas espécies ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{NiMoO}_4$ ).

O pH da solução impregnante para esses catalisadores também foi de 2,0. Como não foi encontrado na literatura o valor do ponto isoelétrico do suporte SAPO-5, levou-se a crer que esse ponto foi ultrapassado, uma vez que, caso isso ocorra, é possível detectar a presença de cristais de  $\text{MoO}_3$ , por difração de raios-X, por exemplo. E conseqüentemente, obter-se baixa dispersão da fase impregnada.

### 5.3. Atividade Catalítica

#### 5.3.1. Hidrocraqueamento (HCC) do cumeno

A atividade dos catalisadores NiMo sulfetados suportados em zeólita Beta e SAPO-5 foram examinadas na reação de HCC do cumeno. Foram utilizados como referência, catalisadores comerciais cedidos pelo CENPES/PETROBRAS, denominados PBeta (240m<sup>2</sup>/g) e PSapo (316m<sup>2</sup>/g), para as zeólitas Beta e SAPO-5, respectivamente, com composição de fase ativa similar aos empregados neste trabalho.

##### 5.3.1.1. Catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta

Na Tabela 18 são apresentados os resultados de atividade dos catalisadores NiMoS suportados em zeólita Beta no HCC do cumeno realizada a 300°C e 50bar.

**TABELA 18**

Valores médios de atividade no HCC do cumeno para os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta

<b>Catalisador</b>	<b>Atividade x 10<sup>3</sup> <sup>a</sup></b> <b>(mol.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atividade x 10<sup>7</sup> <sup>b</sup></b> <b>(mol.m<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>
<b>PBETA</b>	1,6	7,0
<b>HB NM02</b>	2,1	5,0
<b>NiHB NM02</b>	1,4	3,3
<b>HBC NM01</b>	1,7	3,7
<b>HBC NM02</b>	1,7	4,2
<b>HBC NM03</b>	1,7	5,4

<sup>a</sup> Atividade específica na reação de HCC do cumeno a 300°C

<sup>b</sup> Atividade por área BET na reação de HCC do cumeno a 300°C

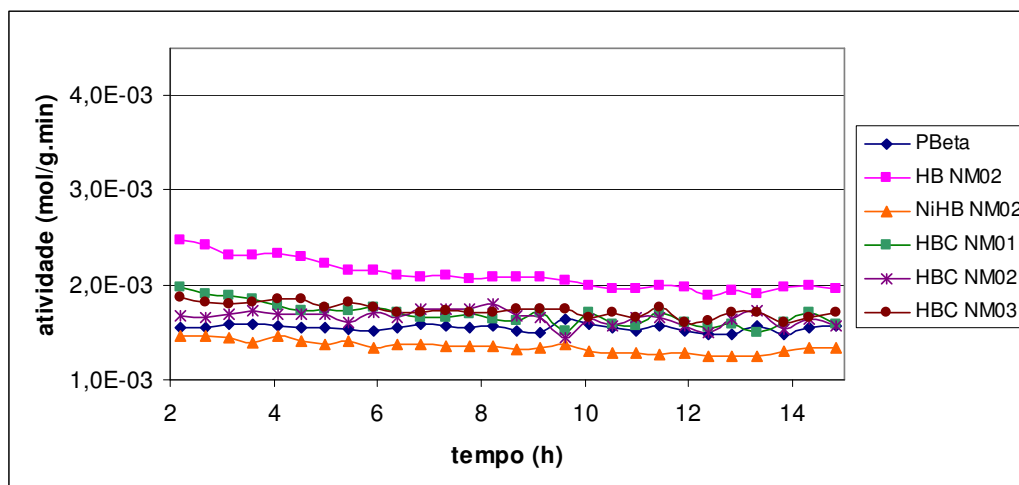
Os resultados apresentados para a reação de HCC do cumeno mostraram que o benzeno e propano foram os produtos principais da reação a 300°C e 50bar.

Verifica-se que o catalisador HB NM02 foi o mais ativo dentre todos os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta, inclusive em relação ao padrão PBETA.

Os catalisadores suportados em zeólita Beta comercial (HBC) apresentaram valores similares de atividade específica, inclusive quando comparados com o padrão PBETA.

Já o catalisador que sofreu troca iônica com níquel antes da impregnação, NiHB NM02, apresentou valores de atividade específica ( $\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e por área ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ) inferiores aos demais catalisadores suportados em zeólita Beta, mesmo tendo suporte idêntico ao catalisador HB NM02 que apresentou maior atividade.

Na Figura 75 é apresentado o desempenho dos catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta na reação de HCC do cumeno, é possível observar que não há tendência à desativação destes com o tempo, mostrando-se estáveis para a reação em questão.



**Figura 75:** Atividade dos catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta na reação de HCC do cumeno em função do tempo de reação



### 5.3.1.2. Catalisadores NiMo suportados em SAPO-5

Na Tabela 19 são apresentados os resultados de atividade dos catalisadores NiMo sulfetados e suportados em SAPO-5 na reação de hidrocraqueamento do cumeno realizada a 370°C e 50bar.

**TABELA 19**

Valores médios de atividade no HCC do cumeno para os catalisadores NiMo suportados em SAPO-5

<b>Catalisador</b>	<b>Atividade x 10<sup>3</sup><sup>a</sup></b> <b>(mol.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atividade x 10<sup>7</sup><sup>b</sup></b> <b>(mol.m<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>
<b>PSAPO</b>	0,37	3,5
<b>SAPO-5 NM01</b>	0,21	3,9
<b>SAPO-5 NM02</b>	0,28	2,1
<b>SAPO-5 NM03</b>	0,24	2,2

<sup>a</sup> Atividade específica na reação de HCC do cumeno a 370°C

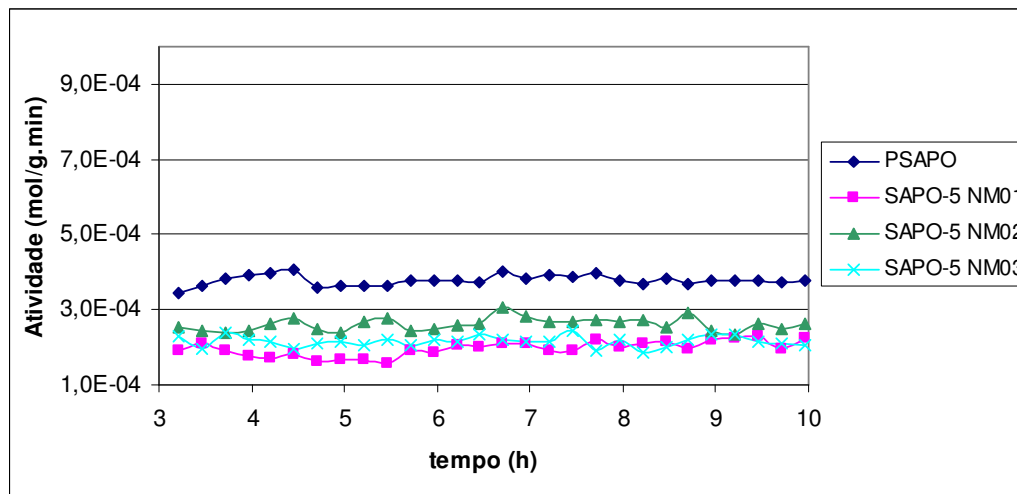
<sup>b</sup> Atividade por área BET na reação de HCC do cumeno a 370°C

Observa-se que os catalisadores de NiMo suportados em SAPO-5 apresentaram valores de atividade, específica e por área, muito próximos, na mesma ordem de grandeza. Vê-se que, o catalisador com teor de molibdênio intermediário (SAPO-5 NM02) apresentou um pequeno ganho de atividade, sendo inferior ao padrão PSAPO.

Ao se comparar os resultados de atividade destes catalisadores com os suportados em zeólita Beta, verifica-se que estes últimos foram menos ativos para a reação de HCC do cumeno.

Assim como para os catalisadores baseados em zeólita Beta, na Figura 76 é apresentado o desempenho dos catalisadores suportados em SAPO-5, bem como o seu padrão PSAPO, na reação de HCC do cumeno, vê-se também que não há tendência à desativação com o tempo, porém durante a reação houve uma variação na atividade, provavelmente provocada por oscilações experimentais. O tempo de reação foi menor para os testes de atividade destes catalisadores devido a

limitações na unidade, mesmo assim viu-se que os catalisadores são estáveis com o tempo de reação.



**Figura 76:** Atividade dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 na reação de HCC do cumeno em função do tempo de reação

### 5.3.2. Seletividade

#### 5.3.2.1. Catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta

Os valores médios, em porcentagem, das seletividades aos produtos de hidrocraqueamento (HCC1), hidrogenação (HID), hidrocraqueamento de cadeia lateral (HCC2) + alquilação e isomerização (ISOM) são apresentados na Tabela 20.

**TABELA 20**

Seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno para os catalisadores suportados em HB e HBC

Catalisador	Seletividade (%)			
	HCC1	HID	HCC2 + alquilação	ISOM
<b>PBETA</b>	88,0	2,8	4,5	2,1
<b>HB NM02</b>	85,0	2,1	6,7	2,2
<b>NiHB NM02</b>	76,9	2,7	8,1	2,8
<b>HBC NM01</b>	82,2	2,3	6,5	1,9
<b>HBC NM02</b>	82,9	2,0	6,3	1,8
<b>HBC NM03</b>	83,6	2,2	6,6	2,3

Todos os catalisadores mostraram-se bastante seletivos à reação de HCC1, apresentando valores na mesma ordem de grandeza. Observa-se que o catalisador NiHB NM02 apresentou atividade ligeiramente mais baixa, que pode ser explicado pela a troca iônica do Ni com o H<sup>+</sup> que o catalisador sofreu, reduzindo assim, a quantidade de sítios ácidos. Essa alta seletividade a produtos hidrogenados era esperada, já que nos cálculos de seletividade consideram-se apenas os teores percentuais de benzeno, propano e metilciclopentano, que aparecem em maiores quantidades por serem os produtos principais da reação de HCC.

Com relação à seletividade a hidrogenação (HID) e isomerização (ISOM) não se observaram diferenças consideráveis entre os catalisadores. Na HID, as concentrações mais expressivas (acima de 0,1% molar) foram de ciclohexano, etilbenzeno e n-propilbenzeno. Na isomerização, o metilcumeno foi o mais significativo entre os produtos. Porém, traços de etilcumeno foram observados quando utilizados catalisadores suportados em HB.

Quanto à seletividade ao HCC2, houve predominância na produção do tolueno e o etilbenzeno (concentração em torno de 0,1% molar). Para todos os catalisadores foi encontrado o diisopropilbenzeno como produto resultante da alquilação, porém, a quantidade mais expressiva (> 1,6% molar) foi observada no

catalisador NiHB NM02. A distribuição destes produtos pode ser observada nos relatórios dos cromatogramas, no anexo A.

### 5.3.2.2. Catalisadores NiMo suportados em SAPO-5

Na Tabela 21 são apresentados os resultados de seletividade aos diferentes produtos obtidos nas reações de hidrocraqueamento (HCC1), hidrogenação (HID), hidrocraqueamento de cadeia lateral (HCC2) + alquilação e isomerização (ISOM).

**TABELA 21**

Seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno para os catalisadores suportados em SAPO-5

Catalisador	Seletividade (%)			
	HCC1	HID	HCC2 + alquilação	ISOM
<i>PSAPO</i>	91,4	4,8	2,4	1,4
<b>SAPO-5 NM01</b>	90,0	8,0	1,5	0,5
<b>SAPO-5 NM02</b>	86,0	11,0	1,8	1,2
<b>SAPO-5 NM03</b>	84,3	12,0	1,9	1,8

Percebe-se que os catalisadores NiMo foram altamente seletivos ao hidrocraqueamento (HCC1) apresentando valores na mesma ordem de grandeza.

Quanto às outras reações, percebe-se um aumento de seletividade na medida em que o teor de molibdênio aumenta. Os principais produtos formados foram metilhexano e isopropilciclohexano (HID), n-pentano e metilhexano (HCC2) e trimetilciclohexano (ISOM). Não foram observados produtos alquilados.

### 5.3.3. Envenenamento dos catalisadores por piridina

A piridina é geralmente usada como agente dopante para se avaliar o impacto dos compostos nitrogenados em cargas sintéticas. Aqui, utilizou-se 150ppm à carga reacional, sob as mesmas condições de avaliação da etapa anterior de HCC.

Os resultados da atividade catalítica na reação de HCC do cumeno após envenenamento por composto nitrogenado são apresentados na Tabela 22.

**TABELA 22**

Valores médios de atividade na reação de HCC do cumeno para os catalisadores NiMo após envenenamento com piridina

<b>Catalisador</b>	<b>Atividade x 10<sup>3</sup> (mol.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atividade x 10<sup>7</sup> (mol.m<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>
<b><i>PBETA</i></b>	0,035	0,89
<b>HB NM02</b>	0,042	0,98
<b>NiHB NM02</b>	0,043	0,98
<b>HBC NM02</b>	0,036	0,88
<b><i>PSAPO</i></b>	0,028	0,12
<b>SAPO-5 NM02</b>	0,010	0,34

Quatro catalisadores e seus padrões, com teores de fase ativa similar e diferentes suportes (HB NM02 e NiHB NM02 possuem o mesmo suporte) foram submetidos à reação de HCC do cumeno.

Todos os catalisadores avaliados sofreram envenenamento de seus sítios ativos, devido à alta taxa de adsorção da piridina, comprometendo assim, sua atividade na reação. Ao se comparar, mesmo com os baixos valores de atividade, vê-se que o catalisador SAPO-5 NM02 foi o mais afetado por envenenamento ao composto nitrogenado, apresentando atividade específica muito baixa. Por outro lado, observa-se que os catalisadores suportados em zeólita Beta exibiram uma

atividade um pouco maior em relação ao suportado na Beta comercial (HBC) e seu padrão PBeta.

Quanto à distribuição dos produtos (Tabela 23), os catalisadores foram bastante seletivos a produtos de HID e HCC2 + alquilação (A distribuição destes produtos pode ser observada nos relatórios dos cromatogramas, no anexo B).

. Isto era esperado, uma vez que, a fase ativa não é tão afetada por compostos nitrogenados, como a função ácida. De fato, observa-se que há uma diminuição em relação à seletividade ao hidrocraqueamento (HCC1).

**TABELA 23**

Seletividade média dos catalisadores NiMo na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina

Catalisador	Seletividade (%)			
	HCC1	HID	HCC2 + alquilação	ISOM
<b>PBETA</b>	38,4	4,13	59,7	0
<b>HB NM02</b>	42,1	4,41	50,1	3,0
<b>NiHB NM02</b>	41,0	4,21	52,2	2,4
<b>HBC NM02</b>	39,0	4,42	51,4	4,2
<b>PSAPO</b>	59,0	8,86	26,3	4,8
<b>SAPO-5 NM02</b>	61,6	5,30	25,4	6,0

#### 5.3.4. Discussão dos Resultados

##### 5.3.4.1. Avaliação dos catalisadores no HCC do cumeno

Após avaliação dos catalisadores na reação de hidrocraqueamento do cumeno, obtiveram-se benzeno e propano como produtos principais. Também foram observadas a formação de produtos de hidrogenação, hidrocraqueamento de cadeia lateral, isomerização e alquilação, em pequenas quantidades.

A atividade no hidrocrackeamento dos catalisadores é facilitada pela força ácida dos suportes, originada principalmente pelos sítios de Brønsted. Assim, as atividades encontradas para os catalisadores, seja, a base de zeólita ou SAPO-5, são atribuídas, principalmente, a esses tipos de sítios.

Deve-se ainda considerar que, segundo a literatura (TOPSØE, TOPSØE e MASSOTH, 1989), um incremento de atividade no HCC pode ser obtida durante a sulfetação dos cristalitos da fase ativa em presença de  $H_2$  gerando na superfície do suporte grupos terminais do tipo  $-SH$ , que podem atuar como sítios de Brønsted, porém menos ácidos que os associados ao suporte. De acordo com MCGARVEY e KASZTELAN, (1994), está claro que tanto a presença do hidrogênio como de produtos de reação entre  $CS_2$ , condicionam a atividade e seletividade do catalisador.

Desta forma, a maior atividade encontrada para o catalisador HB NM02, pode ser associada a maior acidez do suporte HB, comprovada pelo maior número de sítios ácidos de Brønsted determinados por adsorção de piridina e conseqüentemente uma menor relação Si/Al, conforme identificado por RMN. CAMBLOR *et al.*, (1998) também empregou um catalisador NiMo/Beta, com teor de fase ativa similar ao HB NM02, no hidrocrackeamento de um gasóleo de vácuo, em condições operacionais similares aos aqui utilizados e observaram que este catalisador foi o mais ativo para a reação em questão, comparado a um catalisador a base de alumina, devido a baixa relação Si/Al, alta acidez e extensa área superficial do suporte utilizado.

A diminuição da atividade observada para o catalisador NiHB NM02, que possui suporte idêntico ao catalisador HB NM02, pode ser atribuída a espécies de níquel (promotor) isoladas, identificadas por um pequeno ombro no espectro de DRS e através de um pico característicos do Ni (NiO) nos perfis do TPR, que provavelmente, são resultantes da troca iônica prévia que o catalisador sofreu, antes da impregnação.

Segundo LAURITSEN *et al.*, (2007), o promotor no catalisador pode estar presente em três diferentes formas: sulfetada ( $NiS_2$ ), em interação com o suporte (Ni:suporte) ou com a fase  $MoS_2$  (NiMoS), sendo esta última considerada a mais interessante cataliticamente, uma vez que já foi bastante esclarecido (TOPSØE, CLAUSEN e MASSOTH, 1996; PRINS, 2002) que os cristalitos de  $MoS_2$ , quando

suportados, exibem alta atividade catalítica, que se torna mais pronunciada com a adição de um promotor (Ni ou Co), aumentando assim a reatividade do catalisador.

Percebeu-se que a capacidade catalítica da fase NiMoS (em relação aos de Ni e Mo isolados), que é formada a partir da junção do Ni e Mo, exerce um efeito sinérgico que influencia de forma positiva a atividade e seletividade do catalisador. Estes resultados concordam com os trabalhos realizados por TOPSØE e TOPSØE, 1983; LEGLISE *et al.*, 1991; SANTOS, 1999; EL AZARIFI, *et al.*, 2005, que em seus estudos observaram um efeito sinérgico considerável entre o Ni e Mo.

Outros autores como DRAHORÁDOVÁ e ZDRAŽIL (1992); OZKAN *et al.*, (1994), também fazem menção à evidência de sinergismo químico do sistema NiMoS resultando num aumento de seletividade e atividade em processos de hidrotratamento.

Para muitos sistemas catalíticos, se tem estabelecido relações diretas entre a atividade catalítica e o número de átomos de Ni (promotores) nas bordas da fase ativa (McGARVEY e KASZTELAN, 1994). Com base nisso, a presença das espécies Ni isoladas no catalisador, reduziu a quantidade de fases NiMoS, reduzindo assim, a atividade do catalisador NiHB NM02 na reação.

Os catalisadores suportados em HBC apresentaram valores de atividade similares entre si e daquele observado para o padrão PBeta. Para estes catalisadores, a diminuição da relação Ni/Mo não teve influência na atividade do catalisador. Observou-se que as atividades destes catalisadores foram inferiores ao catalisador suportado em HB. De fato, já que o suporte HBC apresentou menor número de sítios ácidos, tanto de Brønsted como de Lewis, em relação ao HB, observados por IV de piridina. Esta diferença ressalta a contribuição do suporte na atividade de HCC entre os catalisadores. Segundo GIANNETTO *et al.*, (1995) a diminuição da capacidade de craqueamento observada entre catalisadores está relacionada à maior relação Si/Al da zeólita, que por sua vez está associada à diminuição do número de sítios ácidos e com a presença de alumínio fora da rede, menos ativos para a reação e susceptíveis a bloquear o acesso a moléculas de maiores tamanhos aos sítios ácidos.

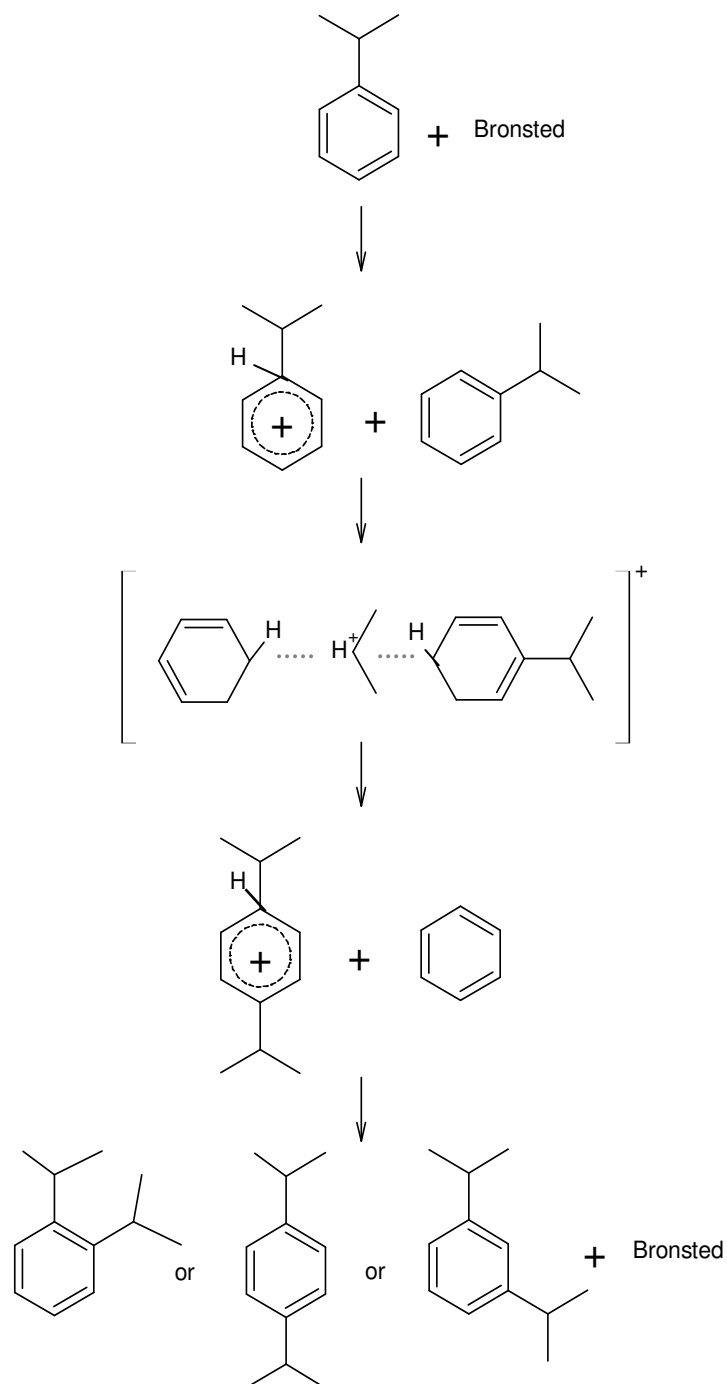
Não se observou diferença considerável na seletividade a produtos hidrocraqueados (HCC1) e isomerização (ISOM) entre os catalisadores NiMo suportados em zeólita Beta e o seu padrão PBeta, exceto para o catalisador NiHB



NM02, que apresentou menor seletividade para a HCC1. Conforme discutido anteriormente a redução na quantidade de fases NiMoS, pode afetar diretamente a seletividade do catalisador.

Percebeu-se maior seletividade aos produtos da reação de HCC2 + alquilação do catalisador NiHB NM02 (Tabela 20), que foi associado a formação do di-isopropilbenzeno.

