



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DO TIPO
NiMoSAPO-5 PARA O USO NO PROCESSO DE HCC DO
CUMENO NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE PIRIDINA**

Aroldo Félix de Azevedo Júnior

Campina Grande - Paraíba

Março de 2009

Aroldo Félix de Azevedo Júnior

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DO TIPO
NiMoSAPO-5 PARA O USO NO PROCESSO DE HCC DO
CUMENO NA PRESENÇA E NA AUSÊNCIA DE PIRIDINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Dr^a Maria Wilma N. C. Carvalho

Dr Ramdayal Swarnakar

Campina Grande - Paraíba

Março de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A994d

2009 Azevedo Júnior, Aroldo Félix.

Desenvolvimento de catalisadores do tipo NiMoSAPO – 5 para o uso
No processo de HCC do cumeno na presença e na ausência de piridina /
Aroldo Félix de Azevedo Júnior. — Campina Grande, 2009.

102 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal
de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Dr^a. Maria Wilma N. C. Carvalho e Dr. Ramdayal
Swarnakar.

1. Hidrocraqueamento Catalítico.
2. Composto Nitrogenado.
3. SAPO – 5. I. Título.

CDU – 665.654.2(043)


Aroldo Félix de Azevedo Júnior

Desenvolvimento de Catalisadores do tipo NiMoSapo-5 para o uso no processo de HCC do cumeno na presença e na ausência de piridina

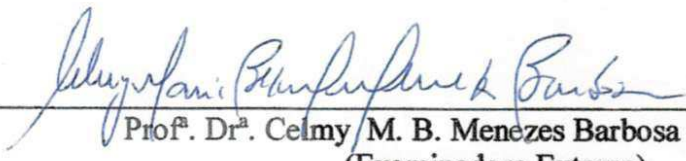
Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito a obtenção do título de mestre.

Dissertação aprovada em 16/03/2009.

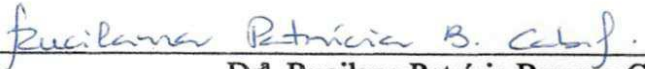
BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a M.^a Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UAEQ/CCT/UFCG
(Orientadora)



Prof.^a Dr.^a Celmy M. B. Menezes Barbosa – DEQ/UFPE
(Examinadora Externa)



Dr.^a Rucilana Patrícia Bezerra Cabral
(Examinadora Externa)

Dedico este trabalho a minha esposa Camila, que sem a sua contribuição não teria chegado até aqui.

Aos meus pais Aroldo e Ednalva, pela formação que me deram.

À minha avó Maria da Luz por todo incentivo.

À minha filha Sophia, que trouxe bastante alegria.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Maria Wilma N. C. Carvalho e Ramdayal Swarnakar pela cobrança, orientação, exemplos de responsabilidade e dedicação.

À minha amiga Rucilana Patrícia Bezerra Cabral pela troca de experiências ao longo dos trabalhos em conjunto com a qual aprendi bastante.

Aos meus amigos do laboratório de Catálise, Jailson, Claudia, Jocielys, Taline, Kaline, Lionete, Jaqueline e Adriano Santana.

À professora Maria Isabel, da PUC-RIO, que gentilmente cedeu o espaço do seu Laboratório de Catálise para que fossem realizadas diversas caracterizações, que foram essenciais para as discussões dos resultados deste trabalho.

Ao Henrique, técnico da PUC-RIO, pela prontidão no acompanhamento durante a realização de parte das caracterizações.

Ao Bruno, estudante da graduação em Engenharia Química da PUC-RIO, pelo apoio na realização das análises de RTP.

Ao Adriano, estudante da graduação em Química Industrial da UEPB, pelo apoio na realização da síntese do SAPO-5.

Ao CENPES por toda contribuição desde auxílio técnico à aquisição de diversos materiais e equipamentos e pelo financiamento sem os quais não seria possível realizar esta pesquisa.

À ANP, FINEP, CTPetro e CTBrasil pelos recursos financeiros que possibilitaram esta pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar este trabalho.

RESUMO

A flexibilidade do Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) como um processo de refino de petróleo resultou em seu crescimento extraordinário nos últimos 15 anos. A causa desse crescimento é a capacidade que ele oferece de processar cargas como gasóleo de vácuo, óleo leve de reciclo, gasóleo pesado de coque, óleo desasfaltado ou suas misturas. O crescente rigor de novas legislações ambientais tem gerado uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de Hidrorrefino (HDR), em especial aos de Hidrocraqueamento catalítico (HCC), com desempenho superior aos empregados até o momento, onde podemos destacar que a presença de nitrogenados presentes nas cargas de petróleo envenena os catalisadores empregados nestes processos de conversão, formam gomas e depósitos, alteram a cor em frações de petróleo, geram poluição ambiental, entre outros. O desenvolvimento de novos catalisadores de HDR pode focar a análise de novas fases ativas, novos promotores ou novos suportes. São universalmente empregados catalisadores à base de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel, suportados sobre γ -alumina. O SAPO-5 pertence à família de silicoaluminofosfato, é um material cristalino e microporoso, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos AlPO's. Neste trabalho foram preparados catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 com diferentes composições, através do método de impregnação úmida utilizando soluções aquosas dos precursores de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. As caracterizações realizadas foram difração de raios-X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP), Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e Infravermelho por adsorção de piridina (IV). Os catalisadores, depois de submetidos a uma etapa de sulfetação, foram avaliados no processo de hidrocraqueamento do cumeno na ausência e presença de piridina. Foi observado que os catalisadores suportados em SAPO-5 apresentaram maior conversão à medida que se aumentou o teor de Mo impregnado e que a presença de piridina foi prejudicial ao desempenho de todos os catalisadores.

Palavras Chaves: Hidrocraqueamento Catalítico, Compostos Nitrogenados e SAPO-5.

ABSTRACT

The flexibility of the Catalytic Hydrocracking (HCC) as a petroleum refining process resulted in its extraordinary growth in the last 15 years. The cause of this growth is its capacity to process loads as vacuum gas oil, recycle light oil, heavy coke gas oil, deasphalted oil or its mixtures. The increasing severity of new ambiental legislations has created a great demand for the development of new HDR catalysers, specially the catalytic hydrocracking (HCC) ones, which are better than the ones employed so far. We can emphasize that the presence of nitrogenous compounds in the petroleum loads poisons the catalysers employed on the conversion processes, forms gums and deposits, changes the color in petroleum fractions, pollutes the environment, etc. The development of new HDR catalysers can draw attention to the analysis of new active phases, new promoters or new supports. Catalysers based on Tungsten or Molybdenum Sulfides, promoted by Cobalt or Nickel, supported on γ -alumina are universally employed. The SAPO-5 belongs the silicoaluminophosphate family; it is a cristallin big pore microporous material, with excellent thermal and hydrothermal stability, and its acidity reaches intermediate values, between the values of zeolite an and AlPOs. The NiMo catalysers supported in SAPO-5 with different compositions were prepared through the procedure of humid impregnation of materials by the use of aqueous solutions of the $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precursors, respectively. The performed characterizations were the X-ray diffraction (DRX), Temperature-Programmed Reduction (TPR), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and Infrared Study of Piridine Adsorption. The sulfited catalysers were evaluated in the cumene hydrocracking procedure in the absence and presence of piridine. It was observed that the catalysers supported on SAPO-5 have showed a greater conversion as the percentage of impregnated Mo was raised, and that the presence of piridine was unfavorable to the performance of all the catalysers.

Keys Words: Catalytic Hydrocracking, Nitrogen Compounds, SAPO-5 support.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Processos de Hidrocraqueamento em duas etapas.....	28
FIGURA 2	Processos de Hidrocraqueamento em série.....	29
FIGURA 3	Mecanismo reacional de HCC do cumeno produzindo benzeno e propano.....	30
FIGURA 4	Esquema das principais etapas do HCC do cumeno.....	31
FIGURA 5	Fases dos tipos de Aluminofosfatos e seus derivados.....	37
FIGURA 6	Rede cristalina de aluminofosfatos.....	38
FIGURA 7	Esquema da possível substituição para incorporação de silício dentro das estruturas microporosas dos AlPO ₄ 's.....	40
FIGURA 8	Princípio da introdução de silício na estrutura de um AlPO ₄	44
FIGURA 9	Estrutura do SAPO-5.....	51
FIGURA 10	Difratograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5.....	51
FIGURA 11	Esquema de uma molécula de surfactante.....	52
FIGURA 12	Esquema da unidade de hidrocraqueamento (HCC).....	65
FIGURA 13	Foto ilustrativa da Unidade de HCC do laboratório (vista frontal).....	66
FIGURA 14	Difração de raios-X do SAPO-5 calcinado.....	70
FIGURA 15	Difratograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5.....	71
FIGURA 16	Difratograma de raios-X do catalisador SAPO-5 Ni1Mo5.....	72
FIGURA 17	Difratograma de raios-X do catalisador SAPO-5 Ni1Mo7,5.....	72
FIGURA 18	Difratograma de raios-X do catalisador SAPO-5 Ni1Mo10.....	73
FIGURA 19	Perfis de TPR dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5.....	74
FIGURA 20	Espectros de IV do SAPO-5.....	77
FIGURA 21	Espectros de IV do SAPO-5 Ni1Mo5.....	78
FIGURA 22	Espectros de IV do SAPO-5 Ni1Mo7,5.....	78
FIGURA 23	Espectros de IV do SAPO-5 Ni1Mo10.....	79
FIGURA 24	Efeito da temperatura e % de volume de carborundum no craqueamento.	81
FIGURA 25	Conversão dos catalisadores sem piridina na reação de HCC do cumeno em função do tempo.....	83

FIGURA 26	Atividade dos catalisadores sem piridina na reação de HCC do cumeno em função do tempo.....	83
FIGURA 27	Conversão dos catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina em função do tempo de reação.....	86
FIGURA 28	Atividade dos catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina em função do tempo de reação.....	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Acrônimos de alguns zeolitóides.....	39
TABELA 2	Cálculo da carga estrutural sobre SAPO's para algumas composições idealizadas.....	42
TABELA 3	Quantidades dos reagentes para a preparação dos catalisadores.....	58
TABELA 4	Condições da coluna cromatográfica.....	64
TABELA 5	Composição Química (% massa) das amostras analisadas.....	75
TABELA 6	Acidez do SAPO-5 por adsorção de piridina.....	80
TABELA 7	Valores médios de atividade e conversão no HCC do cumeno.....	82
TABELA 8	Valores médios de seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno.....	84
TABELA 9	Valores médios de atividade e conversão na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina.....	85
TABELA 10	Valores médios de seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina.....	88
TABELA 11	Valores das frações molares de cada componente.....	101
TABELA 12	Composição da carga de reação em fração molar.....	102

NOMENCLATURA

Å	Angstroms
AFI	Aluminophosphato number Five
Al₂O₃	Alumina
AlPO₄'s	Aluminofosfatos
CENPES	Centro de pesquisa da Petrobras
CTABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DRX	Difração de raios-X
EDX	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
EUA	Estados Unidos da América
FAU	Estrutura faujazita
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
HCC	Hidrocraqueamento catalítico
HCC1	Hidrocraqueamento
HCC2	Hidrocraqueamento de cadeia lateral
HDN	Hidrogenitrogenação
HDR	Hidrorrefino
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
H₂S	Ácido sulfídrico
HID	Hidrogenação
IFP	Instituto Francês de Petróleo

IV	Infravermelho
ISOM	Isomerização
LCO	Óleo leve de reciclo
MCP	Metilciclopentano
MS1	Método de substituição 1
MS2	Método de substituição 2
MS3	Método de substituição 3
NH₃	Amônia
NiMo	Níquel e molibdênio
NiW	Níquel e tungstênio
OH⁻	Hidróxila
PEI	Ponto de ebulição inicial
PEF	Ponto de ebulição final
ppm	Parte por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
SAPO-5 Padrão	SAPO-5 padrão comercial
SAPO-5 Ni1Mo5	SAPO-5 impregnado com 1% de NiO e 5% de MoO ₃
SAPO-5 Ni1Mo7,5	SAPO-5 impregnado com 1% de NiO e 7,5% de MoO ₃
SAPO-5 Ni1Mo10	SAPO-5 impregnado com 1% de NiO e 10% de MoO ₃
SAPO-n	Silicoaluminofosfatos
SEL	Seletividade
SiO₂	Sílica

TEA	Tetraetilamônio
TO₄	Unidades primárias de tetraedros em uma rede tridimensional de materiais microporosos
RTP	Redução à temperatura programada
wt%	Porcentagem em peso
Y	Zeólita Y

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Objetivos.....	20
<i>1.1.1 Objetivo geral.....</i>	<i>20</i>
<i>1.1.2 Objetivos específicos.....</i>	<i>20</i>
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 O petróleo.....	21
<i>2.1.1 Origem do petróleo.....</i>	<i>21</i>
<i>2.1.2 Composição.....</i>	<i>22</i>
<i>2.1.3 Frações do petróleo.....</i>	<i>23</i>
<i>2.1.4 Compostos nitrogenados no petróleo.....</i>	<i>23</i>
2.2 Processos de refino.....	24
2.3 Hidrocraqueamento catalítico (HCC).....	27
2.4 Mecanismo de reação do hidrocraqueamento do cumeno.....	29
2.5 Catalisadores bifuncionais.....	31
<i>2.5.1 Preparação e ativação de catalisadores bifuncionais.....</i>	<i>32</i>
2.6 Catalisadores nos processos de hidrorrefino.....	35
<i>2.6.1 Os Aluminofosfatos (ALPO's).....</i>	<i>36</i>
<u><i>2.6.1.1 Características estruturais dos AIPO's.....</i></u>	<u><i>37</i></u>
<u><i>2.6.1.2 Modelos de substituição em AIPO's.....</i></u>	<u><i>39</i></u>
<u><i>2.6.1.3 Geração de acidez em SAPO's.....</i></u>	<u><i>42</i></u>
<u><i>2.6.1.4 Propriedades e aplicações dos sicoaluminofosfatos (SAPO's).....</i></u>	<u><i>45</i></u>
<u><i>2.6.1.5 Síntese hidrotérmica de AIPO's.....</i></u>	<u><i>46</i></u>
<i>2.6.1.5.1 Parâmetros que afetam a síntese.....</i>	<i>47</i>
<i>2.6.1.5.2 Natureza dos reagentes.....</i>	<i>47</i>
<i>2.6.1.5.3 Agente direcionador da estrutura.....</i>	<i>48</i>
<u><i>2.6.1.6 SAPO-5.....</i></u>	<u><i>50</i></u>
<u><i>2.6.1.7 Os surfactantes.....</i></u>	<u><i>52</i></u>
<u><i>2.6.1.8 Síntese do SAPO-5 em meio bifásico na presença de surfactantes.....</i></u>	<u><i>53</i></u>