Segundo CORMA e WOJCIECHOWSKI (1982), o di-isopropilbenzeno pode se formar como produto primário na reação de craqueamento do cumeno. A formação deste produto acontece de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 77 (McCAULAY e LIEN *apud* CORMA e WOJCIECHOWSKI, 1982). Um íon fenônio é formado primeiramente pela adição de um próton, como numa reação de desalquilação. Entretanto, antes da reação de desalquilação ocorrer, há um ataque do anel do benzeno de uma segunda molécula de cumeno no  $\alpha$ -carbono do grupo alquil, formando uma ligação parcial. Em seguida ocorre uma reação de trans-aquilação com formação do benzeno e um íon di-isopropilbenzeno, e só então, depois da dessorção do próton, há formação do orto – meta ou para - di-isopropilbenzeno.



**Figura 77:** Mecanismo químico para o desproporcionamento de duas moléculas de cumeno para produção de benzeno e vários di-isopropilbenzeno

**Fonte:** CORMA e WOJCIECHOWSKI (1982)

Assim, a formação do di-isopropilbenzeno pode ser justificada pela maior quantidade de sítios de Brønsted que o suporte HB apresentou, entretanto, deve-se considerar que uma parte destes sítios foram trocados com  $\text{Ni}^{2+}$  durante o processo de troca iônica direta (o que explica sua menor atividade em relação ao catalisador de mesmo suporte – HB NM02). Com isso, leva-se a crer que a presença do Ni isoladamente, identificadas neste catalisador, pode estar influenciando a formação deste produto, já que o catalisador de mesmo suporte (HB NM02) foi menos seletivo a esse produto. Não foram encontrados relatos na literatura sobre a possível influência do Ni no mecanismo de formação do di-isopropilbenzeno.

Ao contrário do que se esperava não se observou, para os catalisadores suportados em HBC, nenhum efeito com relação ao aumento de fase ativa na seletividade a produtos hidrogenados nos catalisadores.

Quanto aos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5, observou-se uma atividade bem inferior comparada aos de zeólita Beta. O pequeno ganho de atividade nestes catalisadores foi determinado pela área superficial dos mesmos, ou seja, o catalisador que apresentou maior área de superfície (SAPO-5 NM02 –  $93\text{m}^2/\text{g}$ ) teve um ganho maior em sua atividade. A explicação para essa queda acentuada ( $>70\%$ ) de área, foi associada ao bloqueio dos poros desse suporte, evidenciado pela redução considerável de volume de poros, que impediu o acesso aos sítios ácidos, responsáveis pelo craqueamento. Vale lembrar que o suporte possui acidez similar a zeólita Beta comercial. A baixa dispersão da fase ativa, observada pelas imagens de MET e comprovada através dos resultados de DRS e TRP, onde não foi observada a presença de espécies dispersas de Mo, causou o bloqueio dos poros.

Nota-se que o catalisador padrão PSAPO apresentou maior atividade específica e menor atividade por área, devido a maior área superficial ( $316\text{m}^2/\text{g}$ ) que este apresenta em relação aos suportados em SAPO-5.

Com relação à distribuição dos produtos, percebe-se que esses catalisadores suportados em SAPO-5, assim como os suportados em zeólita Beta, foram altamente seletivos a HCC1. Já para a hidrogenação, percebeu-se um aumento na seletividade a produtos hidrogenados na medida em que se aumentou o teor de Mo, que propiciou a formação de aglomerados mássicos de fase ativa.

De uma forma geral, observou-se ainda que, as amostras não sofreram desativação durante a reação de HCC do cumeno. Nesses catalisadores, os sítios ativos, provavelmente, estariam entre si mais distantes, desfavorecendo a ocorrência de reações formadoras de precursores de coque, favorecendo, por conseguinte, a sua estabilidade catalítica.

#### **5.3.4.2. Avaliação dos catalisadores no HCC do cumeno na presença de composto nitrogenado**

São poucos os trabalhos disponíveis na literatura que abordam sobre a atividade e seletividade de hidrocrackeamento de catalisadores de sulfetos mistos de metais dos grupos VI e VIII - B da tabela periódica, referentes à resistência a compostos nitrogenados (contaminantes), problema este de especial importância no Brasil, já que os petróleos da bacia de Campos possuem elevado teor de nitrogenados de difícil remoção via hidrotreatamento.

Nenhum dos catalisadores avaliados neste trabalho foi resistente à reação de hidrocrackeamento do cumeno na presença do composto nitrogenado (piridina). Segundo a literatura (MOREIRA, PEREIRA e BORGES, 2002; BARBOSA *et al.*, 2004), estes compostos neutralizaram e desativaram os sítios ácidos do catalisador, levando à diminuição de sua capacidade catalítica. Apenas os catalisadores suportados em HB tiveram um leve incremento na atividade em relação aos demais.

Quanto à seletividade nesta etapa, os catalisadores se mostraram pouco seletivos para as reações, como é o caso do HCC1 que depende fortemente da acidez. Como dito anteriormente, os sítios ácidos, em especial os de Brønsted, são os mais afetados pela presença da piridina, entretanto, os sítios metálicos também foram afetados, reduzindo a hidrogenação. Os produtos de HCC2 + alquilação formados, embora em menores quantidades, são característicos da pequena contribuição ácida que estes exibiram.

Alguns pesquisadores observaram o efeito destes contaminantes nitrogenados na atividade de catalisadores de hidroprocessamento. Como é o caso de BARBOSA *et al.*, (2004) que observaram o efeito destes compostos com relação

à resistência de catalisadores mesoporosos do tipo AIMCM-41, com diferentes razões Si/Al, no hidrocraqueamento do cumeno. Os autores constataram que os sítios de Brønsted foram progressivamente destruídos, porém, esses catalisadores ainda apresentaram resistência aos compostos e deduziram que o parâmetro que determinou essa resistência foi o grau de ordenação da estrutura mesoporosa.

Outros trabalhos e patentes (STINE, VERSELY e SCHOENFELD (1962); SAU *et al.*, 2005; MIZUTANI, *et al.*, 2005) relatam os efeitos prejudiciais desses contaminantes nitrogenados em catalisadores NiMo em reações de hidrotratamento, ocasionando desativação total dos catalisadores devido à alta taxa de adsorção do nitrogenado em seus sítios ácidos.

## 06. CONCLUSÕES

### 6.1. Suportes

Após a síntese dos suportes verificou-se através do DRX e BET que os mesmos apresentaram concordância com as fases cristalinas apresentadas na literatura.

Os resultados de IV de piridina e RMN evidenciaram que o suporte HB apresentou maior número de sítios ácidos que os suportes HBC e SAPO-5, tanto de Brønsted como de Lewis.

Após calcinação dos suportes, zeólita Beta e SAPO-5, ocorreu uma redução de cristalinidade, porém, por MET e difração de elétrons observou-se a manutenção da fase cristalina dos suportes.

### 6.2. Catalisadores óxidos NiMo

A impregnação dos óxidos de Ni e Mo nos suportes ácidos não mudaram sua estrutura, porém, este procedimento provocou uma diminuição na área microporosa e volume de poros. Isto ocorreu devido à redução e a acessibilidade aos microporos.

Os resultados de DRX e MET sugerem uma boa dispersão dos óxidos sobre os catalisadores suportados em zeólita Beta. Ainda é possível observar que existe interação entre Ni e Mo. Porém, nos catalisadores suportados em SAPO-5, constatou-se uma baixa dispersão, que foi responsável pelo efeito considerável de queda de área e redução de volume de microporos.

### 6.3. Avaliação catalítica

Os resultados de atividade catalítica indicaram que, nas condições operacionais utilizadas e com níveis de atividade diferenciados, foram produzidos principalmente o benzeno e propano, ocasionando alta seletividade dos catalisadores para o desenvolvimento da reação de hidrocraqueamento do cumeno.

Os testes catalíticos de HCC do cumeno correlacionados com os ensaios de acidez por IV de piridina indicaram uma relação direta entre acidez e atividade entre os catalisadores. Uma vez que, o catalisador NiMo que utilizou o suporte HB, com maior número de sítios ácidos (menor relação Si/Al) tanto de Brønsted como de Lewis, foi o mais ativo para a reação.

Viu-se que o di-isopropilbenzeno também pode ser primariamente obtido, como produto do desproporcionamento do cumeno, no qual o maior número de sítios ácidos foi determinante para sua formação, assim os catalisadores a base de HB, em especial o NiHB NM02, tiveram um destaque quanto a seletividade a HCC2 + produtos alquilados, mesmo este último, provavelmente, apresentando menor acidez devido a troca primária que sofre com Ni com H<sup>+</sup>. Pode-se crer, ainda que provavelmente, o Ni esteja influenciando a formação deste produto.

As interações entre o promotor (Ni) e a fase ativa, também definiram o desempenho catalítico, interferindo nos valores de atividade. Pois, ao avaliar o catalisador NiHB NM02 foi possível observar uma analogia entre a atividade catalítica e o número de átomos de Ni (promotores) nas bordas do MoS<sub>2</sub>, que gera a fase NiMoS bem mais ativa que as espécies de Ni isoladas encontradas neste catalisador. Evidenciando desta forma, o efeito sinérgico entre Ni e Mo.

A baixa dispersão da fase ativa dos catalisadores suportados em SAPO-5, não permitiu a acessibilidade da molécula do cumeno aos sítios ácidos, ocasionando uma baixa atividade catalítica.

A maior seletividade a produtos hidrogenados apresentados pelos catalisadores suportados em SAPO-5, reforçou a influência do efeito geométrico das partículas (aglomerados mássicos) da fase ativa sobre o suporte.

Vê-se de uma maneira geral que, o bom desempenho do catalisador está associado a um equilíbrio adequado entre a função ácida e hidrogenante.

A baixa atividade dos catalisadores na reação de HCC do cumeno, submetidos ao envenenamento pelo composto nitrogenado piridina, comprova a desativação dos sítios ácidos e metálicos do catalisador, levando à diminuição de sua capacidade catalítica.



## 07. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se:

1. Sintetizar o suporte SAPO-5 com diferentes níveis de acidez, variando os teores de Si na rede estrutural e testá-lo como suporte de catalisadores na reação de hidrocrackeamento do cumeno.
2. Obter suportes de zeólita Beta com diferentes tamanhos de cristais, variando os parâmetros de síntese e testá-los como suportes em catalisadores na reação de hidrocrackeamento do cumeno.
3. Determinar o ponto isoelétrico do suporte SAPO-5 para obter uma melhor dispersão da fase ativa sob o suporte após a impregnação.
4. Realizar análises de Espectroscopia de RAMAN e XPS nos catalisadores para se verificar melhor as diferenças apresentadas pelo molibdênio sob o suporte e quantificar as espécies óxidas de Ni e Mo superficiais, respectivamente.
5. Variar os teores de contaminante (piridina) na carga e verificar a influência na atividade e seletividade dos catalisadores.
6. Reduzir os teores dos óxidos de Ni e Mo nos catalisadores e comparar suas atividade e seletividade, na reação de hidrocrackeamento do cumeno, em relação aos teores máximos.
7. Testar catalisadores NiMo, com o Ni introduzido apenas por troca iônica e correlacionar a diferença, na atividade catalítica, com os preparados por impregnação.
8. Testar outros materiais na reação de hidrocrackeamento do cumeno, tais quais: zeólita Y e MCM-41.

## 08. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, H.; BELL, A. T. Catalytic hydrotreating of indole, benzothiophene, and benzofuran over Mo<sub>2</sub>N. **Catalysis Letters**, v. 18, n. 1-2, 1993.

ALI, M. A.; TATSUMI, T.; MASUDA, T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, n. 1-2, p. 77-90, 2002.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48 n. 305, p. 34-37, 2002.

APELIAN, M. R.; DEGNAN, T. F.; LEONOWICZ, C. T.; KRESGE, D. O.; MARLER, D. N.; MAZZONE, W. J.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C. Hydrocracking Catalysts. **World Patent WO 93/01884**, 1993.

ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. Method for producing zeolites. **United States Patent 3702886**. 1972. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/4994251.html>> Acesso em: 28 mar. 2006.

BARBOSA, A. B.; SANTOS, A. C. B.; SILVA, M. I. P.; STUMBO, A. M. Resistance to poisoning by nitrogen compounds of NiMo/Al-MCM-41 hydrocracking catalysts. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1-2, p. 109-113, 2004.

BARRER, R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. Nova York: Academic Press, 1ª ed. 1982. 348p.

BARTHOMEUF, D., Generation of Acidity (Amount and strength) in Silicoaluminophosphates (SAPO Zeolites). Examples of SAPO-5, -11, -34 e -37. In: **Acidity and Basicity of Solids**. Theory, assessment and utility. Fraissard, J.,

Petrakis, L. (Editors), Series C: Mathematical and Physical Sciences, vol. 444, NATO ASI Series. Boston and London: Kluwer Academic Publishers, 1993, p.375-390.

BECK, L.; HAW, J. F. Multinuclear NMR Studies Reveal a Complex Acid Function for Zeolite Beta. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 99, n. 4, p. 1076-1079, 1995.

BELLUSSI, G.; CARATI, A.; CLERICI, M.G.; Esposito, A., Double substitution in silicalite by direct synthesis: a new route to crystalline porous bifunctional catalysts. **Studies Surface Science and Catalysis**, v. 63, p. 42, 1991.

BENAZZI, E.; LEITE, L.; MARCHAL-GEORGE, N.; TOULHOAT H.; RAYBAUD, P. New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. **Journal of Catalysis**, n. 217, n. 2, p. 376-387, 2002.

BLACKWELL, C. S.; PATTON, E. L. Aluminum-27 and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of aluminophosphate molecular sieves. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 25, p. 6128-6135, 1984.

BODDENBERG, B.; RADHA RANI, V.; REINER GROSSE. On the Mechanism of Nanopore Filling of SAPO-5 Molecular Sieve by Nitrogen Molecules. **Langmuir**, v.20, n. 25, p. 10962-10969, 2004.

BORADE, R. B.; CLEARFIELD, A. Preparation of aluminum-rich Beta zeolite. **Microporous Materials**, v. 5, n. 5, p. 289-297,1996.

BORGES, F. L.; JORDÃO, E. **Caracterização físico-química de catalisadores à base de platina**. 2005. Disponível em: <<http://www.prp.unicamp.br/pibic/congressos/xiiicongresso/paineis/016003.pdf>>.

Acesso em: 01 fev. 2007.

BOURGEAT-LAMI, E.; MASSIANI, P.; DI RENZO, F.; ESPIAU, P. and FAJULA F. Study of the state of aluminium in zeolite- $\beta$ . **Applied Catalysis**, v. 72, n. 1, p. 139-152, 1991.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

BRECK, D. W.; EVERSOLER, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B. THOMAS, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 23, p. 5963, 1956.

BRECK, D. W. Crystalline zeolite Y. **United States Patent 3130007**. 1964. Disponível em: < <http://www.freepatentsonline.com/3130007.html>>. Acesso em: 28 mar. 2006.

BRECK, Donald W. **Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Use**. Malabar, Florida. Publisher: John Wiley & Sons Inc., 1984. 784p.

BREYSSE, M.; PORTEFAIX, J. L.; VRINAT, M. Support effects on hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, v. 10, n. 4, p. 489-505, 1991.

BRITO, J.; LAINE, J. Characterization of supported MoO<sub>3</sub> by temperature-programmed reduction. **Polyhedron**, v. 5, n. 1-2, p. 179-182, 1986.

BRITO, J.; LAINE, J. Reducibility of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: a TPR study. **Journal of Catalysis**, v. 139, n. 2, p. 540-550, 1993.

BURCH, R.; COLLINS, A. Temperature-programmed reduction of ni/mo hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**, v. 18, n. 2, p. 389-400, 1985.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; VALENCIA, S. Mild Hydrocracking of Vacuum Gasoil over NiMo-Beta Zeolite Catalysts: The Role of the Location of the NiMo Phases and the Crystallite Size of the Zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 179, n. 2, p. 537-547, 1998.

CAMBLO, M. A.; MIFSUD, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. Influence of the synthesis conditions on the crystallization of Beta zeólita. **Zeolites**, v. 11, n. 8, p. 792-797, 1991.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H.; MACHADO, F. Caracterização de Catalisadores por Reação Modelo. In: Curso Ibero-Americano sobre Catalisadores e Adsorventes, 2, 2001. **Catalisadores e Adsorventes**. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos, 2001. p. 370-397.

CARVALHO, Maria Wilma Nunes Cordeiro. **Efeito do teor de direcionador TEA<sup>+</sup> nas propriedades da zeólita Beta**. 1996. 180f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

CASTOLDI, M. T. **Espectroscopia no Infravermelho**. 2005. Disponível em: < [www.eq.ufri.br/docentes/donato\\_web/arquivos/infravermermelho.ppt](http://www.eq.ufri.br/docentes/donato_web/arquivos/infravermermelho.ppt) >. Acesso em: 12 dez. 2007.

CHEN, H. H.; SHEN, S. C.; XIAOYIN CHEN; KAWI, S. Selective catalytic reduction of NO over Co/beta-zeolite: effects of synthesis condition of beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 50, n. 1, p. 37-47, 2004.

CHUNG, K. S.; MASSOTH, F. E. Studies on molybdena-alumina catalysts: VII. Effect of cobalt on catalyst states and reducibility. **Journal of Catalysis**, v. 64, n. 2, p. 320-331, 1980.

CORDERO, R. Lopez. Metales Soportados en Tamices Moleculares. In: Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 2, 1995. **Peneiras Moleculares**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. p. 91.

CORMA, A.; WOJCIECHOWSKI, B. M. The catalytic cracking of cumene. **Catalysis Review: Science and Engineer**, v. 24, n. 1, p. 1-65, 1982.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MONTÓN, J. B.; ORCHILLÉS, A. V. Catalytic Activity of Large-Pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y Zeolites, **Journal of Catalysis**, v. 107, n. 2, p. 288–295, 1987.

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; MONTÓN, J. B. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on the Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicate Catalyst. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 153, n. 1, p. 25-31, 1995.

COSTA, Rita Andréa da Silva. **Remoção de Pb<sup>2+</sup> de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita e Argila Bentonítica Natural**. 2002. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

CRANSTON, R. W.; INKLEY, F. A. The determination of pore structures from nitrogen adsorption isotherms. **Advanced Catalysis**, v. 9, p. 143-154, 1975.

CSICSERY, S. M. Shape selectivity catalysis in zeolites. **Chemistry British**, v. 5, p. 473, 1985.

DAMYANOVA, S.; SPOJAKINA, A.; JIRATOVA, K. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 125, n. 2, p. 257-269, 1995.

DEL VAL ALONSO, S. **Síntesis y Caracterización del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5**. Memoria (Licenciatura). 1995. Universidad Autonoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Depto. de Química Inorganica, Madrid, España.

DEROUANE, E. G.; VON BALLMOOS, R. Silicoaluminophosphate crystallization using hydrolysis. **United States Patent 4673559**, 1987. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/4673559.html>>. Acesso em: 12 Ago. 2004.

DELANNAY, F. **Characterization of Heterogeneous Catalysts**. 15. New York: published by Marcel Dekker Incorporated, 1984. 424p. (Chemical Industries Series).

DZWIGAJ, S.; BRIEND, M.; SHIKHOESLAMI, A.; PELTRE, M. J.; BARTHOMEUF, D. The acid properties of SAPO-37 compared to faujasite and SAPO-5. **Zeolites**, v. 10, n. 3, p. 157-162, 1990.

DRAHORÁDOVÁ, A.; ZDRAŽIL, M. Comparison of selectivity of Ni, Mo, and Ni-Mo sulfide catalysts in parallel hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization. **Collect. Czechoslovak Chemical Communications**, v. 57, n. 12, p. 2515-2523, 1992.

EGIA, B.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GÜEMEZ, M. B.; LEGARRETA, J. A.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G. Surface properties and hydrocracking activity of NiMo zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, n. 1, p. 37-53, 1998.

EL AZARIFI, N.; EL OUASSOULI, A.; LAKHDAR, M.; EZZAMARTY, A.; C. MOREAU, TRAVERT, A.; LEGLISE, J. Catalyst made of NiMo sulfide supported on hydroxyapatite: Influence of Al addition on support properties and on the catalytic conversion of thiophene. **Journal de Physique IV**, v. 123, p. 203-206, 2005.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química** - Editora Edgard Blucher L.T.D.A. 5ª ed., 1989.

FAIAL, K.; LUIS, E.; RAFAEL, G.; ANNE, S. **Espectrometria de Emissão Óptica com Acoplamento de Plasma Induzido (ICP-AES)**. Disponível em: <[http://www.ufpa.br/ccen/quimica/site%20trabalhos%20alunos\\_arquivos/trabalho%20escrito%20ICP.pdf](http://www.ufpa.br/ccen/quimica/site%20trabalhos%20alunos_arquivos/trabalho%20escrito%20ICP.pdf)>. Acesso em: 13 set. 2007.

FERNÁNDEZ, Miguel Angel Cambor. **Síntesis de Zeolita Beta – Estudio de la Substitución Isomórfica de Al y Si por Ga, Ge y Ti**. 1992. 181f. Tese (Doutorado) - Universidad Autonoma de Madrid, Instituto de Tecnologia Química (C.S.I.C. – U.P.V.), Madrid.

FLANIGEN, E. M.; LOK, B. M.; PATTON, R. L.; WILSON, S. T.; IN MURAKAMI, Y.; IJIMA, A.; WARD, J. W. (Eds.). New developments in zeolite science and technology. In: ZEOLITE CONFERENCE, 7, 1986, Tokyo: Japão. **Proceedings of**

**the 7<sup>th</sup> International Zeolite Conference.** Studies Surface in Science, v. 28, p. 103, 1986.

FRANCO GARRIDO, Maria José. **Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: zeolitas y zeotipos.** 1993. 310f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, França.

FURIMSKY, E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. **Applied Catalysis A: General**, v. 171, n. 2, p. 177-206, Jul. 1998.

GARRALON, G.; FORNÉS, V.; CORMA, A. Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation. **Zeolites**, v. 8, n. 4, p. 268-272, 1998.

GIANNETTO, Giuseppe P. **Zeolitas:** características, propiedades y aplicaciones industriales. 1. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990. 170p.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; MONQUE, R.; PRADA, R. Tamices Moleculares. *In:* Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 1, 1993. **Tamices Moleculares.** Venezuela. CYTED. 1993. p. 257.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; MONQUE, R.; PRADA, R. Catalisis Bifuncional: hidroisomerizacion e hidro craqueo de parafinas e gasoleos. *In:* Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 2, 1995. **Peneiras Moleculares.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. p. 259-262.

GRECCO, S. T. F.; NOBRE, P. S. S.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; RANGEL M.C. Avaliação de peneiras moleculares mesoporosas à base de zeólitas beta e mordenita na transalquilação do trimetilbenzeno com tolueno. **46º Congresso Brasileiro de Química.** Salvador/BA. 2006. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2006/trabalhos2006/13/167-IC-1034-1196-13-T1.htm>>. Acesso em: 03 dez. 2006.



GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**, 2ed, Academic Press, London, 1982.

GRZECHOWIAK, J. R.; MROZIŃSKA, K.; MASALSKA, A.; GÓRALSKI, J.; RYNKOWSKI, J.; TYLUS, W. Effect of MCM-41 on the physicochemical properties of Mo and NiMo catalysts and their performance in DBT conversion. **Catalysis Today**, v. 114, n. 2-3, p. 272–280, 2006.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 166-168, 2004.

GÜNDÜZ, G.; DIMITROVA, R.; YILMAZ, S.; DIMITROV, L.; SPASSOVA, M. Isomerization of  $\alpha$ -pinene over Beta zeolites synthesized by different methods. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 225, n. 1, p. 253–258, 2004.

GUTH, J. L.; CAULLET, P. Synthesis Des Zeolites. Perspectives d'Avenir. **Journal Chimie Physique**, EDP Sciences, v. 83, n. 33, p. 155-175, 1986.

HASSAN, A.; AHMED, S.; ALI, M. A.; HAMID, H.; INUI, T., A. Comparison Between  $\beta$ - and USY-Zeolite-Based Hydrocracking Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, n. 220, n. 1-2, p. 59-68, 2001.