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Preparação dos catalisadores NiMoSAPO-5.....	55
<i>3.1.1 Síntese do SAPO-5 em meio bifásico.....</i>	<i>55</i>
<u>3.1.1.1 Reagentes utilizados.....</u>	<u>55</u>
<u>3.1.1.2 Metodologia de síntese.....</u>	<u>55</u>
<i>3.1.2 Impregnação dos catalisadores com NiO e MoO₃.....</i>	<i>57</i>
<u>3.1.2.1 Reagentes</u>	<u>57</u>
<u>3.1.2.2 Metodologia de impregnação</u>	<u>57</u>
3.2 Caracterizações.....	58
<i>3.2.1 Difração de raios-X (DRX).....</i>	<i>58</i>
<i>3.2.2 Redução à temperatura programada (TPR).....</i>	<i>59</i>
<i>3.2.3. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).....</i>	<i>60</i>
<i>3.2.4. Infravermelho por adsorção de piridina (IV).....</i>	<i>61</i>
3.3 Teste catalítico.....	62
<i>3.3.1 Sistema de reação.....</i>	<i>62</i>
<i>3.3.2 Sistema de alimentação.....</i>	<i>62</i>
<i>3.3.3. Vaporizador.....</i>	<i>63</i>
<i>3.3.4 Reator.....</i>	<i>63</i>
<i>3.3.5 Cromatógrafo.....</i>	<i>63</i>
<i>3.3.6 Teste em Branco.....</i>	<i>66</i>
<i>3.3.7 Hidrocraqueamento do cumeno.....</i>	<i>67</i>
<u>3.3.7.1 Cálculos de atividade e seletividade.....</u>	<u>67</u>
<i>3.3.7.1.1 Quantificação dos produtos.....</i>	<i>67</i>
<i>3.3.7.1.2 Atividade.....</i>	<i>68</i>
<i>3.3.7.1.3 Seletividade à HCC1.....</i>	<i>68</i>
<i>3.3.7.1.4 Seletividade à HCC2 + alquilação.....</i>	<i>68</i>
<i>3.3.7.1.5 Seletividade à HID.....</i>	<i>69</i>
<i>3.3.7.1.6 Seletividade à ISOM.....</i>	<i>69</i>

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 Caracterização do SAPO-5.....	71
<i>4.1.1 Difração de raios-X (DRX).....</i>	<i>71</i>
<i>4.1.2 Redução à Temperatura Programada (TPR).....</i>	<i>73</i>
<i>4.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....</i>	<i>75</i>
<i>4.1.4 Infravermelho por adsorção de piridina (IV).....</i>	<i>76</i>
4.2 Teste em branco.....	80
4.3 Hidrocrackeamento (HCC) do cumeno.....	81
<i>4.3.1 Atividade catalítica.....</i>	<i>81</i>
<i>4.3.2 Seletividade.....</i>	<i>84</i>
<i>4.3.3 Envenenamento dos catalisadores por piridina.....</i>	<i>85</i>
5 CONCLUSÕES.....	89
6 SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
ANEXO.....	100

1 INTRODUÇÃO

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 (SILVA *et al.*, 1998).

A pesquisa em processos de hidrorrefino (HDR), mas especificamente o processo de hidrocrackeamento (visa à valorização de frações pesadas de petróleo, via conversão a frações mais leves, de maior valor agregado), torna-se fundamental no que diz respeito à situação atual do petróleo nacional.

O crescente rigor de novas legislações ambientais, a pressão da sociedade por combustíveis de melhor desempenho e a necessidade de utilização de crus cada vez mais pesados, bem como, no caso brasileiro, a utilização do 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 aos de hidrocrackeamento catalítico (HCC), superiores aos empregados até o momento, onde podemos destacar que a presença de nitrogenados envenena os catalisadores empregados nestes processos de conversão.

Os compostos de nitrogênio que ocorrem no petróleo adversamente afetam a estabilidade catalítica e os produtos. O nitrogênio é um componente universal de combustíveis fósseis geralmente associado com a parcela orgânica de materiais crus; seu nível é em torno de 1-2% no óleo e no carvão do xisto. Com exceção de alguns produtos de petróleo de valor comercial, os compostos do nitrogênio são considerados como indesejáveis devido aos problemas que podem causar no refinamento. Um grande número de compostos básicos de nitrogênio é tóxico; diversos dos heterocíclicos e das aminas preliminares aromáticas do nitrogênio são cancerígenos. Os compostos neutros de nitrogênio parecem, em geral, serem menos tóxicos do que os compostos

básicos (OLIVEIRA *et al.*, 2004). 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 (MOREIRA *et al.*, 2002).

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 e quinolinas) e não básicos (pirróis, indóis e carbazóis). No caso da composição dos petróleos brasileiros, onde 80% são produzidos no mar (Offshore), há características bastante peculiares como, por exemplo, alto teor de nitrogênio (0,5% em massa). Estes petróleos apresentam rendimentos altos para frações pesadas, e baixos rendimentos para naftas e querosenes quando comparados ao petróleo BRENT. Por oxidação, podem dar coloração aos derivados de petróleo e afetar sua estabilidade durante a estocagem. Por aquecimento, as formas básicas tendem a se degradar formando depósitos.

A maioria dos catalisadores para hidrocraqueamento possui três componentes facilmente distinguíveis: componente ativo, promotor e suporte. A função de craquear é devido ao suporte, em que o craqueamento acontece nos sítios ácidos. A principal função do suporte é manter uma alta área superficial para o componente ativo e gerar acidez. A função hidrogenante surge a partir do componente ativo e promotor sulfetados. São também responsáveis pelas reações principais, saturam aromáticos, olefinas formados no craqueamento e protegem o catalisador de envenenamento de coque (ALSOBAAI *et al.*, 2007).

Silicoaluminofosfatos têm considerável potencial como suportes de 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 SAPOs 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 SAPOs deve ser limitado.

Por outro lado, a incorporação insuficiente e não específica da sílica também resulta numa baixa cristalinidade (SEELAN & SILVA, 2004).

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 AIPO's (WILSON *et al.*, 1982).

A proposta deste trabalho tem como objetivo gerar conhecimento científico e tecnológico, através do desenvolvimento de catalisadores do tipo SAPO-5 podendo este ser suportado por metais como níquel e molibdênio, que possam apresentar alguma resistência a compostos nitrogenados que atuem na reação de hidrocraqueamento do cumeno.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores à base de SAPO-5 que atuem na reação de hidrocraqueamento catalítico (HCC) do cumeno e testá-lo quanto a resistência a compostos nitrogenados.

1.1.2 Objetivos específicos

Sintetizar hidrotérmicamente em meio bifásico o suporte de SAPO-5;

Suportar os óxidos metálicos NiO e MoO₃ em SAPO-5;

Caracterizar o suporte e os catalisadores através das técnicas de DRX, EDX, TPR e IV;

Avaliar o desempenho dos NiMoSAPO-5 na reação de HCC do cumeno, na ausência e presença de piridina.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O petróleo

2.1.1 Origem do petróleo

São controvertidas as teorias sobre a origem do petróleo. Entre as principais figuram a da origem estritamente inorgânica, defendida por Dmitri I. Mendeleiev, Marcellin Berthelot e Henri Moissan, e a teoria orgânica, que postula a participação animal e vegetal. De acordo com a primeira, o petróleo ter-se-ia formado a partir de carburetos (de alumínio, cálcio e outros elementos) que, decompostos por ação da água (hidrólise), deram origem a hidrocarbonetos como metanos, alcenos etc., os quais, sob pressão, teriam sofrido polimerização (união de moléculas idênticas para formar uma nova molécula mais pesada) e condensação a fim de dar origem ao petróleo.

Contra essa concepção, mais antiga, levanta-se a teoria orgânica, segundo a qual a presença no petróleo de compostos nitrogenados, clorofilados etc. pressupõe a participação de matéria orgânica de origem animal e vegetal. Em sua grande maioria, os pesquisadores modernos tendem a reconhecer como válida apenas a teoria orgânica, na qual destacam o papel representado pelos microrganismos animais e vegetais que, sob a ação de bactérias, formariam uma pasta orgânica no fundo dos mares. Misturada à argila e à areia, essa pasta constituiria os sedimentos marinhos que, cobertos por novas e sucessivas camadas de lama e areia, se transformariam em rochas consolidadas, nas quais o gás e o petróleo seriam gerados e acumulados (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/origem.html>).

Quanto aos aspectos geológicos, grandes partes das ocorrências de petróleo acham-se associadas a sedimentos marinhos. Dá-se o nome de rochas geradoras (ou matrizes) àquelas onde o petróleo se originou - em geral folhelhos escuros com alguns calcários, siltitos e arenitos finos. As rochas geradoras têm geralmente dois a dez por cento de matéria orgânica.

Ao longo do tempo geológico, ocorrem deformações na crosta terrestre que provocam dobras e falhamentos das camadas sedimentares para onde migra e se acumula o óleo gerado na rocha matriz. Essas deformações das camadas sedimentares constituem as "armadilhas" (estruturas rochosas que aprisionam o óleo e o gás). Rochas ígneas não poderiam gerar petróleo por falta de matéria orgânica. Da mesma forma, o óleo e o gás não poderiam migrar ou se acumular nesse tipo de rocha, que se caracteriza pela baixa porosidade (http://www.canaldoestudante.com.br/templates/estudante/publicacao/publicacao.asp?cod_Canal=9&cod_Publicacao=1420&cod_grupo=6).

2.1.2 Composição

O óleo cru é formado basicamente de hidrocarbonetos, onde as moléculas menores, com um a quatro átomos de carbono, formam os gases; moléculas maiores (de quatro a cerca de dez átomos de carbono) constituem a gasolina. Junto aos hidrocarbonetos gasosos há apreciáveis quantidades (até 15%) de nitrogênio, dióxido de carbono e ácido sulfídrico, além de pequena porção de hélio e outros gases. Nos hidrocarbonetos líquidos em geral se encontram traços de oxigênio, enxofre e nitrogênio, na forma elementar ou combinada com as moléculas de hidrocarbonetos.

Os átomos de carbono unem-se nas moléculas de hidrocarbonetos de duas maneiras diferentes: para formar compostos em forma de anel (hidrocarboneto cíclico) ou de cadeia (hidrocarboneto acíclico ou alifático). Além disso, cada átomo de carbono pode ser completado de maneira total ou apenas parcial por átomos de hidrogênio e assim formar, respectivamente, moléculas saturadas ou não-saturadas. Os hidrocarbonetos saturados cíclicos chamam-se naftenos, e os acíclicos, parafinas; os não-saturados cíclicos chamam-se aromáticos, e os acíclicos, olefinas ou alcenos (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosquimicos.html>).

Com relação aos aspectos físicos, os óleos crus contêm milhares de compostos químicos, desde gases até materiais semi-sólidos, como asfalto e parafina. Sob grande pressão no interior da

Terra, os gases estão dissolvidos nos componentes mais pesados, mas ao atingirem a superfície podem vaporizar-se. Do mesmo modo, a parafina encontra-se dissolvida no petróleo cru, do qual pode separar-se na superfície, ao resfriar (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosfisicos.html>).

2.1.3 Frações do petróleo

Fisicamente, o petróleo é uma mistura de compostos de diferentes pontos de ebulição. Esses componentes dividem-se em grupos, ou frações, delimitadas por seu ponto de ebulição. Os intervalos de temperatura e a composição de cada fração variam com o tipo de petróleo (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosfisicos.html>).

A fração cujo ponto de ebulição é inferior a 200°C, entre eles a gasolina, costuma receber o nome genérico de benzinas. A partir do mais baixo ponto de ebulição, de 20°C, até o mais alto, de 400°C, tem-se, pela ordem: éter de petróleo, benzina, nafta, gasolina, querosene, óleo diesel, óleos lubrificantes (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosfisicos.html>). Com os resíduos da destilação produz-se asfalto, piche, coque, parafina e vaselina. As moléculas de até cinquenta átomos de carbono são as dos combustíveis e óleos lubrificantes; e moléculas gigantes, de até várias centenas de átomos de carbono, compõem ceras e asfaltos (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosquimicos.html>). A função das refinarias consiste em transformar o óleo cru em frações (grupos) delimitadas pelo ponto de ebulição de seus componentes.

2.1.4 Compostos nitrogenados no petróleo

Os compostos de nitrogênio que ocorrem no petróleo adversamente afetam estabilidade catalítica e os produtos. O nitrogênio é um componente universal de combustíveis fósseis

geralmente associados com a parcela orgânica de materiais crus; seu nível é em torno de 1-2% no óleo e no carvão do xisto. Com a exceção de alguns produtos de petróleo de valor comercial, os compostos do nitrogênio são considerados como indesejáveis devido aos problemas que podem causar no refinamento.