HERRERA, J. M.; REYES, J.; ROQUERO, P.; KLIMOVA, T. New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorous. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, n. 1-3, p. 283-291, 2005.

HIGGINS, J. B.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, A. C.; WOOD, J. D.; KERR, G. T.; ROHRBAUGH W. J. The Framework Topology of Zeolites Beta. **Zeolites**, v. 8, n. 6, p. 446-452, 1988.

HOEK, A.; HUIZINGA, T.; ESENER, A. A.; MAXWELL, I. E.; STORK, W. New catalysts improves heavy feedstock hydro-cracking. **Oil & Gas Journal**, v. 89, n. 16, p. 77-82, 1991.

IZA-SC – **IZA Structure Commission**. Disponível em: <[http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas\\_pdf/AFI.pdf](http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/AFI.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2005.

IZA-SC – **IZA Structure Commission**. Disponível em: <[http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas\\_pdf/BEA.pdf](http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/Atlas_pdf/BEA.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2005.

JACOBS, P. A.; UYTTERHOEVEN, J. B. Assignment of the hydroxyl bands in the infrared spectra of zeolites X and Y. Part 2 - After different pretreatments. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I**, v. 69, p. 373-386, 1973.

JEZIOROWSKI, H.; KNÖZINGER, H. Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 9, p. 1166-1173, 1979.

JIA, C.; MASSIANI, P.; BARTHOMEUF, D. Characterization by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies of Calcined Beta Zeolite. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 89, n. 19, p. 3659-3665, 1993.

**JIRATOVA, K.; KRAUS, M. Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts.** Applied Catalysis, v. 27, n. 1, p. 21-29, 1986.

KAHN, H. PNI 2201 - **Difração de raios-X**. 2004. Disponível em: <[www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf)>. Acesso em: 08 jan. 2008.

KIRICSI, I.; FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; PARKER, W. O. JR.; MILLINI, R.; PEREGO, C., BELLUSSI, G. Progress toward Understanding Zeolite Beta Acidity: an IR and <sup>27</sup>Al NMR Spectroscopic Study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 17, p. 4627-4634, 1994.

KWAK, C.; LEE, J. J.; BAE, J. S.; MOON, S. H. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrodesulfurization

of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, n. 1, p. 59-68, 2001.

LAGOEIRO, L. E. **Espectrometria de energia dispersiva de raios-X** – EDS. 2001. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em: 14 Ago. 2006.

LAURITSEN J. V. *et al.* Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 220-233, 2007.

LEGLISE, J.; EL QOTBI, M.; GOUPIL, J. M.; CORNET, D. Competitive reactions catalyzed by NiMo - containing zeólitas. **Chemistry and Materials Science**, v. 10, n. 1, p. 1-2, 1991.

LIMA, J. R. D; BELATO, D. A. S. Tecnologia de hidrocrackeamento para cargas pesadas. **Revista Petro & Química**, São Paulo, v. 239, p. 78-82, Maio. 2002.

LIPPENS, B. C.; DEBOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts V. The *t*-method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319-323, 1965.

LEOFANTIA, G.; PADOVANB, M.; TOZZOLAC, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1, p. 207-219, 1998.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of American Chemical Society**, v. 106, n. 20, p. 6092-6093, 1984.

LOUWERS, S. P. A.; PRINS, R. Ni EXAFS studies of the Ni-Mo-S structure in carbon-supported and alumina-supported Ni-Mo catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 133, n. 1, p. 94-111, 1992.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas**: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq - Série Tecnologia Mineral, v. 68, 35p. 1995.

MACHADO, S. J. V.; SCHMAL, M.; FARO Jr., A. C. Efeito de aditivos sobre as Atividades de Catalisadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: Seminário Brasileiro de Catálise, 5, 1989, Guarujá, **Anais...** Guarujá: 1989, p. 667.

MAN, P. P.; BRIEND, M.; PELTRE, M. J.; LAMY, A.; BEAUNIER, P. E.; BARTHOMEUF, D. A. A topological model for the silicon incorporation in SAPO-37 molecular sieves: correlation with acidity and catalysis. **Zeolites**, v. 11, n. 6, p. 563-572, 1991.

MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Crystalline Microporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents. **Studies Surfaces Sciences and Catalysis**, v. 85, p. 653-685, 1994.

MARTENS, J. A.; JANSSENS, C.; GROBET, P. J.; BEYER, H. K.; JACOBS, P. A. Isomorphic Substitution of Silicon in SAPO-37. In: **Zeolites: Facts, Figures, Future**, 8, 1989, Amsterdam: Holanda. **Proceedings 8<sup>th</sup> Int. Zeolite Conference**. (P.A. Jacobs and R.A. Van Santen, eds.). **Studies Surfaces Sciences and Catalysis**, v.49A, p. 2151, 1989.

MARTENS, J. A.; MERTENS, M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. Synthesis and Characterization of Silicon-rich SAPO-5. In: **Innovation in Zeolite Materials Science**, Grober, P. J., Mortier, P. J., Vansant, Schulz-Ekloff, G., (Editors). 1988. **Studies Surface Science and Catalysis**, v. 37, p. 97, 1988.

MARTENS, J. A.; MERTENS, M.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. Effects of substitution in SAPO-n frameworks on their properties as acid catalysts. In: **Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves**. Relationship

between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality. Barthomeuf, D., Derouane, G., Hooelderich (Editors). Series B: Physics, v. 221, NATO ASI Series. Plenum Press, 1990a, p. 1-52.

MARTENS, J. A.; JANSENS, C.; GROBET, P. J. Catalytic activity and Si, Al, P ordering in microporous silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 type. **Journal of Catalysis**, v. 126, n. 1, p. 299-305, 1990b.

MATOS, J.; BRITO, J. L.; LAINE, J. Activated carbon supported Ni-Mo: effects of pretreatment and composition on catalyst reducibility and on ethylene conversion. **Applied Catalysis A: General**, v. 152, n. 1, p. 27-42, 1997.

MAXWELL, I. E. Shape-Selective Catalysis and Process Technology via Molecular Inclusion in Zeolites. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 1-29, 1986.

MAXWELL, I. E.; MINDERHOUD, W. H. J.; STORK, E; VAN VEEN. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. (Eds.: G. Ertl, Knözinger, H. e Weitkamp, J.), John Wiley & Sons, Weinheim, v. 4, p. 2017, 1997.

McGARVEY, G.B.; KASZTELAN, S. An Investigation of the Reduction Behavior of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the Subsequent Detection of Hydrogen on the Surface. **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 1, p. 149-156, 1994.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. Atlas of Zeolite Structure Types. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 3rd revised edition, 144p.1992.

MELO, Elói Duarte. **Desempenho dos Materiais Micro e Mesoporosos na Atividade e Seletividade das Reações de Hidrorrefino**. 2002. 90f. Monografia (conclusão de curso) – Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Campina Grande.

MENEZES, S. M. C. Caracterização de zeólitas por Ressonância Magnética Nuclear. In: Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 2, 1995. **Peneiras Moleculares**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. p. 139.

MILTON, R. M. Molecular sieve adsorbents. **United States Patent 2882243**, 1959. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/2882243.html>>. Acesso em: 17 jan. 2006.

MIKHAIL, R. S. H.; BRUNAUER, S.; BODOR, E. E. Investigations of a complete pore structure analysis. I. Analysis of micropores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 2. p. 45-53, 1968.

MIZUTANI, H.; GODO, H.; OHSAKI, T.; KATO, Y.; FUJIKAWA, T.; SAIH, Y.; FUNAMOTO T.; SEGAWA, K. Inhibition effect of nitrogen compounds on CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with alkali or zeolite added in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, n. 2, p. 193-200, 2005.

MONTOYA-URBINA, M.; CARDOSO, D.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; BLASCO, T.; FORNÉS, V. Characterization and Catalytic Evaluation of SAPO-5 Synthesized in Aqueous and Two-Liquid Phase Medium in Presence of a Cationic Surfactant. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 2, p. 501–510, 1998.

MOREIRA E. M.; PEREIRA, C. G.; BORGES, M. B. Craqueamento catalítico fluido de GOP cabiúnas desnitrificado: o impacto da redução de nitrogenados na carga no desempenho do FCC. **Boletim Técnico da Petrobras**. Rio de Janeiro, v. 45, n. 3-4, p. 274-283, 2002.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1<sup>st</sup> ed., Hungary: DecaGen Ltd, 1998.

NEWSAM, J. M.; TREACY, M. M. J.; KOETSIER, W. T.; DE GRUYTER, C. B. Structural Characterization of Zeolite Beta. **Proceedings of the Royal Society of**

**London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 420, n. 1859, p. 375-405, 1988.

OHSHIO, N.; ENOMOTO, T.; HONNA, K.; UEKI, H.; HASHIMOTO, Y.; AIZONO, H.; YOSHIMOTO, M.; SHIMADA, H. Development of zeolite-based catalyst for resid hydrocracking. **Fuel**, v. 83, n. 14-15, p. 1895-1898, 2004.

OKAMOTO, Y. *et al.* A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 2, p. 315-328, 1998a.

OKAMOTO, Y. *et al.* A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 2. Volume of an impregnation solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 2, p. 329-342, 1998b.

OKAMOTO, Y. *et al.* A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 3. Drying process. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 2, p. 343-357, 1998c.

OKAMOTO, Y. *et al.* A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 4. Preparation parameters and impact index. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 2, p. 359-379, 1998d.

OLIVEIRA, A. M.; PERGHER, S. B. C.; BAIBICH, I. M.; MORO, C. C. Decomposição do NO sobre Cu suportado em Zeólita. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 226-230, 2004a.

OLIVEIRA, E. C.; CAMPOS, M. C. VAZ de; LOPES, A. S.; RODRIGUES, M. G.; CAMARÃO, E. B., Ion-exchange resins in the of nitrogen compounds from petroleum residues. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, p. 171-177, 2004b.

OXFORD. ENCICLOPÉDIA - Encyclopaedia Britannica do Brasil. **Ciência e Tecnologia**, 2005. Disponível em: <<http://www.geocities.com/CapeCanaveral/5534/newpage9.htm>>. Acesso em: 28 abr. 2005.

OZKAN, U. S.; ZHANG L.; NI, S.; MOCTEZUMA, E. Characterization and Activity of Unsupported Ni-Mo Sulfide Catalysts in HDN/HDS Reactions. **Energy & Fuels**, v. 8, n. 4, p. 830-838, 1994.

PATARIN, J. Phosphates Microporeux Cristallisés: synthèse et applications. **Ecole franco-maghrébine sur les phosphates et les composés du phosphore**, Monastir (Tunisie), 157-167, Mars 2002.

PAWELEC, B. ; MARISCAL, R. ; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M. ; FIERRO J. L. G., Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 262, n. 2, p. 155–166, 2004.

PECORARO, T. A.; CHIANELLI, R. R. Hydrodesulfurization Catalyst by Transition Metal Sulfide. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 430-445, 1981.

PELTRE, M. J.; BRIEND, M.; LAMY, A.; BARTHOMEUF, D. J.; TAULELLE, F. Interaction of SAPO-37 molecular sieves with basic molecules: enhancement of stability. **Journal of the Chemical Society**, Faraday Transactions, v. 86, n. 1, p. 3823-3826, 1990.

PEREGO, C.; AMARILLI, S.; CARATI, A.; FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; RIZZO, C.; BELLUSSI, G. Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 345-354, 1999.

PRINS, R. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 4. Eds. VHC, Berlin-Weinheim: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, 1997. p.1908.



PUJADO P. R.; RABO J. A.; ANTOS G. J.; GEMBICKI S. A. Industrial catalytic applications of molecular sieves. **Catalysis Today**, v. 13, n. 11, p. 113-141, 1992.

RIBEIRO, F. R.; RODRIGUES, A. E.; ROLLMANN, L. D.; NACCADE, C. Synthesis of zeolites: an overview, **Zeolites: Science and Technology**, Ed. NATO ASI Series 80 Holand, p.109–147, 1984.

ROCHA, W. X. **Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) – Química** 1999. Disponível em: <<http://www.geocities.com/vienna/choir/9201/espectrometria3.htm>>. Acesso em: 02 fev. 2008.

QU, L.; ZHANG, W.; KOOYMAN, P. J.; PRINS, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. **Journal of Catalysis**, v. 215, n. 1, p.7–13, 2003.

SAND, L. B. synthetic mordenite and preparation thereof. 1969. **United States Patent 3436174**. Disponível em: < <http://www.freepatentsonline.com/3436174.html>>. Acesso em 28 mar. 2006.

SANTOS, Ana Carlota Belizário. **Catalisadores de Ni e Mo suportados me Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e suas atividades em reações de hidroprocessamento**. 1999. 188f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Departamento de Química orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SAU, M.; BASAK, K.; MANNA, U.; SANTRA, M.; VERMA, R. P. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. **Catalysis Today**, v. 109, n. 1-4, p. 112-119, 2005.

SCHEFFER, B.; MOULIJN, J. A.; HEIJEINGA, J. J. An electron spectroscopy and X-Ray diffraction study of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 18, p. 4752-4759, 1987.

SEELAN, S.; SINHA, A. K. Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 215, n. 1-2, p. 149-152, 2004.

SHULL, C. G. The determination of pore size distribution from gas adsorption data. **Journal of the American Chemical Society**, v. 70, n. 4, p. 1405-1410, 1948.

SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; CAMORIN, V. L.; FARO, A. C.; ROCCO, M. L. M. Preparo de Óxido de Nióbio Suportado em Alumina por Deposição Química em Fase Vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 157-163, 1998.

SILVA, C. L. T.; ZOTIN, J. L.; FARO JÚNIOR, A. C.; ROCCO, M. L. M.; Atividade de HDS do Tiofeno e HCC do Cumeno em Catalisadores de Mo Suportados em Nióbia-Alumina. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 9, 1997. Águas de Lindóia. **Anais...** v. 1, p. 253-260.

SOUSA, L. J.; SIMÕES, V. **Caracterização de catalisadores utilizando a técnica de Temperatura Programada de Redução (RTP)**. 2005. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobegic/rRT37.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2007.

STANISLAUS, A.; COOPER, B. H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review. **Catalysis Review: Science and Engineer**, Philadelphia, v. 36, n. 1, p. 75, 1994.

STINE, I. O.; VERSELY, K. D.; SCHOENFELD, J. R. Catalytic hydrocracking of nitrogenous feed stocks. 1962. **United States Patent 3058906**. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/3058906.html>>. Acesso em: 12 fev. 2006.

SZOSTAK, Rosemarie. **Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification**. New York: Springer; 2nd ed. 1997. 376p.

TANABE, K. Solid acid and base catalysts. **Catalysis Science and Technology**. New York, Springer - Verlag Berlin Heidelberg. v. 2, cap. 5, p. 231, 1981.

THORET, J.; MARCHAL, C.; DOREMIEUX-MORIN, C.; MAN, P. P.; GRUIA, M.; FRAISARD, J. Solid-state interaction between NaY zeolite and vanadium pentoxide, molybdenum trioxide, or tungsten trioxide. **Zeolites**, v. 13, n. 4, p. 269-275, 1993.

TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. **Catalysis Science and Technology**. 11. Eds. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg: J. R. Anderson, M. Boudart, 1996.

TOPSØE, H.; TOPSØE, N. Y. Characterization of the structure and active sites in sulfides Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by NO chemisorption. **Journal of Catalysis**, v. 84, n. 2, p. 386-401, 1983.

TOPSØE, N. Y.; TOPSØE, H.; MASSOTH, F. E. Evidence of Brønsted acidity on sulfided promoted and unpromoted Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 119, n. 1, p. 252-255, 1989.

TOULHOAT, H. T.; RAYBAUD, P.; BENAZZI, E. Effect of confinement on the selectivity of hydrocracking. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 500-509, 2004.

TURAGA, U. T.; SONG, C. MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1-4, p. 129-140, 2003.

URBINA, Maritza Montoya. **Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica**. 1997. 225f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.

URBINA, M. M.; CARDOSO, D.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ÁNDRES, E. S. de. Influência da Preparação do SAPO-5 nas suas Propriedades Químicas e Físicas. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 10, 1999, Salvador. **Anais...** Salvador: Hotel, 1999, v. 3, p. 52-57.

USUI, K.; KIDENA, K.; MURATA S.; NOMURA M.; TRISUNARYANTI W. Catalytic hydrocracking of petroleum-derived asphaltenes by transition metal-loaded zeolite catalysts. **Fuel**, v. 83, n. 14-15, p. 1899-1906, 2004.

VARTULI, J. C. *et al.* Development of a Formation Mechanism for M41S Materials. In. **Zeolite Science**, 1994: Recent Progress and Discussions. Karge, H. G., Weitkamp, J. (Editors), Studies Surface Science and Catalysis, v. 98, p. 311-313, 1995.

VEDRINE, J. C., *et al.*, Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 59, n. 2, p. 248-262, 1979.

WADLINGER, R. L.; KERR G. T.; ROSINSKI. Catalytic Composition of a crystalline zeolite. **United States Patent 3308069**, 1967, and reissued US Pat. Re 28 341', 1975.

WANDAS, R.; CHRAPEK, T. Hydrotreating of middle distillates from destructive petroleum processing over high-activity catalysts to reduce nitrogen and improve the quality. **Fuel Processing Technology**, v. 85, n. 11, p. 1333–1343, 2004.

WANG, L.; GUO, C.; YAN, S.; HUANG, X.; LI, Q. High-silica SAPO-5 with preferred orientation: synthesis, characterization and catalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 64, n. 1-3, p. 63-68, 2003.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M. Crystalline metallophosphate compositions. **United States Patent 4310440**, 1982. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/4310440.html>>. Acesso em: 06 jul. 2004.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; CANNAN, T. R.; FLANIGEM, E. M. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline solids. **Journal American Chemical Society**, v. 104, p. 1146-1147, 1992.

WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 83-88, 2002.

YU, V. P.; BABICH, I. V.; PLYUTO, I. V.; VAN LANGEVELD, A. D.; MOULIJN, J. A. Synthesis and characterization of molybdenum (VI) oxo-species on the surface of fumed alumina and silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 125, n. 2-3, p. 225-230, 1997.

ZEPEDA, T.A.; PAWELEC, B.; FIERRO, J. L. G.; OLIVAS, A.; FUENTES, S.; HALACHEV, T. Effect of Al and Ti content in HMS material on the catalytic activity of NiMo and CoMo hydrotreating catalysts in the HDS of DBT. **Microporous and Mesoporous Materials**, (2007), doi:10.1016/j.micromeso. 2007.07.025.

ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G.; GANGODA, M.; BOSE, R. N. Brønsted and Lewis Acid Sites in Dealuminated ZSM-12 and  $\beta$  Zeolites Characterized by  $\text{NH}_3$ -STPD, FT-IR, and MAS NMR Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 4122, 2000.

ZIBROWIUS, B.; LBLILER, E.; HUNGER, M. Multinuclear MAS n.m.r. and i.r. spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves. **Zeolites**, v. 12, n. 2, p. 167-174, 1992.

ZOTIN, J. L.; SANTOS, A. C. B.; MOURE, G. T.; FONSECA, D. L.; LYRA, A. A.; SILVA, C. L. T. Conversão do Cumeno sobre Catalisadores NiMo Suportados em Óxidos Mistos de Alumina-Nióbia. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 9, 1997. Águas de Lindóia. **Anais...** v. 1, p. 261-268.

# **ANEXO A**

---

**Cromatogramas – HCC na ausência de piridina**

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0706\12060040.D Sample Name: PBETA  
Instrument 1 13/6/2007 04:31:36 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 13/6/2007 04:07:32          Seq. Line :    8
Sample Name     : PBETA                      Location  : Vial 8
Acq. Operator   : RUCILANA                    Inj       :    5
Acq. Instrument : Instrument 1                 Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 12/6/2007 10:00:29 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