Um grande número de compostos básicos do nitrogênio é tóxico; diversos dos heterocíclicos e das aminas preliminares aromáticas são cancerígenos. Os compostos neutros de nitrogênio parecem, em geral, serem menos tóxicos do que os compostos básicos (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

2.2 Processo de refino

A primeira etapa do processo de refino de petróleo é a destilação fracionada, através da qual são extraídas do petróleo as principais frações que dão origem à gasolina e ao óleo diesel, toda a nafta, os solventes e querosenes (de iluminação e aviação), além de parte do GLP (gás de cozinha). Em seguida, o resíduo da destilação fracionada é processado na destilação a vácuo, onde é extraída do petróleo mais uma parcela de diesel, além de frações de um produto pesado chamado de gasóleo, que pode ser destinado à produção de lubrificantes ou a processos mais sofisticados, como o craqueamento catalítico, onde é transformado em GLP, gasolina e óleo diesel; o resíduo da destilação a vácuo pode ser usado como asfalto ou destinado à produção de óleo combustível. Uma série de outras unidades de processo destina-se a transformar frações pesadas do petróleo em produtos mais leves e ao tratamento de todas as frações destiladas, de forma a colocar os produtos nas especificações para o consumo (<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/refino.html>).

A maneira mais antiga e comum de separar os vários componentes (chamados de frações) é usar as diferenças entre as temperaturas de ebulição. Isso é chamado de destilação fracionada. Basicamente, esquentam-se o petróleo bruto deixando-o evaporar e depois se condensa este vapor.

Técnicas mais novas usam o processamento químico, térmico ou catalítico em algumas das frações para criar outras, em um processo chamado de conversão. O processamento químico,

por exemplo, pode quebrar cadeias longas em outras menores. Isso permite que uma refinaria transforme óleo diesel em gasolina, de acordo com a demanda por gasolina.

As refinarias devem tratar as frações para remover as impurezas. Além disso, elas podem combinar as várias frações (processadas e não processadas) em misturas para fabricar os produtos desejados. Por exemplo, as diferentes misturas de cadeias podem criar gasolinas com diferentes índices de octanagem.

Os produtos são armazenados no local até que sejam entregues aos diferentes compradores, como postos de gasolina, aeroportos e fábricas de produtos químicos. Além de fazer produtos baseados no petróleo, as refinarias também devem tratar os dejetos envolvidos nos processos para minimizar a poluição do ar e da água.

Pode-se transformar uma fração em outra usando um destes três métodos:

- Dividindo grandes cadeias de hidrocarbonetos em cadeias menores (craqueamento);
- Combinando cadeias menores para criar outras maiores (reforma);
- Rearranjando várias cadeias para fazer os hidrocarbonetos desejados (alquilação).

Os vários tipos de craqueamento são apresentados a seguir:

- **Térmico:** grandes cadeias de hidrocarbonetos são aquecidas a altas temperaturas (e algumas vezes a altas pressões também) até que elas se quebrem (craqueiem);
- **Vapor:** vapor de alta temperatura (816°C) é usado para craquear etano, butano e nafta em etileno e benzeno, que são usados para fabricar produtos químicos;
- **Viscorredução:** os resíduos da torre de destilação são aquecidos (482°C), resfriados com gasóleo e rapidamente colocados em uma torre de destilação. Este processo reduz a viscosidade de óleos pesados e produz o alcatrão;
- **Coqueamento:** os resíduos da torre de destilação são aquecidos a temperaturas acima de 482°C até que se quebrem em óleo pesado, gasolina e nafta. Ao final do processo, sobra um resíduo pesado, quase puro, de carbono (coque). O coque é limpo e vendido;
- **Catalítico:** usa-se um catalisador para aumentar a velocidade da reação de craqueamento.

Os catalisadores incluem a zeólita, hidrossilicato de alumínio, bauxita e alumino-silicatos;

- Craqueamento catalítico fluido ("fluid cracking catalysis", FCC): um catalisador fluido aquecido (538°C) craqueia gasóleo pesado em óleo diesel e gasolina;
- Hidrocraqueamento: semelhante ao craqueamento catalítico fluído, mas usa um catalisador diferente, temperaturas menores, pressão maior e gás hidrogênio. Ele craqueia o óleo pesado em gasolina e querosene (combustível de aviação).

Frações destiladas e processadas quimicamente são tratadas para que as impurezas como compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio, água, metais dissolvidos e sais inorgânicos sejam removidas. O tratamento costuma ser feito ao passar as frações pelas seguintes etapas:

- Uma coluna de ácido sulfúrico remove hidrocarbonetos insaturados (os que possuem ligações duplas carbono-carbono), compostos de nitrogênio, compostos de oxigênio e sólidos residuais (alcatrão, asfalto);
- Uma coluna de absorção preenchida com agentes secantes para remover a água;
- Tratamento para remover o enxofre e compostos de enxofre.

Após o tratamento das frações, elas são resfriadas e misturadas para formar vários produtos, tais como:

- Gasolina de vários tipos, com ou sem aditivos;
- Óleos lubrificantes de diferentes pesos moleculares e tipos (exemplo: 10W-40, 5W-30);
- Querosene de vários tipos;
- Combustível de aviação;
- Óleo diesel;
- Óleo combustível;
- Diferentes tipos de produtos químicos para a produção de plásticos e outros polímeros (<http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo6.htm>).

2.3 O hidrocraqueamento catalítico (HCC)

O hidrocraqueamento catalítico é um processo extremamente versátil que pode ser utilizado em diferentes modos e uma de suas vantagens é a habilidade em quebrar cargas aromáticas de alto ponto de ebulição produzidas pelo craqueamento catalítico ou coqueamento. Para se ter total vantagem no hidrocraqueamento, o processo deve ser integrado na refinaria com outras unidades de processo. Na produção de gasolina, por exemplo, o produto da unidade de hidrocraqueamento deve ser reprocessado em uma unidade de reforma catalítica devido ao seu alto teor de naftenos e baixa octanagem (SPEIGHT & ÖZÜM, 2002 *apud* ARAUJO, 2008).

Inicialmente, as unidades de hidrocraqueamento construídas nos Estados Unidos (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 200 bar e a temperatura entre 300 e 450°C. (MAXWELL *et al.*, 1997 *apud* CABRAL, 2008).

A maioria dos processos pertence aos dois grandes tipos de configuração conforme (GUINET & RIBEIRO, 2004 *apud* CABRAL, 2008):

(a) Processo em duas etapas – foi sob esta forma que as unidades de HCC foram inicialmente desenvolvidas e operam ainda nos EUA e compreende dois reatores com separação intermediária dos produtos. No primeiro reator, o catalisador de HDT (NiMoS/Al₂O₃ ou NiW/Al₂O₃) permite transformar os compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados em hidrocarbonetos, H₂S, NH₃ e H₂O, e ainda hidrogenar os aromáticos. Uma parte da carga (10 a 50%) é hidrocraqueada. O produto líquido é fracionado, enquanto que H₂, H₂S, NH₃, C₁ e C₂ são enviados para uma unidade de lavagem de gás como apresentado na 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 NH₃ e H₂S, 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 (GUISNET & RIBEIRO, 2004 *apud* CABRAL, 2008).

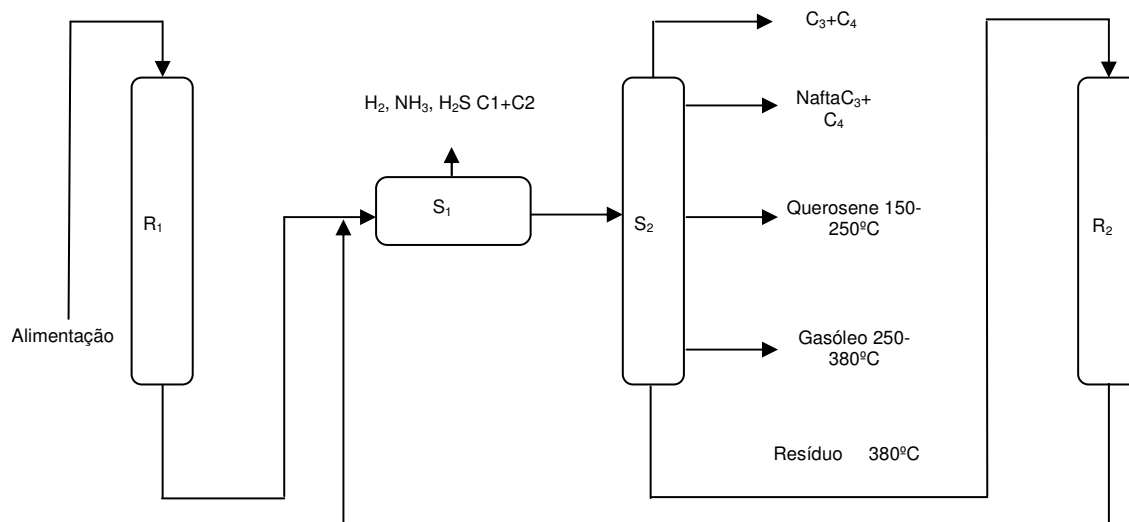


Figura 1: Processos de Hidrocrackeamento em duas etapas.

Fonte: GUISNET & RIBEIRO *apud* CABRAL (2008).

(b) Processo em série: essas unidades foram desenvolvidas fora dos EUA com o objetivo de produzir destilados médios como apresentado na Figura 2, o que exige menos etapas sucessivas de craqueamento que a produção de gasolina. A etapa intermediária de separação de NH₃ e H₂S, deixa de ser necessária se no reator de HCC for usado um catalisador zeolítico como função hidrogenante sulfetos mistos (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 *apud* CABRAL, 2008).

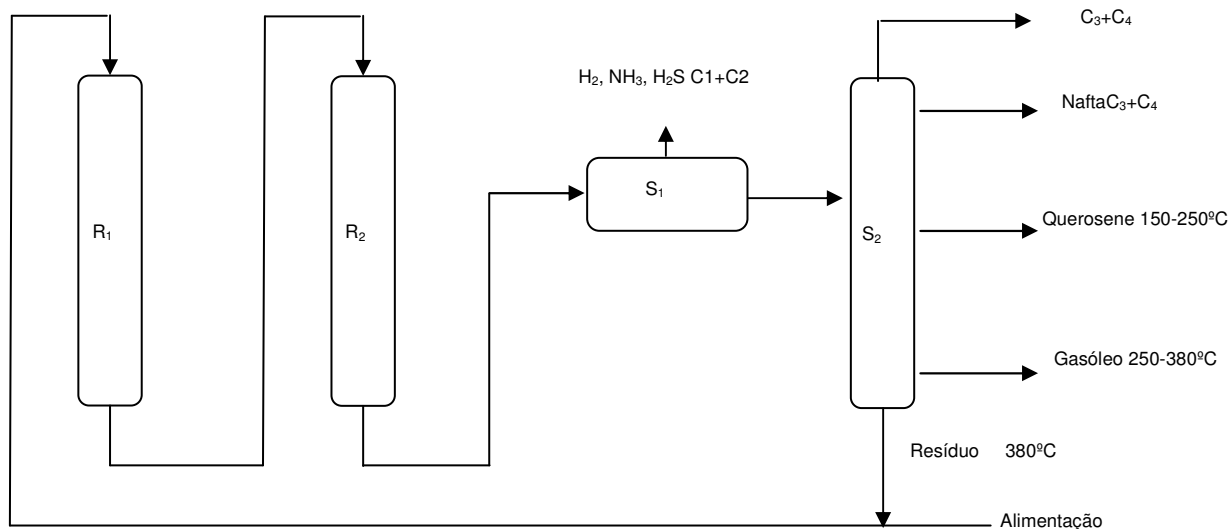


Figura 2: Processos de Hidrocrackeamento em série.

Fonte: GUISNET & RIBEIRO *apud* CABRAL (2008).

R₁: reator de hidrotratamento;

R₂: reator de hidrocrackeamento;

S₁ e S₂: unidades de separação.

2.4 Mecanismo reacional do hidrocrackeamento do cumeno

O hidrocrackeamento (HCC) do cumeno é um processo em que se utiliza o cumeno como molécula modelo de modo a averiguar a presença de sítios ácidos de Bronsted sobre superfícies catalíticas (CORMA & WOJCIECHOWSKI, 1982 *apud* ARAUJO, 2008).

O processo de HCC do cumeno sob suportes ácidos e catalisadores sulfetados, resulta em benzeno e propano segundo o esquema reacional apresentado na Figura 3.

O cumeno é adsorvido sobre um sítio ácido de Bronsted, gerando um íon carbênio correspondente. Este íon carbênio pode regenerar 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 de Bronsted. Em seguida, o propileno é hidrogenado produzindo propano (CORMA & WOJCIECHOWSKI, 1982 *apud* CABRAL, 2008).

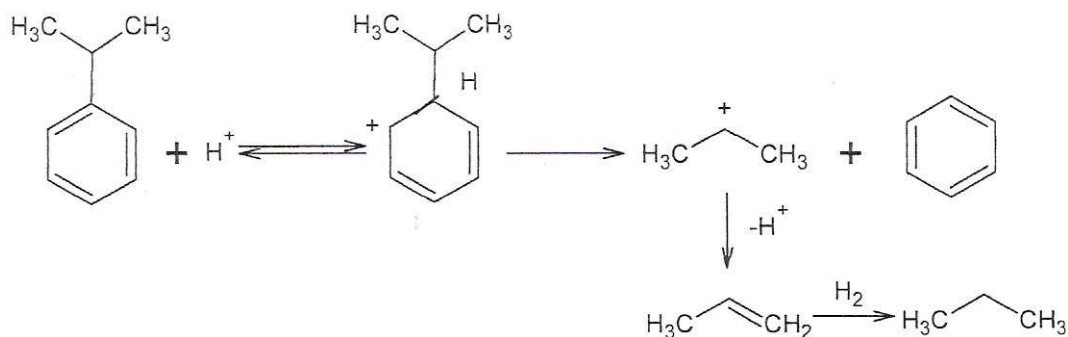


Figura 3: Mecanismo reacional de HCC do cumeno produzindo benzeno e propano.

Fonte: CORMA & WOJCIECHOWSKI *apud* CABRAL (2008).