Area Percent Report

```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

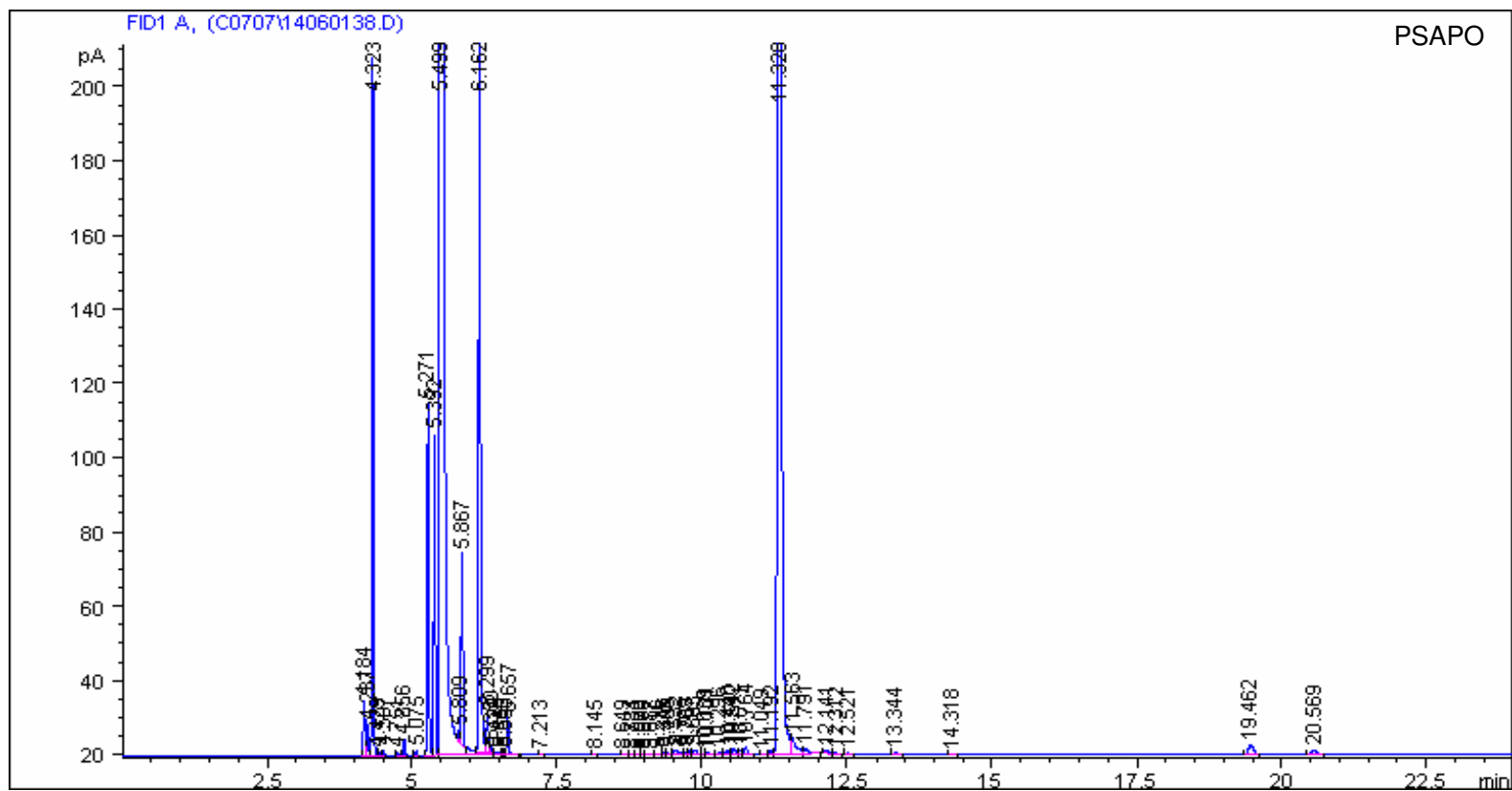
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.183	1	BV	48.45872	23.46790	0.17870	
2	4.235	1	VV	7.18467	4.15519	0.02650	
3	4.321	1	VV	687.67480	398.74902	2.53599	- C3
4	4.427	1	VV	4.92805	2.70509	0.01817	
5	4.506	1	VB	2.14090	1.10897	0.00790	
6	4.749	1	BP	1.69261	1.03621	0.00624	
7	4.854	1	BB	8.25158	4.79566	0.03043	
8	5.073	1	BB	2.02968	1.15350	0.00748	
9	5.162	1	BP	7.05256e-1	3.72492e-1	0.00260	
10	5.269	1	VV	254.01620	139.43436	0.93675	- n-hexano
11	5.390	1	VV	211.02437	116.62881	0.77821	- n-hexano
12	5.496	1	VB S	2.21477e4	1.13795e4	81.67554	- n-hexano
13	5.807	1	BV X	4.87416	3.03893	0.01797	
14	5.865	1	VB X	125.57542	62.99046	0.46309	- mcp
15	6.160	1	BV X	1490.04187	650.32886	5.49493	- benzeno
16	6.296	1	VV X	36.08501	14.16823	0.13307	- ciclohexano
17	6.348	1	VV X	7.24297	3.10275	0.02671	- metilhexano
18	6.425	1	VV X	2.73269	7.00466e-1	0.01008	
19	6.548	1	VV X	1.95326	7.81668e-1	0.00720	
20	6.590	1	VV X	1.04216	5.48505e-1	0.00384	
21	6.655	1	VB X	27.01242	12.05122	0.09962	- n-pentano
22	7.212	1	BP	1.25375	4.10320e-1	0.00462	
23	7.461	1	PP	1.36957e-1	6.51782e-2	0.00051	
24	7.774	1	BP	1.42473	5.45169e-1	0.00525	- tolueno
25	8.218	1	BP	4.39561e-1	1.33239e-1	0.00162	
26	8.780	1	PB	5.01295e-1	1.96183e-1	0.00185	
27	8.908	1	BB	4.77564e-1	9.60502e-2	0.00176	
28	9.250	1	PV	4.62278e-1	1.24172e-1	0.00170	
29	9.344	1	VV	5.44832e-1	1.98622e-1	0.00201	
30	9.405	1	VP	4.63018e-1	1.70809e-1	0.00171	
31	9.526	1	VV	1.24960	3.71199e-1	0.00461	
32	9.603	1	VV	7.64891e-1	2.34728e-1	0.00282	
33	9.757	1	VV	9.45637	3.26838	0.03487	- etilbenzeno
34	9.863	1	VP	2.66862	5.45564e-1	0.00984	- etilbenzeno
35	10.439	1	PV	1.05400	3.35783e-1	0.00389	
36	10.534	1	VV	8.96119e-1	2.99625e-1	0.00330	
37	10.607	1	VV	6.98035e-1	2.59507e-1	0.00257	
38	10.669	1	VV	1.19273	4.14160e-1	0.00440	
39	10.757	1	VP	1.38320	3.94930e-1	0.00510	
40	11.187	1	PV	1.35920	4.86477e-1	0.00501	

41	11.324	1	VB	1701.52271	511.01828	6.27482	- cumeno
42	12.140	1	PB	32.07119	8.83667	0.11827	- n-propilciclohexano
43	13.937	1	BP	1.00560	2.66144e-1	0.00371	- n-propilbenzeno
44	14.425	1	BB	9.74764	8.07804e-1	0.03595	- metilcumeno
45	17.209	1	PP	1.76926	3.72878e-1	0.00652	- etilcumeno
46	17.754	1	PB	8.79353e-1	1.67078e-1	0.00324	
47	19.459	1	PB	172.31001	28.79858	0.63544	- di-isopropilbenzeno
48	20.031	1	BP	2.02378	3.72360e-1	0.00746	- di-isopropilbenzeno
49	20.560	1	PB	83.63126	13.09220	0.30841	- di-isopropilbenzeno
50	21.468	1	PB	7.56281	1.06298	0.02789	- trimetilbenzeno
51	22.095	1	BB	2.36371	3.28638e-1	0.00872	- trimetilbenzeno
52	22.469	1	PP	2.99935	4.42314e-1	0.01106	- trimetilbenzeno
Totals :				2.71167e4	1.33949e4		

=====  
\*\*\* End of Report \*\*\*





Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0710\26060023.D Sample Name: C0710HBCMN01  
Instrument 1 27/6/2007 07:04:39 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 27/6/2007 06:40:36           Seq. Line :    3
Sample Name     : HBCMN01                     Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                       Inj       :    4
Acq. Instrument : Instrument 1                   Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

Area Percent Report

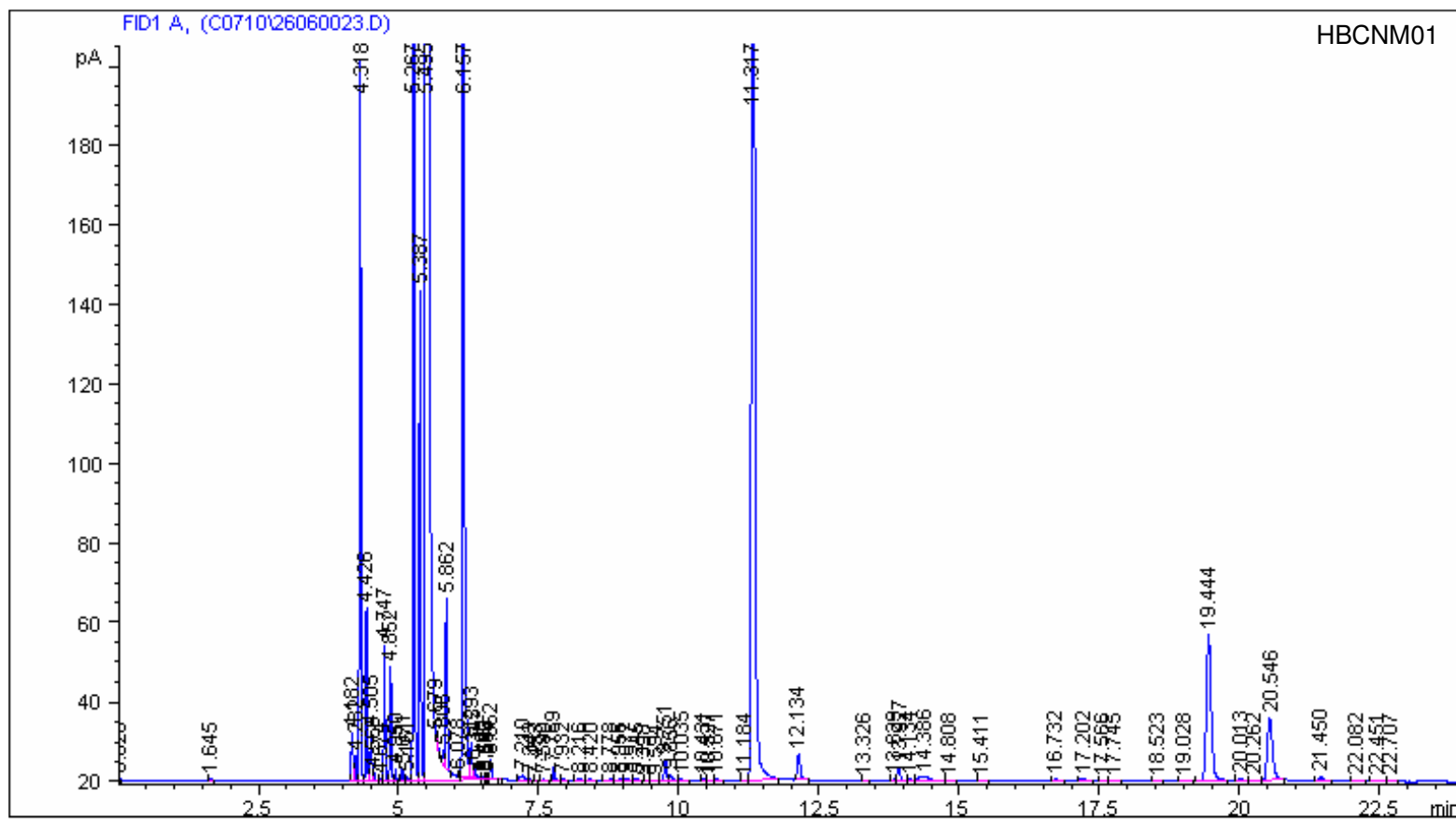
```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	0.020	1	PB	1.14294e-1	1.35092e-1	0.00053	
2	1.645	1	BB	2.03398e-1	8.52923e-2	0.00095	
3	4.182	1	BV	24.48010	11.63213	0.11384	
4	4.232	1	VV	11.26185	5.79690	0.05237	
5	4.318	1	VV	329.48141	182.45607	1.53218	- C3
6	4.426	1	VV	70.41152	43.34932	0.32743	
7	4.505	1	VV	28.84501	12.09808	0.13414	
8	4.566	1	VP	3.18800	1.77550	0.01483	
9	4.674	1	BV	1.02180e-1	8.70037e-2	0.00048	
10	4.747	1	VV	57.21228	34.06253	0.26605	
11	4.852	1	VV	51.78746	28.56311	0.24083	
12	4.950	1	VB	5.83879	2.77328	0.02715	
13	5.071	1	BP	5.24439	2.98163	0.02439	
14	5.161	1	VV	1.81599	6.91689e-1	0.00844	
15	5.267	1	VV	392.82858	213.91632	1.82676	- n-hexano
16	5.387	1	VV	225.43880	123.43359	1.04835	- n-hexano
17	5.495	1	VB S	1.72041e4	8821.62598	80.00377	- n-hexano
18	5.679	1	BB X	5.58767	3.24551	0.02598	
19	5.806	1	BV X	6.47226	3.78878	0.03010	
20	5.862	1	VB X	85.23833	42.70800	0.39638	- mcp
21	6.078	1	BV T	2.05060e-1	1.42422e-1	0.00095	
22	6.157	1	VV T	1011.56299	439.15738	4.70405	- benzeno
23	6.293	1	VV X	22.40984	8.61940	0.10421	- ciclohexano
24	6.345	1	VV X	8.81710	3.09841	0.04100	- metilhexano
25	6.492	1	VV X	9.58076e-1	3.72241e-1	0.00446	
26	6.543	1	VV X	1.59610	6.31000e-1	0.00742	
27	6.586	1	VV X	8.56174e-1	4.37185e-1	0.00398	
28	6.652	1	VB X	11.44655	4.89375	0.05323	- n-heptano
29	7.210	1	BV	4.74344	1.11104	0.02206	
30	7.343	1	VP	2.47042e-1	9.83681e-2	0.00115	
31	7.453	1	BB	1.41228e-1	6.49525e-2	0.00066	
32	7.590	1	BB	6.02324e-1	1.20230e-1	0.00280	
33	7.769	1	BB	9.20023	3.31674	0.04278	- tolueno
34	7.932	1	BP	1.38711	5.19132e-1	0.00645	
35	8.216	1	BV	1.31724	2.62718e-1	0.00613	
36	8.420	1	VP	1.25775	3.64468e-1	0.00585	
37	8.778	1	BV	1.58582	4.52916e-1	0.00737	
38	8.956	1	VV	1.38739	2.42401e-1	0.00645	
39	9.077	1	VP	1.65245	5.87708e-1	0.00768	
40	9.245	1	BB	1.54259	5.66071e-1	0.00717	

41	9.398	1	PP	1.42661e-1	6.65438e-2	0.00066	
42	9.594	1	BV	9.40080e-1	1.70024e-1	0.00437	
43	9.751	1	VV	15.38856	5.27421	0.07156	- etilbenzeno
44	9.856	1	VV	4.52258	1.27160	0.02103	- etilbenzeno
45	10.035	1	VB	1.31745	4.37559e-1	0.00613	
46	10.431	1	PP	7.34569e-1	2.96625e-1	0.00342	
47	10.527	1	VB	3.32009e-1	1.17535e-1	0.00154	
48	10.671	1	BB	8.53542e-1	2.53555e-1	0.00397	
49	11.184	1	PP	1.93382e-1	7.49698e-2	0.00090	
50	11.317	1	VB	1484.70166	446.58560	6.90427	- cumeno
51	12.134	1	PB	23.59519	6.49789	0.10972	- n-propilciclohexano
52	13.326	1	PP	4.68451e-1	1.62666e-1	0.00218	
53	13.829	1	BV	9.73254e-1	3.12068e-1	0.00453	
54	13.927	1	VB	13.15109	3.29100	0.06116	- n-propilbenzeno
55	14.134	1	BV	1.50227	3.57062e-1	0.00699	
56	14.386	1	VB	13.32428	9.61729e-1	0.06196	- metilcumeno
57	14.808	1	BB	7.69795e-1	1.62819e-1	0.00358	
58	15.411	1	PB	1.03895	2.27130e-1	0.00483	
59	16.732	1	PP	2.59505	5.68644e-1	0.01207	- etilcumeno
60	17.202	1	PB	5.31331	8.19658e-1	0.02471	- etilcumeno
61	17.566	1	BP	1.12998	2.46223e-1	0.00525	
62	17.745	1	VB	1.74919	3.37113e-1	0.00813	
63	18.523	1	BB	6.62409e-1	1.34852e-1	0.00308	
64	19.028	1	PP	1.97989	3.35533e-1	0.00921	
65	19.444	1	BB	219.04857	37.06444	1.01864	- di-isopropilbenzeno
66	20.013	1	BP	2.44203	4.53082e-1	0.01136	- di-isopropilbenzeno
67	20.262	1	BP	1.18295	1.74723e-1	0.00550	- di-isopropilbenzeno
68	20.546	1	VB	98.30708	15.60715	0.45716	- di-isopropilbenzeno
69	21.450	1	PB	6.58095	9.48670e-1	0.03060	- trietilbenzeno
70	22.082	1	BB	3.09193	3.93650e-1	0.01438	- trietilbenzeno
71	22.451	1	BB	2.40861	3.47401e-1	0.01120	- trietilbenzeno
72	22.707	1	BB	1.09766	1.55529e-1	0.00510	
Totals :				2.15041e4	1.05244e4		

=====  
 \*\*\* End of Report \*\*\*  
 =====



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0708\20060029.D Sample Name: C0708HBCMN02  
Instrument 1 21/6/2007 01:39:57 RUCILANA

```

=====
Injection Date   : 21/6/2007 01:15:55          Seq. Line :    3
Sample Name     : HBCMN02                    Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                   Inj       :    4
Acq. Instrument : Instrument 1                Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====

```

Area Percent Report

```

Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution           :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

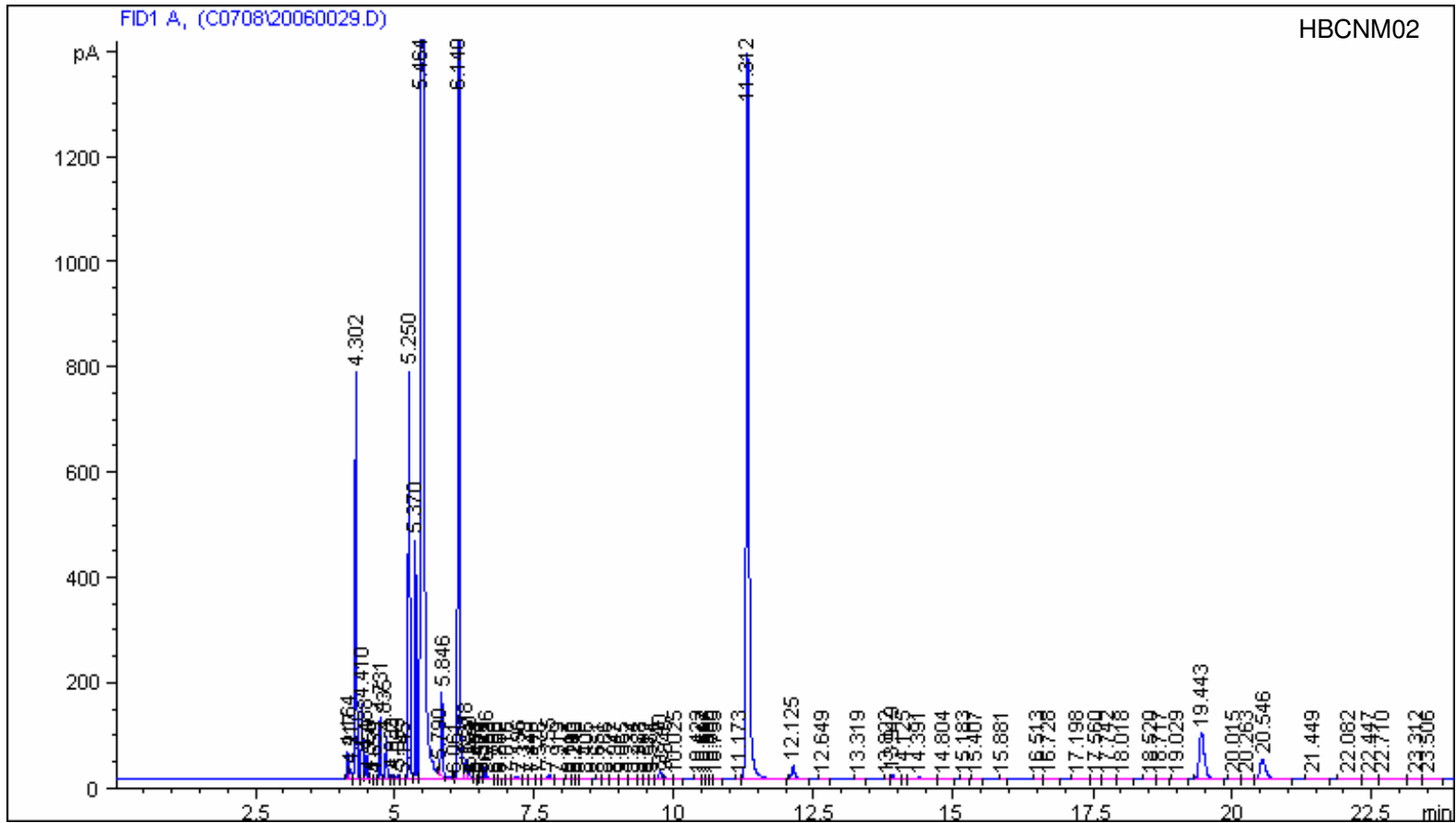
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.164	1	BV	123.03560	53.23286	0.15050	
2	4.217	1	VV	42.20980	21.44646	0.05163	
3	4.302	1	VV	1514.28516	776.13837	1.85227	- C3
4	4.410	1	VV	265.45862	145.80136	0.32471	
5	4.488	1	VV	109.24554	45.98090	0.13363	
6	4.550	1	VB	9.56779	5.07514	0.01170	
7	4.659	1	BV	5.63125e-1	3.21162e-1	0.00069	
8	4.731	1	VV	220.31670	119.22351	0.26949	
9	4.835	1	VV	163.12640	82.38268	0.19954	
10	4.933	1	VP	18.42142	8.37339	0.02253	
11	5.055	1	VP	18.81136	9.91159	0.02301	
12	5.145	1	VV	5.32453	1.79068	0.00651	
13	5.250	1	VV	1514.25696	778.57990	1.85224	- n-hexano
14	5.370	1	VV	860.53894	458.03928	1.05261	- n-hexano
15	5.464	1	VB S	6.59341e4	2.93586e4	80.65050	- n-hexano
16	5.790	1	BV X	24.57367	13.87079	0.03006	
17	5.846	1	VB X	341.37289	158.64738	0.41757	- mcp
18	6.061	1	BV T	5.80679e-1	3.96831e-1	0.00071	
19	6.140	1	VV T	4224.92334	1733.52563	5.16792	- Benzeno
20	6.278	1	VV T	89.01227	33.63011	0.10888	- Ciclohexano
21	6.330	1	VV T	25.57719	11.54946	0.03129	- metilhexano
22	6.403	1	VV X	3.49685	1.22216	0.00428	
23	6.482	1	VV X	1.46104	7.01274e-1	0.00179	
24	6.529	1	VV X	5.48146	2.16510	0.00670	
25	6.572	1	VV X	2.70268	1.52141	0.00331	
26	6.636	1	VV X	59.23732	24.32588	0.07246	- n-heptano
27	6.788	1	VV X	5.28878e-1	2.43331e-1	0.00065	
28	6.882	1	VB X	2.90494e-1	1.52732e-1	0.00036	
29	7.016	1	BP	2.04961e-1	9.50179e-2	0.00025	
30	7.196	1	BV	19.60618	4.60203	0.02398	
31	7.329	1	VV	9.21112e-1	3.83709e-1	0.00113	
32	7.440	1	VP	6.58494e-1	2.55708e-1	0.00081	
33	7.576	1	VV	1.05751	3.02153e-1	0.00129	
34	7.755	1	VV	32.53753	11.11439	0.03980	- tolueno
35	7.919	1	VB	5.83590	2.11844	0.00714	
36	8.115	1	PV	8.20397e-1	2.33461e-1	0.00100	
37	8.203	1	VV	2.89943	1.10934	0.00355	
38	8.240	1	VV	2.04292	9.23323e-1	0.00250	
39	8.406	1	VP	5.50913	1.57602	0.00674	
40	8.651	1	PV	1.28795	3.85942e-1	0.00158	

41	8.766	1	VV	5.20131	1.87108	0.00636	
42	8.947	1	VV	6.00068	1.11350	0.00734	
43	9.065	1	VV	7.34765	2.50340	0.00899	
44	9.234	1	VV	7.98719	2.48038	0.00977	
45	9.388	1	VP	1.19734	4.48176e-1	0.00146	
46	9.512	1	VV	9.57181e-1	3.27985e-1	0.00117	
47	9.584	1	VV	2.43327	6.61600e-1	0.00298	
48	9.740	1	VV	52.77870	17.56194	0.06456	- etilbenzeno
49	9.845	1	VV	17.27422	4.98066	0.02113	- etilbenzeno
50	10.025	1	VP	4.74684	1.72430	0.00581	
51	10.423	1	BV	2.30590	8.45955e-1	0.00282	
52	10.517	1	VV	1.47679	5.31047e-1	0.00181	
53	10.586	1	VV	4.55861e-1	1.87073e-1	0.00056	
54	10.660	1	VV	3.22802	1.06909	0.00395	
55	10.735	1	VB	1.84342	4.73923e-1	0.00225	
56	11.173	1	PV	1.50132	4.81244e-1	0.00184	
57	11.312	1	VB	4795.12500	1379.42236	5.86539	- cumeno
58	12.125	1	BB	98.20533	24.58206	0.12012	- n-propilciclohexano
59	12.649	1	PB	5.71940e-1	1.44164e-1	0.00070	
60	13.319	1	PP	1.35093	3.91987e-1	0.00165	
61	13.822	1	PV	2.91529	9.06537e-1	0.00357	
62	13.919	1	VV	39.57511	9.12175	0.04841	- n-propilbenzeno
63	14.125	1	VV	3.95358	8.28883e-1	0.00484	
64	14.391	1	VV	42.49316	3.03761	0.05198	- metilcumeno
65	14.804	1	VP	2.33474	3.74968e-1	0.00286	
66	15.183	1	BP	5.67202e-1	1.31474e-1	0.00069	
67	15.407	1	BB	3.49961	6.50826e-1	0.00428	
68	15.881	1	BP	4.01632e-1	1.03815e-1	0.00049	
69	16.513	1	PP	8.62320e-1	1.85115e-1	0.00105	
70	16.728	1	VB	6.49996	1.27690	0.00795	- etilcumeno
71	17.198	1	PB	13.79353	1.86400	0.01687	- etilcumeno
72	17.560	1	PV	2.30223	4.87713e-1	0.00282	
73	17.742	1	VB	4.62267	7.86548e-1	0.00565	
74	18.018	1	BB	1.98998	3.01684e-1	0.00243	
75	18.520	1	PV	1.55167	2.73783e-1	0.00190	
76	18.717	1	VP	7.83471e-1	1.39539e-1	0.00096	
77	19.029	1	PB	5.13622	7.42939e-1	0.00628	
78	19.443	1	BB	597.53522	90.40607	0.73090	- di-isopropilbenzeno
79	20.015	1	BP	5.16808	1.03700	0.00632	- di-isopropilbenzeno
80	20.263	1	VP	2.44070	3.51733e-1	0.00299	- di-isopropilbenzeno
81	20.546	1	VB	291.25131	38.57192	0.35626	- di-isopropilbenzeno
82	21.449	1	PB	22.37127	2.76722	0.02736	- trietilbenzeno
83	22.082	1	PP	11.28966	1.24745	0.01381	- trietilbenzeno
84	22.447	1	VV	8.38027	1.05131	0.01025	- trietilbenzeno
85	22.710	1	VB	7.13561	6.36725e-1	0.00873	
86	23.312	1	BV	4.22547	3.98720e-1	0.00517	
87	23.506	1	VB	5.93235	4.85673e-1	0.00726	
Totals :				8.17529e4	3.54699e4		

=====  
 \*\*\* End of Report \*\*\*  
 =====



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0711\27060022.D Sample Name: C0711HBCMN03  
Instrument 1 28/6/2007 02:57:39 RUCILANA