A conversão da molécula do cumeno tem sido utilizada para avaliação de catalisadores bifuncionais, onde a função ácida pode ser avaliada através da formação de produtos de desalquilação (benzeno e C₃) 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. A pressões moderadas de hidrogênio, a reação de desidrogenação para a formação de α -metilestileno é inibida. Normalmente, a formação de produtos de desproporcionamento é também pequena para as condições dos catalisadores utilizados em processos de hidrocraqueamento (CARDOSO, JORDÃO & MACHADO, 2001 *apud* CABRAL, 2008).

O esquema das principais etapas do HCC do cumeno é apresentado na Figura 4, considerando as possíveis reações paralelas.

Além dos sítios ácidos, é necessário introduzir um segundo tipo de sítio que funciona como centro ativo para a reação de hidrogenação. Um grande número de compostos pode ser introduzido nas zeólitas para funcionar como centros ativos: (i) metais de transição nobres (Pd, Pt...), (ii) metais de transição (Ni, Co...), (iii) óxidos metálicos (ZnO, CuO, NiO...), sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS), e complexos metálicos. Estes componentes podem ser introduzidos por métodos que incluem: mistura física do componente, impregnação da zeólita, troca iônica e adsorção (NAGY *et al.*, 1998).

Nos anos 60 foram iniciadas pesquisas que mostraram a alta atividade de catalisadores zeolíticos na isomerização, principalmente daqueles à base de zeólita Y e de modernita com incorporação de um metal nobre (CARVALHO *et al.*, 1996).

A atividade de catalisadores bifuncionais de isomerização à base de zeólitas depende de vários fatores, dentre eles, o método de deposição do metal (CARVALHO *et al.*, 1996).

Numerosos processos industriais de refinação e petroquímicos empregam catalisadores bifuncionais. Estes catalisadores são utilizados em reações de: (GIANNETTO *et al.*, 1995 & LE PAGE, 1978).

- Eliminação de heteroelementos (hidrotratamento).
- Ruptura de ligações C-C (hidrocraqueamento, desparafinamento).
- Rearranjos (isomerização do corte aromático C₈, reforma).
- Desidrociclo-oligomerização (aromatização de parafinas).

2.5.1 Preparação e Ativação de catalisadores bifuncionais

A literatura especializada é abundante em procedimentos para preparação de sistemas metal – zeólita. Entre os mais importantes tem-se: (CORDERO, 1995).

- Troca iônica;
- Impregnação;

- Adsorção em fase gasosa dos compostos voláteis do metal;
- Adsorção em fase líquida de compostos organometálicos;
- Incorporação de compostos de metal durante a síntese de zeólita.

De todos os procedimentos reportados, a troca iônica com íons de metal de transição, é sem dúvida o mais utilizado. Pois, possibilita obter uma elevada dispersão do metal a partir da redução dos íons de metal de transição trocados, o que faz desse procedimento uma via atrativa de preparação.

Gianneto *et al.*, (1995), estudaram catalisadores preparados por troca iônica e indicaram que o estado dos metais introduzidos é fortemente influenciado pelas condições experimentais da troca.

Os cátions compensadores de carga e não pertencentes ao retículo estrutural ocupam posições definidas na estrutura da zeólita (CORDERO, 1995).

A maior parte dos íons dos metais de transição é facilmente hidrolisável em solução básica, o que ocasiona uma diminuição na atividade catalítica. Portanto, a troca de uma zeólita sódica pode vir acompanhada de uma precipitação do íon do metal sob a forma de hidróxido. Para evitar a hidrólise dos íons do metal, causada por um pH básico da suspensão aquosa da zeólita, deve-se realizar a troca sob as seguintes condições: (CORDERO, 1995; GIANNETTO *et al.*, 1995).

- Soluções muito diluídas (< 0,05 M);
- Elevada relação solução/sólido (> 5);
- Baixas temperaturas (~ 25° C);
- Utilização dos complexos estáveis dos cátions;
- pH relativamente baixo (5 – 7).

Outro procedimento amplamente utilizado para a preparação de catalisadores bifuncional metal-zeólita é a impregnação. Diversos procedimentos têm sido realizados para incorporar precursores de metais de transição em zeólitas, desde a impregnação ao ponto úmido até aquela em excesso de dissolução.

Entretanto é necessário considerar que durante a redução de cátions trocados, estes, uma vez reduzidos abandonam aquelas posições em que se encontravam estabilizados como espécies carregadas, e durante a calcinação os íons metálicos do precursor impregnado podem migrar e ocupar as posições de troca. Esta reversibilidade posicional se apresenta também durante a reoxidação de sistemas metal-zeólita obtidos por redução de amostras trocadas e têm sido amplamente estudados em diversos casos (CORDERO, 1995).

Em outros casos o tratamento de espécies impregnadas produz a inclusão de precursores no interior da estrutura da zeólita acompanhada por uma destruição parcial do retículo. Como exemplo temos o caso da FAU impregnada com $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e calcinadas a diferentes temperaturas.

Em todos os casos, é necessário analisar detalhadamente as interações dos precursores metálicos com a estrutura da zeólita qualquer que seja o procedimento de preparação utilizado.

Okamoto *et al.*, 1998 realizaram um estudo sobre a preparação de um catalisador com 13wt.% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, que foi dividido em quatro trabalhos. Os autores do grupo de estudo determinaram os melhores parâmetros de preparação do catalisador para reprodutibilidade.

Como discussão geral e conclusões, os autores do estudo examinaram a maneira mais prática para preparação do catalisador com 13wt.% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ observando os seus parâmetros de preparação para reprodutibilidade. Os catalisadores foram submetidos a caracterizações e reações catalíticas. Desta forma, as conclusões principais derivadas de todo o estudo são as seguintes: 1. A área de superfície do suporte é o parâmetro predominante para a dispersão de espécies de óxidos e sulfetos de Mo; 2. Quando a quantidade da solução de impregnação é grande, há uma distribuição homogênea e alta dispersão de espécies de óxidos de Mo; 3. Uma rápida secagem, em particular, a uma pressão reduzida, induz uma forte segregação de óxidos de Mo na superfície exterior dos pellets, formando uma distribuição do tipo concha de Mo; 4. Uma secagem lenta (condições estáticas, sem fluxo de ar) é favorável para uma distribuição moderada do tipo concha de Mo; 5. Quando o precursor de 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; 6. A hidrodessulfurização e hidrogenação sob catalisadores sulfetados são muito afetadas pela dispersão e distribuição de Mo nos pellets; 7. A espécie de óxido de Mo incluindo o MoO_3 é fortemente influenciada pelas preparações.

2.6 Catalisadores nos processos de hidrorrefino

Os gasóleos oriundos dos petróleos da Bacia de Campos (LIMA & 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, tem gerado uma demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de HDR, em especial de HCC, superiores aos empregados até o momento.

O desenvolvimento de novos catalisadores de HDR pode focar a análise de novas fases ativas (PECORARO & CHIANELLI, 1981; ABE & BELL, 1993), novos promotores (MACHADO *et al.*, 1989; JIRATOVA & KRAUS, 1986) ou novos suportes (BREYSSE *et al.*, 1981).

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.