```

=====
Injection Date   : 28/6/2007 02:33:38           Seq. Line :    3
Sample Name     : HBCMN03                     Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                    Inj       :    3
Acq. Instrument : Instrument 1                 Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====

```

Area Percent Report

```

Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

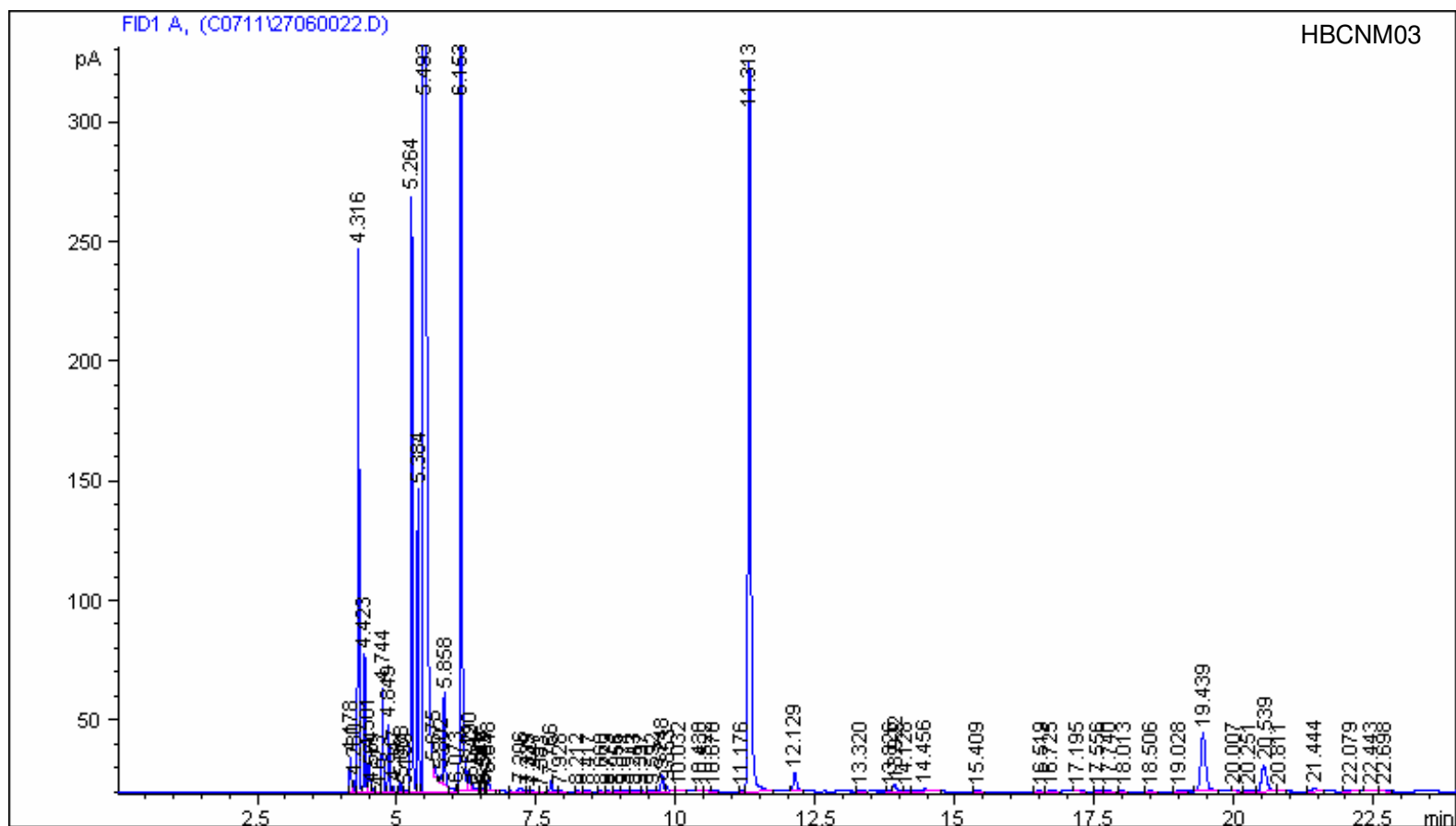
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.178	1	PV	29.46375	14.22594	0.15007	
2	4.230	1	VV	8.90898	4.89443	0.04538	
3	4.316	1	VV	400.64594	226.60909	2.04069	- C3
4	4.423	1	VV	93.57314	57.56451	0.47662	
5	4.501	1	VV	33.26471	15.58690	0.16943	
6	4.564	1	VB	2.64701	1.46293	0.01348	
7	4.673	1	BV	2.64052e-1	1.22100e-1	0.00134	
8	4.744	1	VV	73.46066	43.63391	0.37417	
9	4.849	1	VV	50.84010	28.15569	0.25895	
10	4.947	1	VB	4.89734	2.42936	0.02494	
11	5.068	1	BP	6.40013	3.65276	0.03260	
12	5.159	1	VV	1.31545	4.61241e-1	0.00670	
13	5.264	1	VV	455.74939	248.78323	2.32136	- n-hexano
14	5.384	1	VV	232.16669	126.66051	1.18254	- n-hexano
15	5.493	1	VB S	1.56161e4	8053.43652	79.54052	- n-hexano
16	5.675	1	BB X	6.56105	3.92671	0.03342	
17	5.802	1	BV X	6.29870	3.68139	0.03208	
18	5.858	1	VB X	76.65951	38.41426	0.39047	- mcp
19	6.073	1	BV X	1.59357e-1	1.00141e-1	0.00081	
20	6.153	1	VV X	1100.07068	476.67123	5.60321	- benzeno
21	6.290	1	VV X	22.20312	8.62987	0.11309	- ciclohexano
22	6.342	1	VV X	10.78013	3.58048	0.05491	- metilhexano
23	6.491	1	VV X	7.18107e-1	3.46375e-1	0.00366	
24	6.540	1	VV X	1.72631	6.69031e-1	0.00879	
25	6.583	1	VV X	9.71822e-1	4.85710e-1	0.00495	
26	6.648	1	VB X	11.43621	4.89876	0.05825	- n-pentano
27	7.206	1	BP	5.95158	1.54585	0.03031	
28	7.339	1	VV	3.87238e-1	1.66828e-1	0.00197	
29	7.447	1	VB	2.41280e-1	8.75967e-2	0.00123	
30	7.583	1	BP	1.48958e-1	6.78677e-2	0.00076	
31	7.766	1	BB	13.40707	4.71266	0.06829	- tolueno
32	7.928	1	BP	2.13725	7.11323e-1	0.01089	
33	8.212	1	BP	1.50084	3.80092e-1	0.00764	
34	8.417	1	BB	1.81090	5.36827e-1	0.00922	
35	8.660	1	PP	4.57449e-1	1.57501e-1	0.00233	
36	8.773	1	VB	1.46646	5.14819e-1	0.00747	
37	8.956	1	BV	1.76548	3.76684e-1	0.00899	
38	9.074	1	VV	2.83034	8.17270e-1	0.01442	
39	9.243	1	VB	2.54650	7.52515e-1	0.01297	
40	9.397	1	BP	5.10305e-1	1.81149e-1	0.00260	



41	9.592	1	VV	8.78516e-1	1.70841e-1	0.00447	
42	9.748	1	VV	20.50409	6.86773	0.10444	- etilbenzeno
43	9.853	1	VV	6.15980	1.59935	0.03137	- etilbenzeno
44	10.032	1	VB	1.87606	5.87888e-1	0.00956	
45	10.430	1	PV	7.66381e-1	2.59514e-1	0.00390	
46	10.522	1	VB	5.55865e-1	1.60789e-1	0.00283	
47	10.670	1	BB	1.12819	3.19594e-1	0.00575	
48	11.176	1	PV	2.91496e-1	1.05173e-1	0.00148	
49	11.313	1	VB	1014.38300	305.13156	5.16676	- cumeno
50	12.129	1	PB	28.28423	7.81024	0.14407	- n-propilciclohexano
51	13.320	1	PP	6.84111e-1	1.75394e-1	0.00348	
52	13.826	1	BV	1.16744	3.51840e-1	0.00595	
53	13.922	1	VB	12.45987	3.08865	0.06346	- n-propilbenzeno
54	14.128	1	BP	1.21362	3.11864e-1	0.00618	
55	14.456	1	VP	9.52335	8.47576e-1	0.04851	- metilcumeno
56	15.409	1	BB	1.42048	2.78747e-1	0.00724	
57	16.519	1	PP	3.85006e-1	8.05656e-2	0.00196	
58	16.725	1	VP	3.06110	6.36721e-1	0.01559	- etilcumeno
59	17.195	1	BB	4.83619	7.62750e-1	0.02463	- etilcumeno
60	17.556	1	PV	1.22721	2.58775e-1	0.00625	
61	17.740	1	VB	1.63645	3.19284e-1	0.00834	
62	18.013	1	PP	5.85260e-1	1.21586e-1	0.00298	
63	18.506	1	PP	8.00273e-1	1.67901e-1	0.00408	
64	19.028	1	PP	1.92866	3.46660e-1	0.00982	
65	19.439	1	BB	145.15491	24.45088	0.73935	- di-isopropilbenzeno
66	20.007	1	BP	1.53621	3.06796e-1	0.00782	- di-isopropilbenzeno
67	20.251	1	PP	1.74971	2.43002e-1	0.00891	- di-isopropilbenzeno
68	20.539	1	VB	69.81361	10.86409	0.35560	- di-isopropilbenzeno
69	20.811	1	BB	2.36545	3.86876e-1	0.01205	- trietilbenzeno
70	21.444	1	PB	6.21377	9.55350e-1	0.03165	- trietilbenzeno
71	22.079	1	BB	3.19080	4.33795e-1	0.01625	- trietilbenzeno
72	22.443	1	PV	2.87306	4.03344e-1	0.01463	- trietilbenzeno
73	22.698	1	VB	1.78068	2.35939e-1	0.00907	
Totals :				1.96328e4	9749.13313		

=====  
 \*\*\* End of Report \*\*\*  
 =====



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0712\28060027.D Sample Name: C0712HBMN02  
Instrument 1 29/6/2007 04:38:58 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 29/6/2007 04:14:56          Seq. Line :    3
Sample Name     : HBMN02                      Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                    Inj       :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                 Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

Area Percent Report

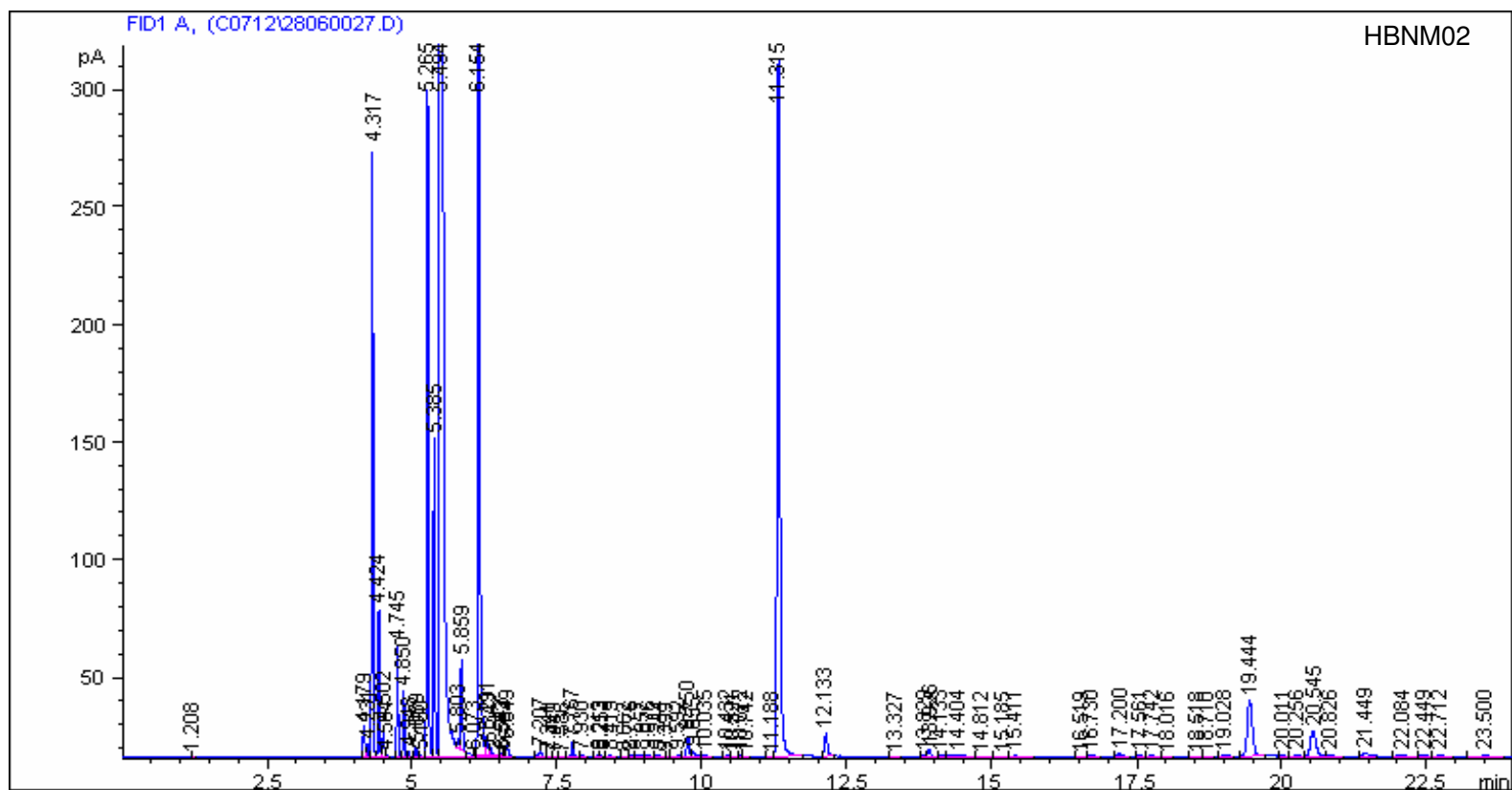
```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	1.208	1	PP	3.22135e-2	4.23354e-2	0.00016	
2	4.179	1	BV	26.66189	12.89683	0.13124	
3	4.231	1	VV	9.45557	5.18575	0.04654	
4	4.317	1	VV	455.70523	258.99518	2.24320	- C3
5	4.424	1	VV	101.85956	62.65268	0.50140	
6	4.502	1	VV	27.56571	13.21537	0.13569	
7	4.564	1	VB	1.85188	1.04612	0.00912	
8	4.745	1	BV	79.29227	47.23598	0.39031	
9	4.850	1	VV	49.80838	27.88855	0.24518	
10	4.948	1	VP	4.04135	1.96505	0.01989	
11	5.069	1	BP	6.71276	3.86768	0.03304	
12	5.160	1	BV	1.17244	4.00503e-1	0.00577	
13	5.265	1	VV	518.48077	283.64798	2.55221	- n-hexano
14	5.385	1	VV	248.44984	135.39648	1.22299	- n-hexano
15	5.494	1	VB S	1.60347e4	8268.41016	78.93060	- n-hexano
16	5.803	1	BV X	6.73809	3.92140	0.03317	
17	5.859	1	VB X	77.24593	38.70148	0.38024	- mcp
18	6.073	1	BV X	1.24279e-1	8.00633e-2	0.00061	
19	6.154	1	VV X	1202.75195	520.25714	5.92052	- benzeno
20	6.291	1	VV X	23.13939	8.83379	0.11390	- ciclohexano
21	6.343	1	VV X	12.37980	3.79086	0.06094	- metilhexano
22	6.542	1	VV X	2.03758	7.85453e-1	0.01003	
23	6.583	1	VV X	1.13881	5.74346e-1	0.00561	
24	6.649	1	VB X	11.23209	4.83369	0.05529	- n-heptano
25	7.207	1	BP	7.24662	1.80222	0.03567	
26	7.341	1	VB	3.33866e-1	1.45668e-1	0.00164	
27	7.449	1	BP	2.15008e-1	9.29643e-2	0.00106	
28	7.586	1	BV	3.60402e-1	1.15399e-1	0.00177	
29	7.767	1	VB	16.74078	5.89351	0.08241	- tolueno
30	7.930	1	BB	1.97895	7.03502e-1	0.00974	
31	8.213	1	BV	1.22202	4.33873e-1	0.00602	
32	8.253	1	VB	8.40473e-1	3.68125e-1	0.00414	
33	8.419	1	BB	2.25561	5.57785e-1	0.01110	
34	8.662	1	PV	4.91277e-1	1.72468e-1	0.00242	
35	8.776	1	VV	1.70828	6.04736e-1	0.00841	
36	8.957	1	VV	3.03297	4.87335e-1	0.01493	
37	9.076	1	VP	2.45389	8.17575e-1	0.01208	
38	9.244	1	VV	2.99290	8.97883e-1	0.01473	
39	9.399	1	VP	5.01774e-1	1.84601e-1	0.00247	
40	9.592	1	VV	1.34814	2.37938e-1	0.00664	

41	9.750	1	VV	25.74677	8.66813	0.12674	- etilbenzeno
42	9.855	1	VV	6.66667	1.78817	0.03282	- etilbenzeno
43	10.035	1	VB	2.08490	6.61274e-1	0.01026	
44	10.432	1	BP	7.04989e-1	2.38063e-1	0.00347	
45	10.521	1	VB	5.61372e-1	1.82323e-1	0.00276	
46	10.672	1	BV	1.07158	3.50435e-1	0.00527	
47	10.742	1	VB	5.45005e-1	1.42799e-1	0.00268	
48	11.188	1	PP	2.82515e-1	1.04781e-1	0.00139	
49	11.315	1	VB	993.17163	296.57132	4.88887	- cumeno
50	12.133	1	PB	33.87182	9.44202	0.16673	- n-propilciclohexano
51	13.327	1	PP	5.30547e-1	1.45108e-1	0.00261	
52	13.829	1	BV	1.40723	4.03183e-1	0.00693	
53	13.926	1	VB	10.32139	2.58663	0.05081	- n-propilbenzeno
54	14.133	1	BV	1.79155	4.44022e-1	0.00882	
55	14.404	1	VB	12.65754	8.67866e-1	0.06231	- metilcumeno
56	14.812	1	BP	1.45691	2.49252e-1	0.00717	
57	15.185	1	BV	1.09249	1.65415e-1	0.00538	
58	15.411	1	VB	1.75713	3.26584e-1	0.00865	
59	16.519	1	PP	6.29421e-1	1.36666e-1	0.00310	
60	16.730	1	BP	4.19210	8.75164e-1	0.02064	- etilcumeno
61	17.200	1	PB	6.21534	1.03899	0.03059	- etilcumeno
62	17.561	1	PP	1.75813	3.84816e-1	0.00865	
63	17.742	1	VB	2.20182	4.47017e-1	0.01084	
64	18.016	1	BP	4.90871e-1	1.21693e-1	0.00242	
65	18.518	1	PV	1.43748	2.71102e-1	0.00708	
66	18.710	1	VP	6.54982e-1	1.21402e-1	0.00322	
67	19.028	1	BP	3.86412	6.58006e-1	0.01902	
68	19.444	1	BB	144.65042	24.14604	0.71204	- di-isopropilbenzeno
69	20.011	1	BP	1.40966	2.77950e-1	0.00694	- di-isopropilbenzeno
70	20.256	1	VP	2.68336	3.69933e-1	0.01321	- di-isopropilbenzeno
71	20.545	1	VV	72.24648	10.82617	0.35563	
72	20.826	1	VB	4.13852	4.91517e-1	0.02037	- trietilbenzeno
73	21.449	1	PB	8.73834	1.22286	0.04301	- trietilbenzeno
74	22.084	1	PB	4.98057	5.82727e-1	0.02452	- trietilbenzeno
75	22.449	1	BV	3.62724	4.96298e-1	0.01786	- trietilbenzeno
76	22.712	1	VB	3.39625	3.37294e-1	0.01672	
77	23.500	1	BP	5.60194	3.45566e-1	0.02758	
Totals :				2.03150e4	1.00846e4		

=====  
 \*\*\* End of Report \*\*\*  
 =====



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0716\04070024.D Sample Name: C0716NiHBMN02  
Instrument 1 5/7/2007 03:36:47 RUCILANA

```

=====
Injection Date   : 5/7/2007 03:12:45          Seq. Line :    3
Sample Name     : NiHBMN02                  Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                   Inj       :    5
Acq. Instrument : Instrument 1               Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====

```

Area Percent Report

```

Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

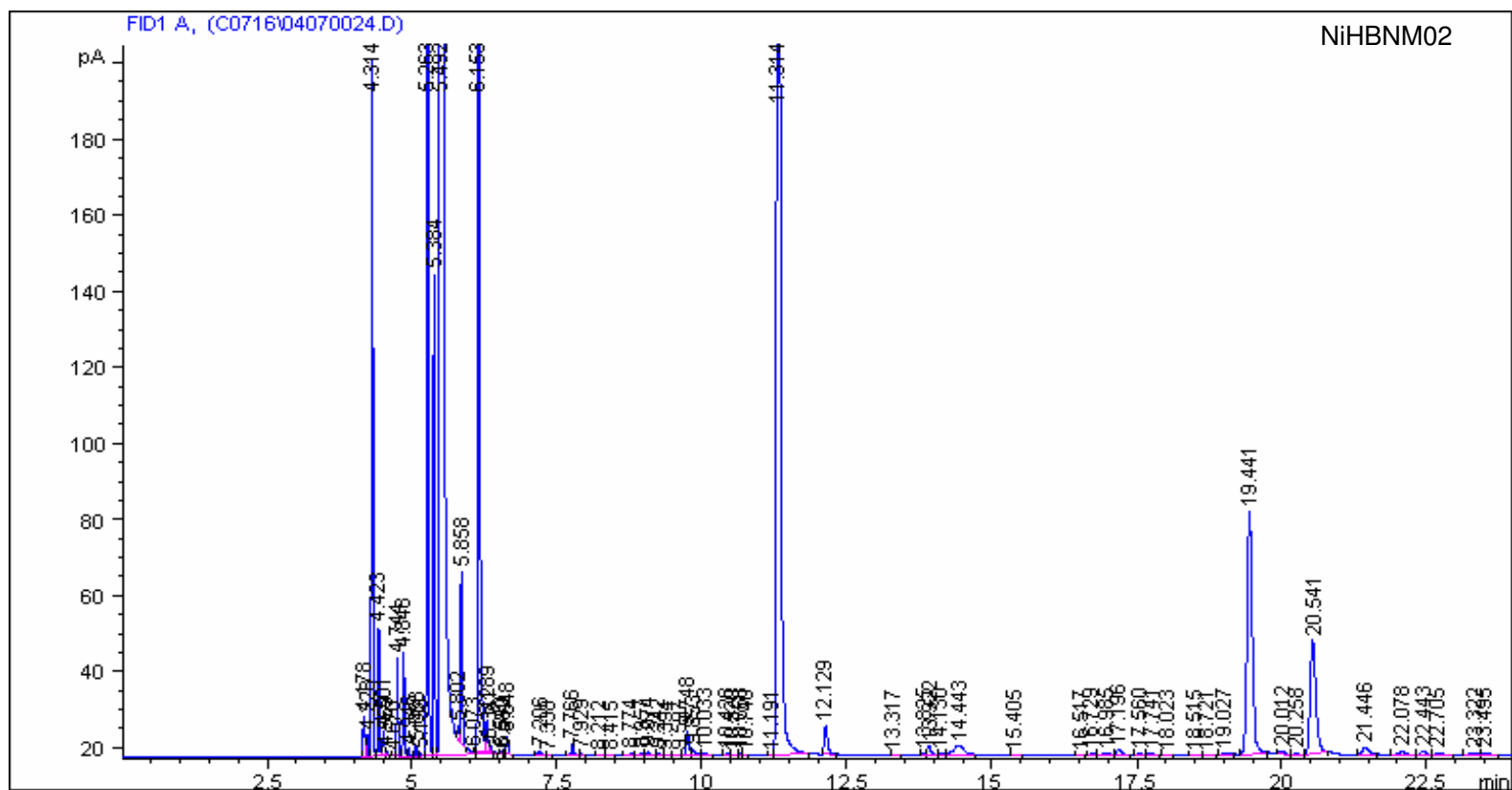
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.178	1	BV	21.80917	10.37620	0.09427	
2	4.228	1	VV	11.36910	5.68150	0.04914	
3	4.314	1	VV	333.19080	183.43336	1.44025	- C3
4	4.423	1	VV	55.21089	33.82266	0.23865	
5	4.501	1	VV	16.89847	6.17342	0.07305	
6	4.559	1	VB	2.10198	1.24701	0.00909	
7	4.670	1	PP	1.05111e-1	6.88917e-2	0.00045	
8	4.744	1	VV	43.71679	26.00701	0.18897	
9	4.848	1	VV	48.37391	27.02054	0.20910	
10	4.946	1	VP	4.26624	1.99684	0.01844	
11	5.068	1	VP	5.17168	2.95638	0.02236	
12	5.158	1	BV	1.60689	6.30552e-1	0.00695	
13	5.263	1	VV	408.53699	221.60838	1.76594	- n-hexano
14	5.384	1	VV	232.84323	127.01478	1.00649	- n-hexano
15	5.492	1	VB S	1.81387e4	9325.84961	78.40620	- n-hexano
16	5.802	1	BV X	6.30470	3.72391	0.02725	
17	5.858	1	VB X	90.17934	45.10422	0.38981	- mcp
18	6.073	1	BV X	1.55843e-1	1.10374e-1	0.00067	
19	6.153	1	VV X	991.22046	429.14850	4.28465	- benzeno
20	6.289	1	VV X	21.41976	8.55379	0.09259	- ciclohexano
21	6.341	1	VB X	4.81009	2.33311	0.02079	- metilhexano
22	6.540	1	BV	6.93671e-1	3.57918e-1	0.00300	
23	6.582	1	VV	3.46882e-1	2.02359e-1	0.00150	
24	6.648	1	VP	10.02916	4.57525	0.04335	- n-heptano
25	7.206	1	PV	4.56505	1.05770	0.01973	
26	7.338	1	VP	1.74335e-1	7.66092e-2	0.00075	
27	7.766	1	BB	9.49225	3.10523	0.04103	- tolueno
28	7.929	1	BB	1.28000	4.39251e-1	0.00553	
29	8.212	1	BB	1.20282	2.32625e-1	0.00520	
30	8.415	1	BB	1.37129	3.20598e-1	0.00593	
31	8.774	1	BV	1.13228	4.19704e-1	0.00489	
32	8.957	1	VV	3.07534	4.80338e-1	0.01329	
33	9.074	1	VB	3.27741	9.00255e-1	0.01417	
34	9.242	1	BB	2.51585	7.92776e-1	0.01088	
35	9.394	1	BP	3.28844e-1	9.74199e-2	0.00142	
36	9.597	1	VV	1.45548	2.56843e-1	0.00629	
37	9.748	1	VV	18.53597	5.92827	0.08012	- etilbenzeno
38	9.853	1	VV	6.03278	1.57042	0.02608	- etilbenzeno
39	10.033	1	VB	1.71225	5.26700e-1	0.00740	
40	10.428	1	BV	8.80247e-1	2.74861e-1	0.00380	

41	10.520	1	VB	2.59692e-1	1.10431e-1	0.00112	
42	10.668	1	PV	5.60800e-1	2.20939e-1	0.00242	
43	10.740	1	VB	2.27865e-1	8.23768e-2	0.00098	
44	11.191	1	PP	2.06305e-1	6.65327e-2	0.00089	
45	11.314	1	VB	1884.44055	554.23468	8.14569	- cumeno
46	12.129	1	PB	28.75868	7.52782	0.12431	- n-propilciclohexano
47	13.317	1	BP	5.06977e-1	1.37972e-1	0.00219	
48	13.825	1	BV	1.17992	3.57382e-1	0.00510	
49	13.922	1	VP	10.62115	2.61198	0.04591	- n-propilbenzeno
50	14.130	1	BP	1.43852	4.32131e-1	0.00622	
51	14.443	1	VB	29.00089	2.53097	0.12536	- metilcumeno
52	15.405	1	BB	1.44456	2.60538e-1	0.00624	
53	16.517	1	PB	5.54389e-1	1.20051e-1	0.00240	
54	16.729	1	PV	4.25767	8.01976e-1	0.01840	- etilcumeno
55	16.985	1	VV	4.50670	3.63081e-1	0.01948	- etilcumeno
56	17.196	1	VB	9.20458	1.54923	0.03979	- etilcumeno
57	17.560	1	PP	1.94596	4.08467e-1	0.00841	
58	17.741	1	VB	3.44247	6.76450e-1	0.01488	
59	18.023	1	PB	4.59172e-1	1.14635e-1	0.00198	
60	18.515	1	PV	1.36918	2.54673e-1	0.00592	
61	18.721	1	VP	5.87178e-1	1.15228e-1	0.00254	
62	19.027	1	PB	4.08902	6.22003e-1	0.01768	
63	19.441	1	PB	390.30865	63.77485	1.68715	- di-isopropilbenzeno
64	20.012	1	BP	3.85987	7.49887e-1	0.01668	- di-isopropilbenzeno
65	20.258	1	BP	2.06409	3.19761e-1	0.00892	- di-isopropilbenzeno
66	20.541	1	VB	197.23271	29.89516	0.85256	- di-isopropilbenzeno
67	21.446	1	PB	14.34170	1.99462	0.06199	- trimetilbenzeno
68	22.078	1	PV	7.82000	8.58013e-1	0.03380	- trimetilbenzeno
69	22.443	1	VV	6.57056	8.80565e-1	0.02840	- trimetilbenzeno
70	22.705	1	VB	3.84545	3.73252e-1	0.01662	
71	23.322	1	PV	5.90142	5.78248e-1	0.02551	
72	23.495	1	VB	7.15566	5.92824e-1	0.03093	
Totals :				2.31342e4	1.11581e4		

=====  
 \*\*\* End of Report \*\*\*  
 =====





Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0707\14060138.D Sample Name: PSAPO  
Instrument 1 17/6/2007 05:39:44 RUCILANA

```

=====
Injection Date   : 17/6/2007 05:15:42           Seq. Line : 27
Sample Name     : PSAPO                       Location  : Vial 27
Acq. Operator   : RUCILANA                      Inj       : 5
Acq. Instrument : Instrument 1                   Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 12/6/2007 10:00:29 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====

```

Area Percent Report

```

Sorted By           : Retention Time
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

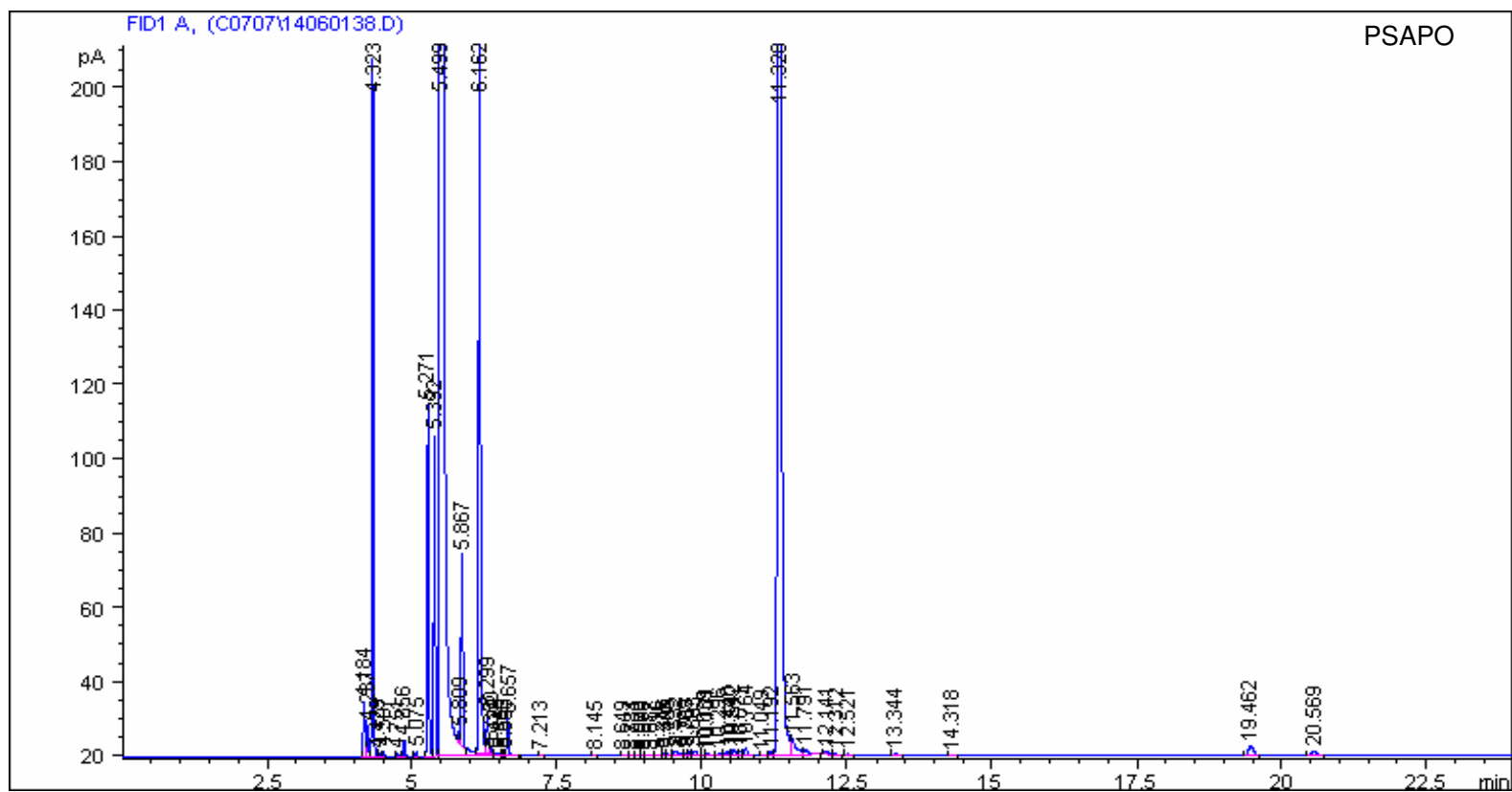
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.184	1	BV	29.73230	14.42859	0.13695	
2	4.237	1	VV	15.17219	8.42278	0.06988	
3	4.323	1	VV	320.30145	188.14021	1.47529	- C3
4	4.429	1	VV	1.35533	7.19605e-1	0.00624	
5	4.507	1	VB	2.32439	1.30835	0.01071	
6	4.751	1	BP	9.99641e-1	6.20545e-1	0.00460	
7	4.856	1	BB	7.15324	4.17446	0.03295	
8	5.075	1	PP	1.72859	9.95744e-1	0.00796	
9	5.271	1	BV	172.91225	94.38232	0.79643	- n-hexano
10	5.392	1	VV	156.39961	86.38100	0.72037	- n-hexano
11	5.499	1	VB S	1.76487e4	9081.91504	81.28922	- n-hexano
12	5.809	1	BV X	4.05954	2.52157	0.01870	
13	5.867	1	VB X	102.68256	51.47310	0.47295	- mcp
14	6.162	1	BV X	649.24164	281.80844	2.99038	- benzeno
15	6.299	1	VV X	27.11794	11.26132	0.12490	- ciclohexano
16	6.350	1	VV X	4.28126	2.01780	0.01972	- metilhexano
17	6.429	1	VV X	1.47010	3.98821e-1	0.00677	
18	6.550	1	VV X	1.26420	5.34942e-1	0.00582	
19	6.593	1	VV X	5.56511e-1	3.31304e-1	0.00256	
20	6.657	1	VB X	21.89863	9.75897	0.10086	- n-pentano
21	7.213	1	BP	1.23719e-1	5.26000e-2	0.00057	
22	8.145	1	PB	2.75853e-1	1.13872e-1	0.00127	
23	8.649	1	PB	7.70606e-1	2.50928e-1	0.00355	
24	8.784	1	BP	2.53849e-1	8.87818e-2	0.00117	
25	8.909	1	VV	8.72171e-1	3.23203e-1	0.00402	
26	8.970	1	VV	4.45424e-1	1.72571e-1	0.00205	
27	9.087	1	VV	4.55116e-1	9.59945e-2	0.00210	
28	9.216	1	VV	1.62101	3.22212e-1	0.00747	
29	9.346	1	VV	1.04778	3.94916e-1	0.00483	
30	9.406	1	VV	1.94581	6.29645e-1	0.00896	
31	9.532	1	VV	7.12797	1.11870	0.03283	
32	9.709	1	VV	1.34519	5.93889e-1	0.00620	
33	9.757	1	VV	3.36887	1.10440	0.01552	- etilbenzeno
34	9.863	1	VV	5.73903	1.23975	0.02643	- etilbenzeno
35	10.039	1	VV	6.12419e-1	1.83764e-1	0.00282	
36	10.101	1	VV	2.20804	5.00028e-1	0.01017	
37	10.296	1	VV	1.95290	4.80182e-1	0.00899	
38	10.440	1	VV	4.09887	9.40450e-1	0.01888	
39	10.542	1	VV	7.50366	1.58449	0.03456	
40	10.671	1	VV	3.66889	1.20324	0.01690	

41	10.764	1	VB	6.44498	1.77466	0.02969	
42	11.049	1	PP	6.40796e-1	1.91584e-1	0.00295	
43	11.192	1	VV	3.50052	9.61765e-1	0.01612	
44	11.328	1	VV	2421.03027	736.64667	11.15115	- cumeno
45	11.563	1	VV	26.53721	4.33866	0.12223	
46	11.791	1	VB	8.66665	1.33171	0.03992	
47	12.141	1	PP	2.91623	8.56381e-1	0.01343	- n-propilciclohexano
48	12.312	1	BB	5.77517e-1	1.49467e-1	0.00266	
49	12.521	1	PP	7.24774e-1	2.29855e-1	0.00334	
50	13.344	1	BB	2.00636	5.31902e-1	0.00924	
51	14.318	1	PB	3.78939e-1	1.03916e-1	0.00175	
52	19.462	1	BB	15.43456	2.62767	0.07109	- di-isoprpiilbenzeno
53	20.569	1	PB	7.35716	1.14289	0.03389	- di-isoprpiilbenzeno
Totals :				2.17110e4	1.06039e4		

=====  
\*\*\* End of Report \*\*\*  
=====



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0714\02070011.D Sample Name: SAPO5MN02  
Instrument 1 2/7/2007 21:47:39 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 2/7/2007 21:23:37          Seq. Line :    2
Sample Name     : SAPO5MN02                 Location  : Vial 2
Acq. Operator   : RUCILANA                   Inj       :    2
Acq. Instrument : Instrument 1               Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

Area Percent Report

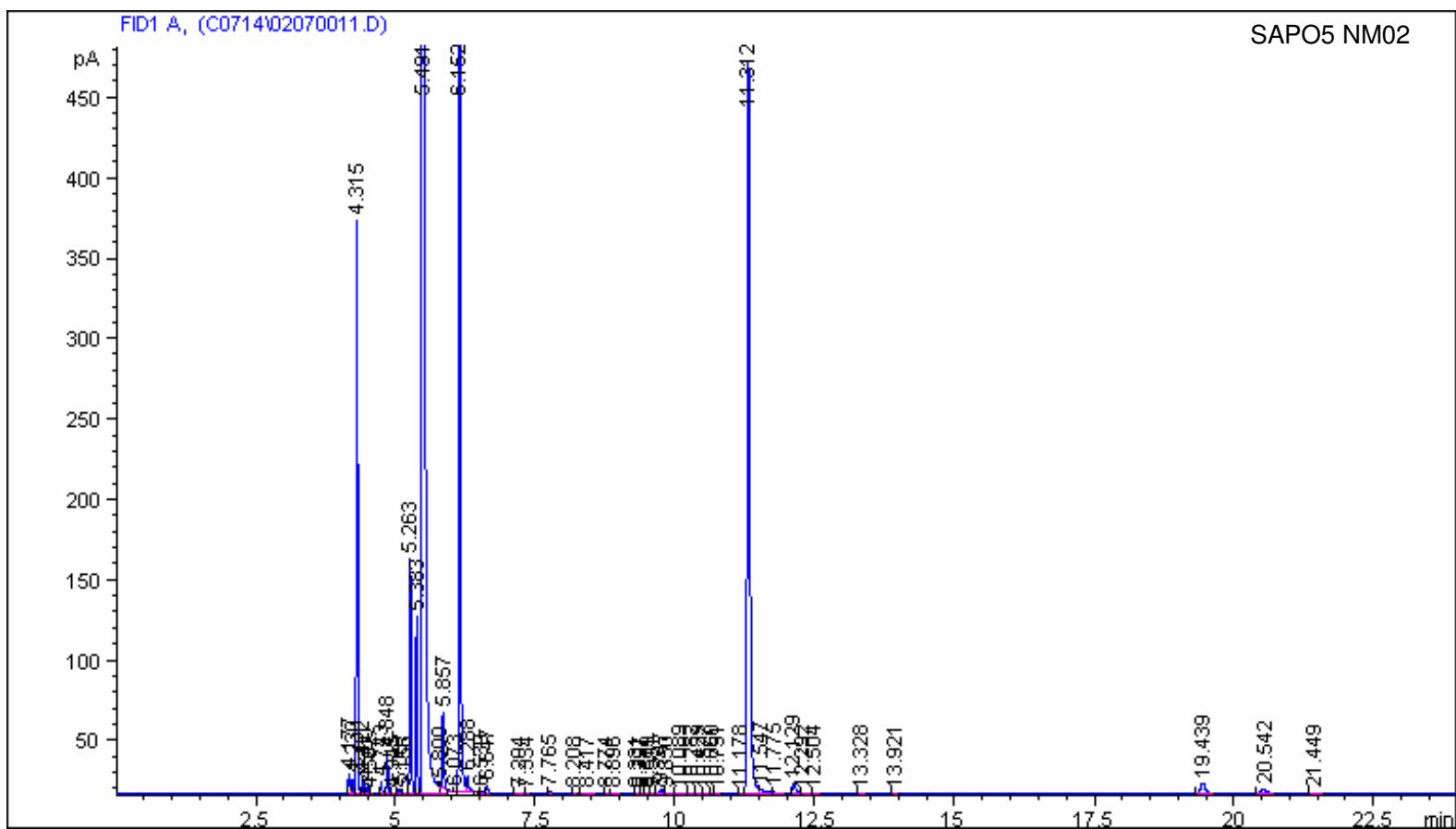
```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.177	1	BV	24.54023	12.05784	0.11115	
2	4.230	1	VV	16.61120	9.25243	0.07524	
3	4.315	1	VV	628.42017	356.39655	2.84637	- C3
4	4.422	1	VV	15.57599	9.27285	0.07055	
5	4.500	1	VV	10.57692	5.32936	0.04791	
6	4.562	1	VB	5.19322e-1	2.72748e-1	0.00235	
7	4.743	1	BB	11.86067	7.09461	0.05372	
8	4.848	1	BV	44.59835	25.75345	0.20200	
9	4.945	1	VP	9.95819e-1	4.22789e-1	0.00451	
10	5.067	1	BP	4.58281	2.62578	0.02076	
11	5.156	1	BV	3.62672e-1	1.45968e-1	0.00164	
12	5.263	1	VV	271.90842	146.34489	1.23158	- n-hexano
13	5.383	1	VV	199.57680	110.18113	0.90396	- n-hexano
14	5.491	1	VB S	1.77896e4	9196.10938	80.57652	- ne-hexano
15	5.800	1	BV X	3.20030	1.97800	0.01450	
16	5.857	1	VB X	94.11990	47.30285	0.42631	- mcp
17	6.073	1	BV T	2.28906e-1	1.69404e-1	0.00104	
18	6.152	1	VV T	1290.89063	569.03833	5.84697	- benzeno
19	6.288	1	VB T	26.81406	9.31253	0.12145	- ciclohexano
20	6.539	1	BV	9.21831e-1	3.19649e-1	0.00418	- metilhexano
21	6.647	1	VP	8.73846	4.08550	0.03958	- n-heptano
22	7.204	1	PV	8.83841e-1	2.28604e-1	0.00400	
23	7.334	1	VP	1.89789e-1	8.40218e-2	0.00086	
24	7.765	1	BB	2.82812	1.08915	0.01281	- tolueno
25	8.208	1	BB	2.85079e-1	7.19253e-2	0.00129	
26	8.417	1	BP	4.79526e-1	8.54557e-2	0.00217	
27	8.774	1	BP	3.28497e-1	1.27592e-1	0.00149	
28	8.896	1	VP	5.48263e-1	1.54312e-1	0.00248	
29	9.331	1	BP	4.74860e-2	4.21516e-2	0.00022	
30	9.397	1	VB	3.30843e-1	1.27271e-1	0.00150	
31	9.519	1	BV	9.15089e-1	3.20384e-1	0.00414	
32	9.591	1	VP	1.61358	4.28407e-1	0.00731	
33	9.747	1	VV	8.47744	2.87893	0.03840	- etilbenzeno
34	9.850	1	VB	2.83571	5.81556e-1	0.01284	- etilbenzeno
35	10.089	1	BV	1.33934	2.52942e-1	0.00607	
36	10.282	1	VV	6.90959e-1	1.84071e-1	0.00313	
37	10.429	1	VV	1.51320	3.90400e-1	0.00685	
38	10.527	1	VV	2.75323	6.22111e-1	0.01247	
39	10.660	1	VV	1.03800	3.41680e-1	0.00470	
40	10.751	1	VB	2.26175	6.62550e-1	0.01024	

41	11.178	1	PV	1.07839	3.12091e-1	0.00488	
42	11.312	1	VV	1499.55884	456.02811	6.79211	- cumeno
43	11.547	1	VV	15.54243	2.60091	0.07040	
44	11.775	1	VB	3.76572	5.99737e-1	0.01706	
45	12.129	1	BV	22.25801	6.14955	0.10082	- n-propilciclohexano
46	12.292	1	VB	1.43826	2.45233e-1	0.00651	
47	12.504	1	BP	4.55746e-1	1.23271e-1	0.00206	
48	13.328	1	BB	1.34603	3.71049e-1	0.00610	
49	13.921	1	BB	9.65378e-1	2.47729e-1	0.00437	- n-propilbenzeno
50	19.439	1	PB	37.93124	6.50322	0.17181	- di-isopropilbenzeno
51	20.542	1	BB	17.86768	2.82524	0.08093	- di-isopropilbenzeno
52	21.449	1	PB	1.69329	2.38270e-1	0.00767	- trietilbenzeno
Totals :				2.20779e4	1.09984e4		

=====  
\*\*\* End of Report \*\*\*



# **ANEXO B**

---

**Cromatogramas – HCC na presença de piridina**

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0719\11070017.D Sample Name: C0719PBETA  
Instrument 1 12/7/2007 00:13:33 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 11/7/2007 23:49:32          Seq. Line   :    2
Sample Name     : PBETA Piridina              Location    : Vial 2
Acq. Operator   : RUCILANA                      Inj         :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                   Inj Volume  : External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

=====  
Area Percent Report  
=====

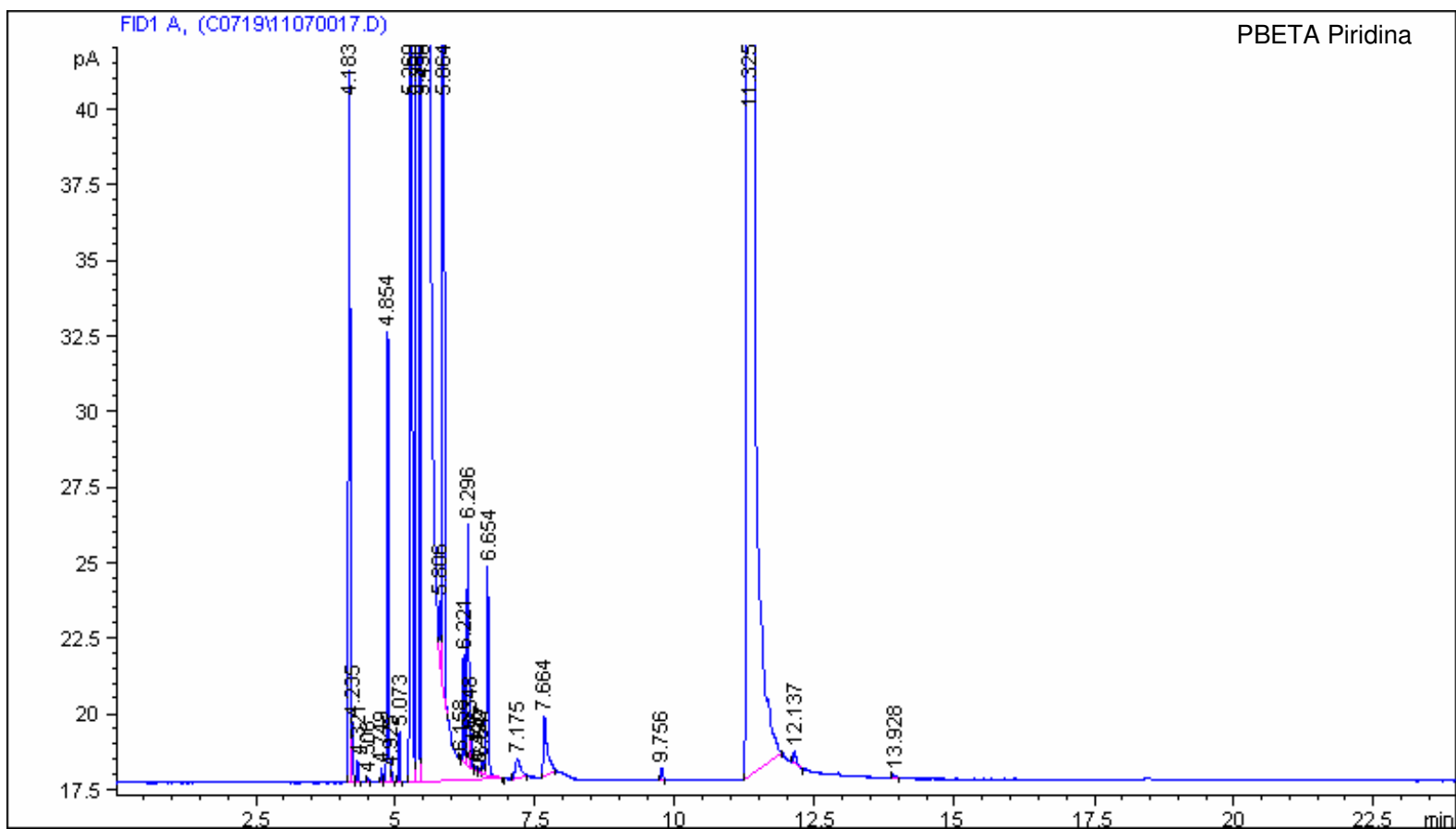
```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.183	1	BV	48.52611	23.54504	0.22241	
2	4.235	1	VB	3.23750	1.96173	0.01484	
3	4.321	1	BB	1.22110	6.94559e-1	0.00560	- C3
4	4.506	1	BB	2.84216e-1	1.41658e-1	0.00130	
5	4.749	1	PV	7.51915e-1	4.57345e-1	0.00345	
6	4.854	1	VV	26.67532	14.86154	0.12226	
7	4.925	1	VB	6.10424e-1	2.95933e-1	0.00280	
8	5.073	1	BB	2.89142	1.66056	0.01325	
9	5.269	1	BV	212.63731	114.84286	0.97460	- n-hexano
10	5.390	1	VV	175.03610	96.62630	0.80226	- n-hexano
11	5.498	1	VB S	1.74233e4	8994.89355	79.85766	- n-hexano
12	5.806	1	BV X	3.06155	1.93002	0.01403	
13	5.864	1	VB X	92.40558	46.38089	0.42353	- mcp
14	6.158	1	BV X	2.18085e-1	1.17335e-1	0.00100	- benzeno
15	6.221	1	VV X	7.10943	3.56327	0.03259	-benzeno
16	6.296	1	VV X	17.56351	8.00219	0.08050	- ciclohexano
17	6.348	1	VV X	2.11789	1.17224	0.00971	
18	6.426	1	VV X	3.08626e-1	1.58656e-1	0.00141	
19	6.492	1	VV X	2.19568e-1	9.76640e-2	0.00101	
20	6.547	1	VV X	1.04534	3.27680e-1	0.00479	- metilhexano
21	6.654	1	VB X	15.62353	6.91691	0.07161	- heptano
22	7.175	1	PB	4.03466	6.66289e-1	0.01849	- metilciclohexano
23	7.664	1	PB	9.96376	2.00478	0.04567	- tolueno
24	9.756	1	PP	1.11146	3.94197e-1	0.00509	- etilbenzeno
25	11.325	1	PB	3766.28198	1132.49817	17.26231	- cumemo
26	12.137	1	PP	1.39857	4.34783e-1	0.00641	- n-propilciclohexano
27	13.928	1	BB	3.10704e-1	8.75262e-2	0.00142	- n-propilbenzeno
Totals :				2.18179e4	1.04547e4		

=====  
\*\*\* End of Report \*\*\*  
=====





Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0720\12070032.D Sample Name: C0720HBCNM02  
Instrument 1 13/7/2007 07:20:35 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 13/7/2007 06:56:34          Seq. Line :    4
Sample Name     : HBCNM02 Piridina           Location  : Vial 4
Acq. Operator   : RUCILANA                   Inj       :    3
Acq. Instrument : Instrument 1                Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

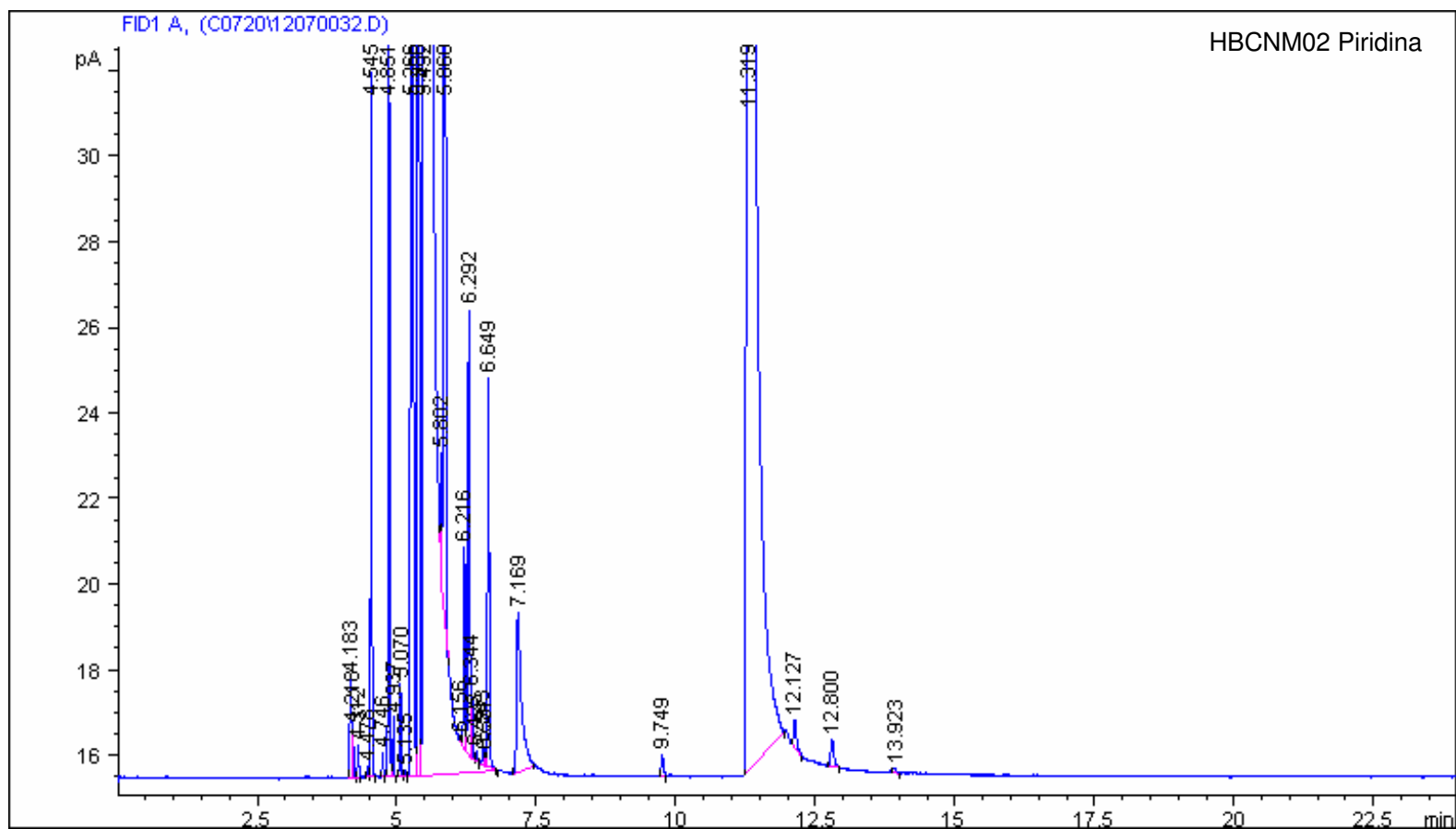
Area Percent Report

```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.183	1	BV	4.73015	2.33146	0.01649	
2	4.218	1	VB	1.97540	1.17064	0.00689	
3	4.312	1	BB	1.29260	7.58646e-1	0.00451	- C3
4	4.478	1	BV	3.79636e-1	2.35390e-1	0.00132	
5	4.545	1	VB	30.72113	16.55233	0.10710	
6	4.746	1	BB	8.95393e-1	5.43260e-1	0.00312	
7	4.851	1	BV	33.18279	19.09757	0.11568	
8	4.937	1	VP	2.84524	1.37803	0.00992	
9	5.070	1	BV	3.82790	2.18445	0.01335	
10	5.135	1	VP	4.79989e-1	1.57928e-1	0.00167	
11	5.266	1	VV	276.99701	150.01141	0.96569	- n-hexano
12	5.386	1	VV	228.23019	126.47166	0.79567	- n-hexano
13	5.492	1	VB S	2.27635e4	1.16439e4	79.35979	- n-hexano
14	5.802	1	BV X	4.05194	2.56131	0.01413	
15	5.860	1	VB X	120.41026	60.54140	0.41978	- mcp
16	6.156	1	BV X	3.09090e-1	1.59780e-1	0.00108	- benzeno
17	6.216	1	VV X	9.49530	4.71688	0.03310	- benzeno
18	6.292	1	VV X	22.87075	10.38000	0.07973	- benzeno
19	6.344	1	VV X	2.90532	1.56065	0.01013	- ciclohexano
20	6.423	1	VV X	5.66964e-1	2.54530e-1	0.00198	
21	6.543	1	VV X	1.01761	4.33376e-1	0.00355	- metilhexano
22	6.587	1	VV X	4.44677e-1	2.58045e-1	0.00155	
23	6.649	1	VB X	20.18122	9.08724	0.07036	- n-heptano
24	7.169	1	PB	22.93031	3.74626	0.07994	- metilciclohexano
25	9.749	1	BP	1.49995	5.11084e-1	0.00523	- etilbenzeno
26	11.319	1	PB	5123.20605	1560.35266	17.86089	- cumeno
27	12.127	1	PP	2.08088	6.23503e-1	0.00725	- n-propilciclohexano
28	12.800	1	PB	2.45336	6.49775e-1	0.00855	
29	13.923	1	BP	4.42423e-1	1.16496e-1	0.00154	- n-propilbenzeno
Totals :				2.86839e4	1.36207e4		

\*\*\* End of Report \*\*\*



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0721\13070027.D Sample Name:C0720HBNM02  
Instrument 1 14/7/2007 06:10:01 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 14/7/2007 05:46:00          Seq. Line :    3
Sample Name     : HBNM02 Piridina             Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                      Inj       :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                   Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

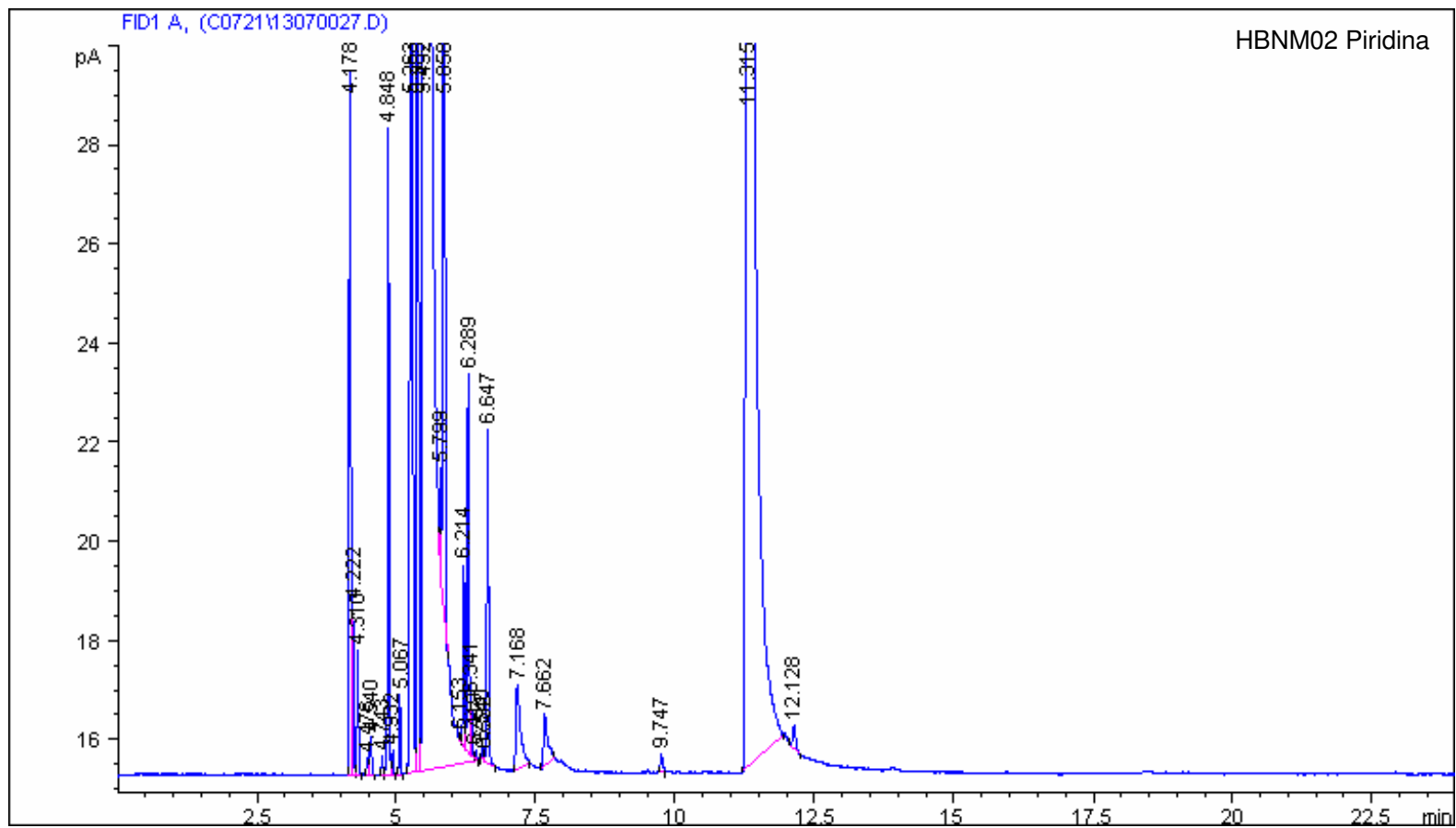
=====  
Area Percent Report  
=====

```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.178	1	BV	30.52541	14.16765	0.14400	
2	4.222	1	VV	6.07021	3.42309	0.02864	
3	4.310	1	VB	4.48788	2.50124	0.02117	- C3
4	4.476	1	PV	5.93142e-1	3.31360e-1	0.00280	
5	4.540	1	VP	2.44967	7.41142e-1	0.01156	
6	4.743	1	PV	7.02350e-1	4.06852e-1	0.00331	
7	4.848	1	VV	23.30245	13.04742	0.10993	
8	4.932	1	VB	1.25532	5.07327e-1	0.00592	
9	5.067	1	BP	2.83471	1.60071	0.01337	
10	5.263	1	BV	204.72566	110.46903	0.96576	- n-hexano
11	5.383	1	VV	168.41463	92.86145	0.79447	- n-hexano
12	5.492	1	VB S	1.69144e4	8759.85937	79.79130	- n-hexano
13	5.799	1	BV X	3.03201	1.89322	0.01430	
14	5.858	1	VB X	88.77977	44.69999	0.41881	- mcp
15	6.153	1	BV X	2.46815e-1	1.29761e-1	0.00116	- benzeno
16	6.214	1	VV X	7.43849	3.66963	0.03509	- benzeno
17	6.289	1	VV X	16.84031	7.63138	0.07944	- benzeno
18	6.341	1	VV X	2.07215	1.14026	0.00978	- ciclohexano
19	6.419	1	VB X	3.37000e-1	1.70032e-1	0.00159	
20	6.540	1	BV	5.06690e-1	2.68736e-1	0.00239	- metilhexano
21	6.582	1	VV	2.56064e-1	1.54258e-1	0.00121	
22	6.647	1	VB	15.01964	6.74718	0.07085	- n-pentano
23	7.168	1	PB	9.81888	1.70623	0.04632	- metilciclohexano
24	7.662	1	PB	5.07344	1.03326	0.02393	- tolueno
25	9.747	1	BB	1.10502	3.72306e-1	0.00521	- etilbenzeno
26	11.315	1	PB	3686.56543	1114.73364	17.39081	- cumeno
27	12.128	1	PP	1.45834	4.48262e-1	0.00688	- n-propilciclohexano
Totals	:			2.11984e4	1.01847e4		

=====  
\*\*\* End of Report \*\*\*  
=====



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0722\17070017.D Sample Name: C0722NiHBNM02  
Instrument 1 17/7/2007 22:44:14 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 17/7/2007 22:20:13          Seq. Line :    2
Sample Name     : NiHBNM02 Piridina           Location  : Vial 2
Acq. Operator   : RUCILANA                    Inj       :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                 Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

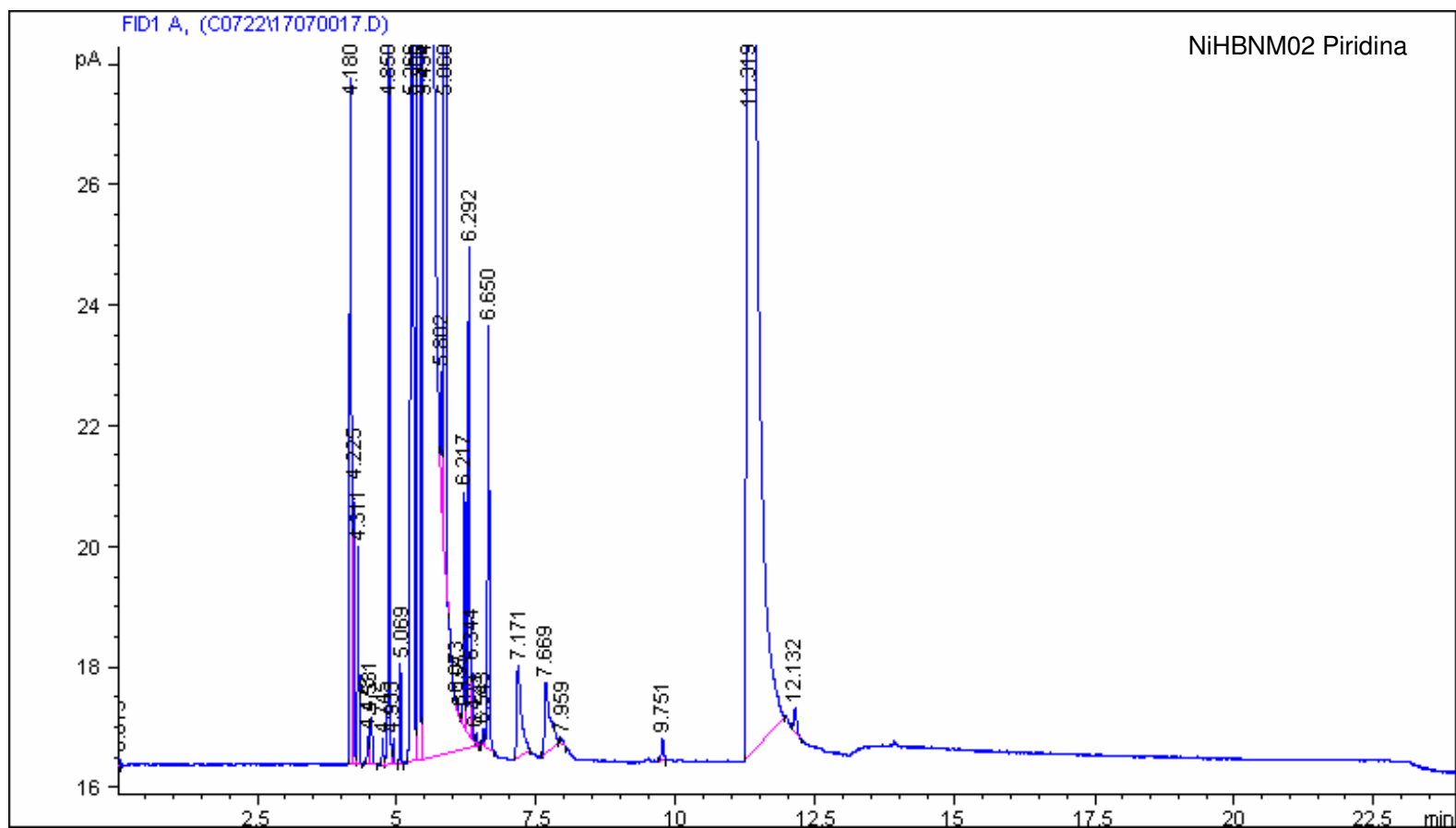
Area Percent Report

```
=====
Sorted By       : Retention Time
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
=====
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	0.019	1	BP	1.66276e-1	1.42643e-1	0.00076	
2	4.180	1	BV	24.51784	11.41705	0.11136	
3	4.225	1	VV	9.34388	4.65670	0.04244	
4	4.311	1	VB	6.48261	3.61862	0.02944	- C3
5	4.478	1	BV	8.43418e-1	4.79276e-1	0.00383	
6	4.531	1	VP	2.93442	7.75511e-1	0.01333	
7	4.745	1	PV	7.59436e-1	4.57550e-1	0.00345	
8	4.850	1	VV	25.04509	13.95505	0.11376	
9	4.933	1	VB	1.14639	4.18155e-1	0.00521	
10	5.069	1	BP	2.99642	1.68960	0.01361	
11	5.266	1	BV	217.06374	116.92215	0.98593	- n-hexano
12	5.386	1	VV	178.44427	98.36256	0.81052	- n-hexano
13	5.494	1	VB S	1.78168e4	9157.46289	80.92639	- n-hexano
14	5.802	1	BV X	3.32182	2.02064	0.01509	
15	5.860	1	VB X	94.04861	47.16968	0.42718	- mcp
16	6.073	1	BV X	2.62399e-1	1.41476e-1	0.00119	
17	6.155	1	VV X	3.04246e-1	1.62543e-1	0.00138	- benzeno
18	6.217	1	VV X	8.02174	3.92951	0.03644	- benzeno
19	6.292	1	VV X	17.77798	8.08844	0.08075	- benzeno
20	6.344	1	VV X	2.21995	1.20053	0.01008	- ciclohexano
21	6.423	1	VB X	3.70806e-1	1.77468e-1	0.00168	
22	6.543	1	BV	5.42498e-1	2.77322e-1	0.00246	- metilhexano
23	6.650	1	VB	15.93499	7.04935	0.07238	- n-heptano
24	7.171	1	PB	8.67582	1.53906	0.03941	- metilciclohexano
25	7.669	1	PB	7.84455	1.16491	0.03563	- tolueno
26	7.959	1	BB	2.11846e-1	8.59032e-2	0.00096	
27	9.751	1	PP	1.17137	3.79427e-1	0.00532	- etilbenzeno
28	11.319	1	PB	3567.48535	1072.00513	16.20403	- cumeno
29	12.132	1	PP	1.31457	4.11330e-1	0.00597	- n-propilciclohexano
Totals	:			2.20160e4	1.05562e4		

\*\*\* End of Report \*\*\*



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0718\10070027.D Sample Name: C0718PSAPO  
Instrument 1 11/7/2007 04:55:01 RUCILANA

```
=====
Injection Date   : 11/7/2007 04:31:00          Seq. Line :    3
Sample Name     : PSAPO Piridina              Location  : Vial 3
Acq. Operator   : RUCILANA                      Inj       :    8
Acq. Instrument : Instrument 1                   Inj Volume: External
Sequence File   : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed    : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====
```

Area Percent Report

```
Sorted By           :      Retention Time
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

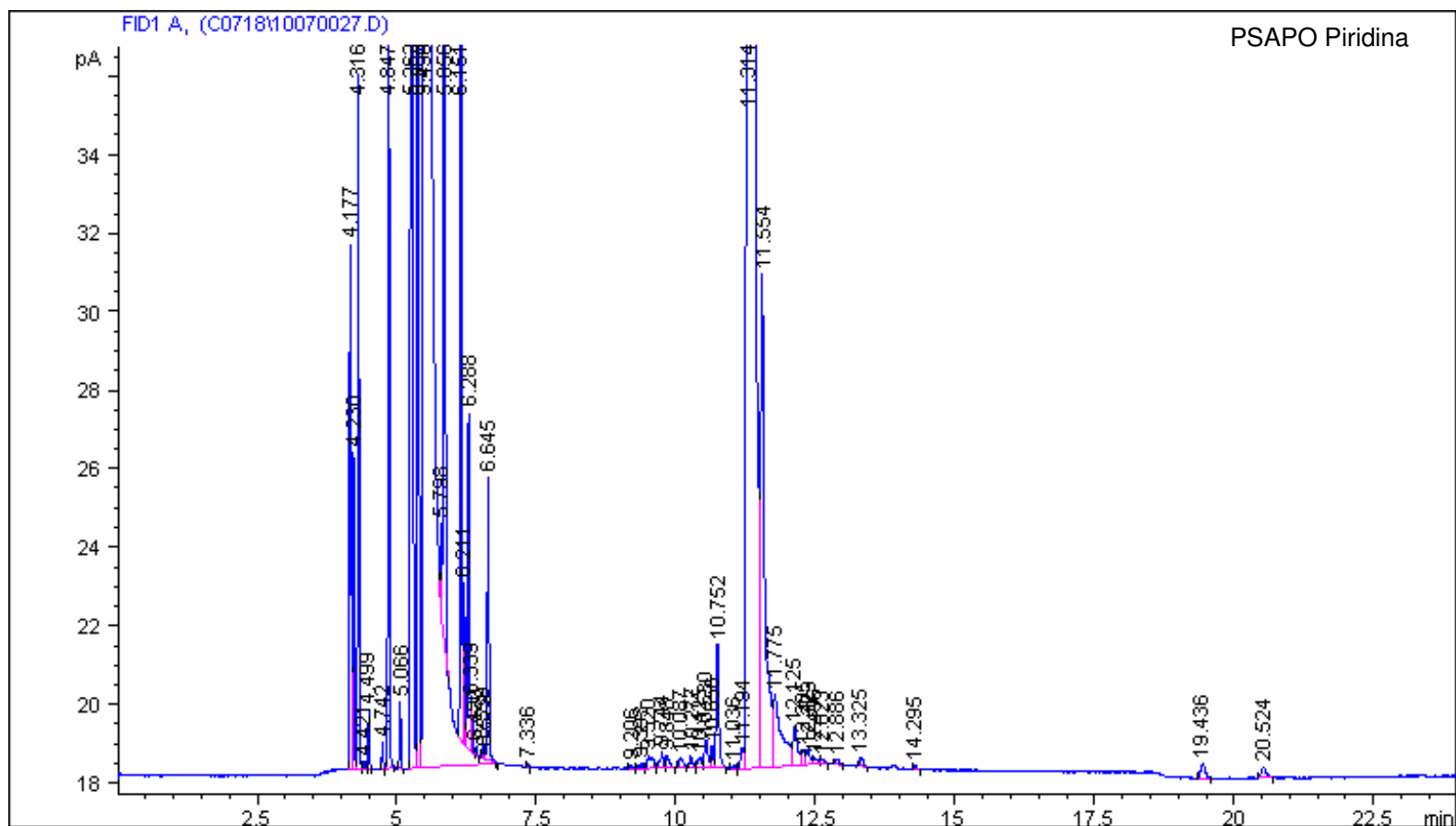
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.177	1	BV	27.36099	13.39118	0.12084	
2	4.230	1	VV	14.57658	8.07784	0.06438	
3	4.316	1	VV	30.33794	17.72427	0.13398	- C3
4	4.421	1	VV	3.50760e-1	1.96715e-1	0.00155	
5	4.499	1	VB	2.52283	1.52188	0.01114	
6	4.742	1	PP	1.11488	6.78171e-1	0.00492	
7	4.847	1	BB	43.12070	25.01713	0.19044	
8	5.066	1	BP	2.99732	1.71432	0.01324	
9	5.262	1	BV	221.50192	119.41463	0.97823	- n-hexano
10	5.382	1	VV	182.10208	100.39070	0.80423	- n-hexano
11	5.490	1	VB S	1.80744e4	9318.21289	79.82338	- n-hexano
12	5.798	1	BV X	3.16173	2.01049	0.01396	
13	5.856	1	VB X	95.94063	48.12395	0.42371	- mcp
14	6.151	1	BV X	48.79008	22.03401	0.21547	- benzeno
15	6.211	1	VV X	8.41390	4.10805	0.03716	- benzeno
16	6.288	1	VV X	19.13231	8.57086	0.08450	- ciclohexano
17	6.339	1	VV X	2.41037	1.29225	0.01065	- ciclohexano
18	6.420	1	VB X	4.19775e-1	2.04042e-1	0.00185	
19	6.539	1	BV X	5.98856e-1	3.07658e-1	0.00264	- metilhexano
20	6.579	1	VV X	3.12246e-1	1.79124e-1	0.00138	
21	6.645	1	VB X	16.00818	7.21354	0.07070	- n-heptano
22	7.336	1	PP	1.41809e-1	6.61817e-2	0.00063	
23	9.206	1	PB	3.62578e-1	1.05134e-1	0.00160	
24	9.393	1	BV	5.54449e-1	1.16987e-1	0.00245	
25	9.520	1	VV	2.13839	3.34956e-1	0.00944	
26	9.744	1	VV	1.58138	4.15143e-1	0.00698	- etilbenzeno
27	9.848	1	VP	1.29095	3.40552e-1	0.00570	- etilbenzeno
28	10.087	1	BB	1.08259	2.72172e-1	0.00478	
29	10.277	1	PV	9.53699e-1	3.05574e-1	0.00421	
30	10.425	1	VV	1.24814	2.97563e-1	0.00551	} xilenos
31	10.530	1	VV	3.05325	7.09850e-1	0.01348	
32	10.656	1	VV	1.70131	5.70670e-1	0.00751	
33	10.752	1	VB	10.42389	3.17715	0.04604	- trimetilciclohexano
34	11.036	1	PP	3.68244e-1	1.12064e-1	0.00163	
35	11.194	1	VV	2.02438	5.46233e-1	0.00894	
36	11.314	1	VV	3716.21338	1141.67383	16.41216	- cumeno
37	11.554	1	VV	68.20680	12.57980	0.30123	- isopropilciclohexano
38	11.775	1	VV	19.62567	1.83851	0.08667	- n-propilciclohexano
39	12.125	1	VV	5.73848	9.87959e-1	0.02534	- n-propilciclohexano
40	12.285	1	VV	1.97950	3.89269e-1	0.00874	



41	12.373	1	VV	1.96672	3.68261e-1	0.00869	
42	12.496	1	VB	9.39040e-1	1.86231e-1	0.00415	
43	12.623	1	BB	5.50036e-1	1.40071e-1	0.00243	
44	12.886	1	PB	5.27819e-1	1.40898e-1	0.00233	
45	13.325	1	PB	1.02308	2.62508e-1	0.00452	
46	14.295	1	BP	2.90999e-1	8.34077e-2	0.00129	
47	19.436	1	PB	1.97008	3.50732e-1	0.00870	- di-isopropilbenzeno
48	20.524	1	BB	1.47160	2.47494e-1	0.00650	- di-isopropilbenzeno
Totals :				2.26430e4	1.08670e4		

=====  
\*\*\* End of Report \*\*\*



Data File C:\HPCHEM\1\DATA\C0723\18070027.D Sample Name: C0723SAPO5NM02  
Instrument 1 19/7/2007 04:55:06 RUCILANA

```

=====
Injection Date : 19/7/2007 04:31:05          Seq. Line : 3
Sample Name    : SAPO5NM02 Piridina         Location  : Vial 3
Acq. Operator  : RUCILANA                   Inj       : 8
Acq. Instrument: Instrument 1                Inj Volume: External
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\DATA\SEQUENCE\CUMENO3.S
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\CUMENO3.M
Last changed   : 20/6/2007 14:33:40 by RUCILANA
Metodo para HCC2
Injeções Automaticas.
Composto Modelo: Cumeno
=====

```

Area Percent Report

```

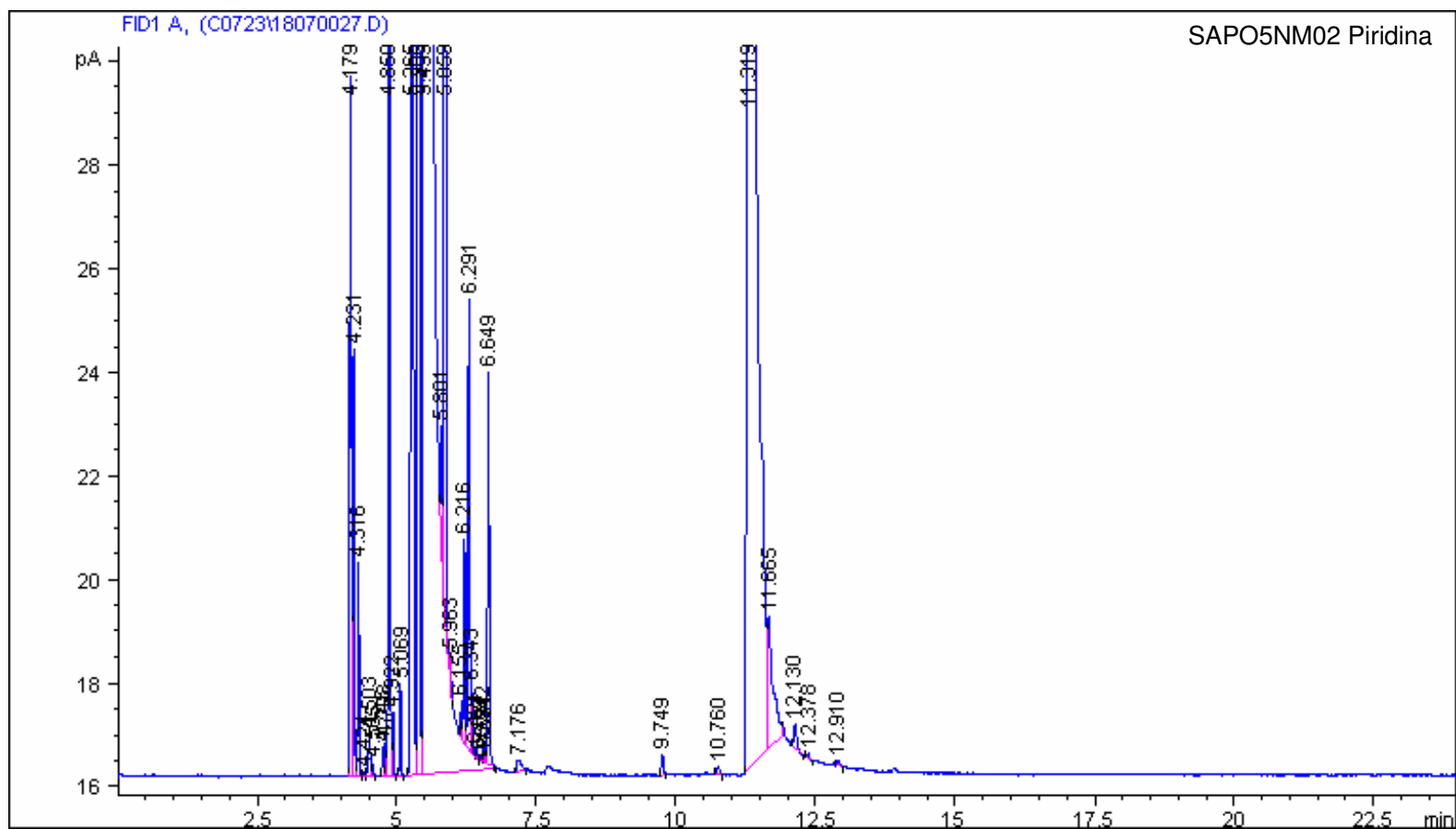
=====
Sorted By      : Retention Time
Multiplier    : 1.0000
Dilution      : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Sig	Type	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %	
1	4.179	1	BV	27.87565	13.52922	0.11935	
2	4.231	1	VV	15.27677	8.22681	0.06541	
3	4.316	1	VB	7.52436	4.10789	0.03221	- C3
4	4.424	1	BV	1.55794e-1	8.38341e-2	0.00067	
5	4.503	1	VV	2.27971	8.26627e-1	0.00976	
6	4.565	1	VB	4.12606e-1	2.30606e-1	0.00177	
7	4.745	1	BV	9.16515e-1	5.47911e-1	0.00392	
8	4.798	1	VV	1.06561	6.72697e-1	0.00456	
9	4.850	1	VV	36.58863	19.01965	0.15665	
10	4.922	1	VB	2.40998	1.22596	0.01032	
11	5.069	1	BB	3.14780	1.78644	0.01348	
12	5.265	1	BV	228.99449	123.39137	0.98041	- n-hexano
13	5.385	1	VV	188.81410	103.92290	0.80838	- n-hexano
14	5.493	1	VB S	1.88607e4	9663.74121	80.74949	- n-hexano
15	5.801	1	BV X	3.72250	2.22650	0.01594	
16	5.859	1	VV X	101.34274	50.23211	0.43389	- mcp
17	5.963	1	VB X	1.03416	5.41493e-1	0.00443	
18	6.155	1	BV X	1.44179	7.02638e-1	0.00617	- benzeno
19	6.216	1	VV X	7.87343	3.91163	0.03371	- benzeno
20	6.291	1	VV X	19.06015	8.68108	0.08160	- ciclohexano
21	6.343	1	VV X	2.31259	1.27911	0.00990	- ciclohexano
22	6.421	1	VV X	3.18559e-1	1.69710e-1	0.00136	
23	6.489	1	VV X	1.92135e-1	1.00223e-1	0.00082	
24	6.542	1	VV X	6.88827e-1	3.35833e-1	0.00295	- metilhexano
25	6.584	1	VV X	3.09125e-1	1.91497e-1	0.00132	
26	6.649	1	VB X	16.76510	7.57060	0.07178	- n-heptano
27	7.176	1	PB	1.24031	2.30363e-1	0.00531	
28	9.749	1	PB	1.08837	3.98835e-1	0.00466	- etilbenzeno
29	10.760	1	BB	4.89081e-1	1.33775e-1	0.00209	- trimetilciclohexano
30	11.319	1	PV	3803.27026	1140.36304	16.28319	- cumeno
31	11.665	1	VB	17.61847	2.56326	0.07543	
32	12.130	1	PB	1.47981	4.62334e-1	0.00634	- n-propilciclohexano
33	12.378	1	BP	2.59116e-1	8.78078e-2	0.00111	
34	12.910	1	BP	3.78419e-1	1.26180e-1	0.00162	
Totals	:			2.33570e4	1.11616e4		

\*\*\* End of Report \*\*\*



# **ANEXO C**

---

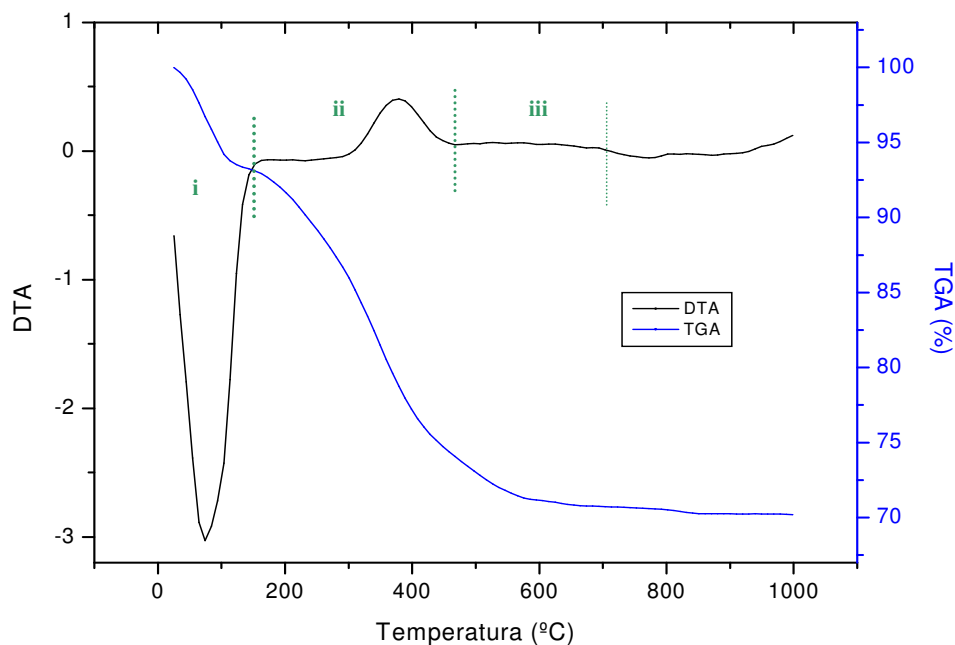
**Análises Térmicas (ATD e ATG) zeólita Beta e SAPO-5**

## C.1. Análises Térmicas

### C.1.1. Zeólita Beta sódica

Na Figura 78 são apresentadas as mudanças envolvendo a evolução do calor e da massa sofrida da amostra de zeólita Beta na sua forma sódica, (com o direcionador ocluído em seus poros), preparada na UFCG.

Os perfis ilustram as curvas de TGA e sua derivada correspondente (DTA) para a zeólita Beta na sua forma sódica.



**Figura 78:** Análises térmicas (TGA e DTA) da zeólita Beta sódica

Foi possível verificar quatro etapas de perda de massa, que foram atribuídas a:

- (i) Desidratação da zeólita atribuída a dessorção das moléculas de água fisisorvidas, que ocorreu entre 25 e 180°C.

Os dois últimos eventos apresentaram a maior perda de massa, e ocorreram entre 180 e 1000°C e foram atribuídos à decomposição do direcionador orgânico, que corresponde a:

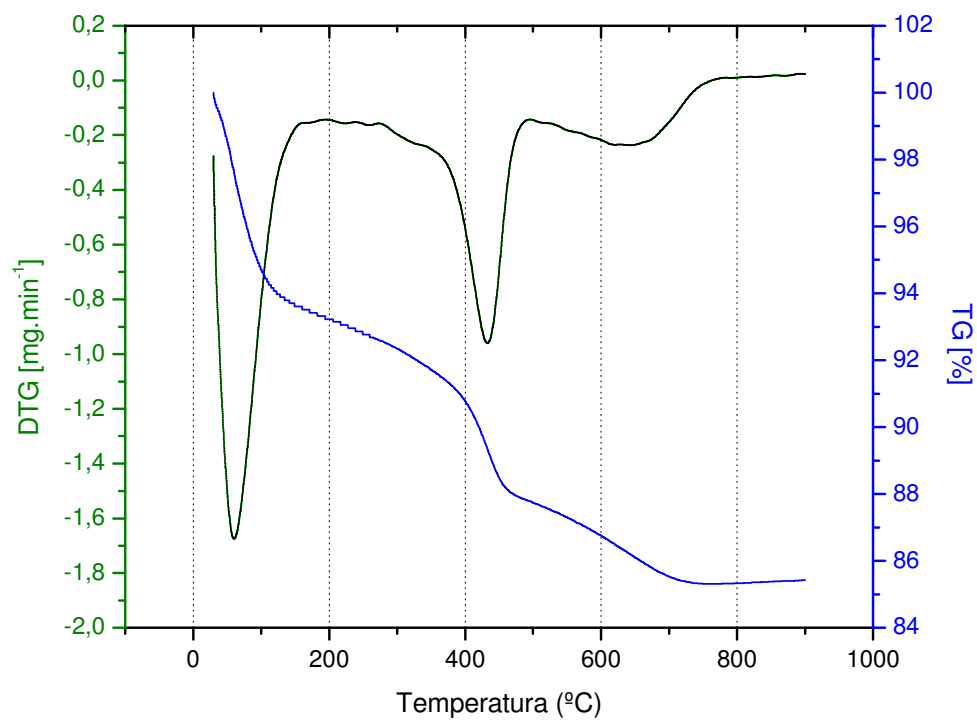
- (ii) À combustão e à decomposição do direcionador de estrutura.
- (iii) A pirólise das espécies do íon TEA<sup>+</sup> que interage com a estrutura da zeólita e a decomposição/remoção do material orgânico residual.

Resultados similares foram relatados por BORADE e CLEARFIELD (1996); CHEN *et al.*, (2004); GRECCO *et al.*, (2006).

### C.1.2. SAPO-5

Na Figura 79 são apresentadas as curvas IG/DTG do material; na qual se pode observar três estágios de perda de massa.

No primeiro estágio, até 200°C aproximadamente, ocorreu a dessorção de água adsorvida na superfície externa do suporte, como também na abertura dos poros. No segundo, que aconteceu entre 200 e 550°C, deu-se principalmente à dessorção da amina ocluída nos canais e aos produtos químicos referentes à sua decomposição  $[(C_2H_5)_3N \rightarrow 3C_2H_4 + NH_3]$ . O terceiro estágio, entre 550 e 800°C aproximadamente, foi designado às perdas de massa correspondentes ao surfactante que estava ocluído nos canais do suporte, como também à decomposição da amina protonada. Perfis similares foram relatados na literatura por URBINA (1997).



**Figura 79:** Análises térmicas (TGA e DTA) do SAPO-5