Nos processos de HDR são universalmente empregados catalisadores à base de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel, suportados sobre γ -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).

Os catalisadores usados no processo de HCC (ALI *et al.*, 2002) são bifuncionais e são capazes de craquear hidrocarbonetos de alto peso molecular e hidrogenar insaturados que são formados durante a fase de craqueamento.

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 ($HSV \leq 2$), porém apresentam boa seletividade a destilados médios. Ao contrário, uma função ácida forte e uma função hidrogenante fraca produzem catalisadores muito ativos, mas, poucos seletivos a destilados médios.

Benazzi, *et al.*, (2002) mostraram experimentalmente que o fator fundamental que determina a distribuição de produtos de HCC é o tamanho dos poros do catalisador bifuncional selecionado para converter determinadas frações.

2.6.1 Os Aluminofosfatos (AIPO's)

Os fosfatos 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, 2000).

Nos anos 80, um número considerável de aluminofosfatos microporosos $AlPO_{4-n}$ foi sintetizado pela Union Carbide Corporation (WILSON *et al.*, 1982) como também os materiais derivados, preparados por incorporação de Si (LOK *et al.*, 1984), Me (Me = Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (El = As, B, Be, Ga, Ti, Li) (FLANIGEN *et al.*, 1986). As denominações destes materiais derivados são mostradas na Figura 5.

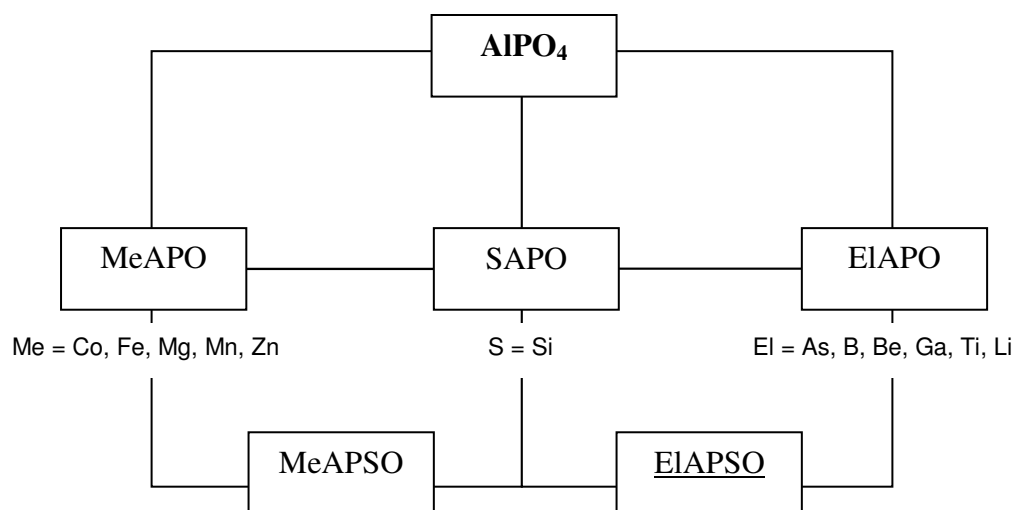
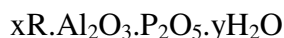


Figura 5: Fases dos tipos de Aluminofosfatos e seus derivados.

Fonte: FLANIGEN *et al.*, 1986.

2.6.1.1 Características estruturais dos AlPO's

Wilson *et al.* (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's pode ser representada pela equação abaixo:



Sendo:

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's é formada por tetraedros alternados $(AlO_4)^-$ e $(PO_4)^+$ resultando numa rede tridimensional eletricamente neutra, a qual está representada esquematicamente na Figura 6 e cuja estrutura depende das condições de preparação.

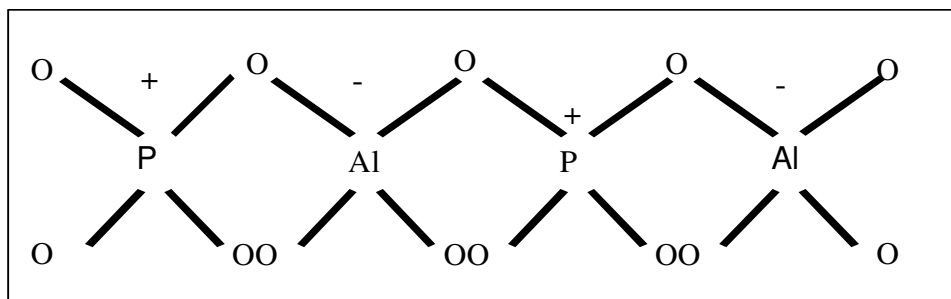


Figura 6: Rede cristalina de aluminofosfatos.

Fonte: MARTENS & JACOBS *et al.*, 1994.

Nas estruturas desses materiais existe uma alternância entre os átomos de alumínio e fósforo, por isso não existem ligações entre Al-O-Al ou P-O-P (MARTENS & JACOBS *et al.*, 1994).

Diferentemente das zeólitas, a estrutura dos aluminofosfatos, como já dito anteriormente, é eletricamente neutra, desta forma não possuem propriedades de troca iônica. 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).

Tomando como partida os aluminofosfatos microporosos, uma nova geração de peneiras moleculares foi desenvolvida por substituição isomórfica de diversos elementos dentro de sua rede. Os elementos incorporados incluem desde espécies de cátions estruturais monovalentes até pentavalentes (DEL VAL ALONSO, 1995; FLANIGEN, 1985), tais como: Li, Be, B, Mo, Si, Ga, Ge, As, Ti, Mn, Fe, Co e Zn. Composições multielementares foram preparadas com até seis cátions estruturais, com estruturas análogas aos AlPO_4 's originais (DEL VAL ALONSO, 1995).

Os elementos originais, alumínio e fósforo, são capazes de serem substituídos, mas somente a substituição de alumínio por íons divalentes ou de fósforo por íons tetravalentes resulta na formação de materiais com capacidade de troca iônica e com acidez de Bronsted significativa. Estes materiais têm sido classificados em binários, ternários, quaternários, etc, baseando-se no número de elementos diferentes contidos em sua estrutura (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. Cada inicial do acrônimo

denota os elementos que constituem a rede tetraédrica do material, e o número inteiro indica o tipo estrutural; este número é arbitrário. Na Tabela 1 aparecem alguns acrônimos de zeolitóides.

TABELA 1

Acrônimos de alguns zeolitóides

Elemento tetraédrico	Acrônimo
Si, Al, P	SAPO
Me, Al, P	MeAPO
Me, Al, P, Si	MeAPSO
El, Al, P	ElAPO
El, Al, P, Si	ElAPSO

Fonte: URBINA, (1997)

Me = Metal e El = elemento

Em 1984, LOK *et al.*, sintetizaram os denominados silicoaluminofosfatos, SAPO-n, incorporando silício na rede de um AlPO. Estes materiais foram sintetizados hidrotermicamente, 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:



Sendo R o direcionador de estrutura.

2.6.1.2 Modelos de substituição em AlPO's

FLANIGEN, *et al.*, (1986) e MARTENS *et al.*, (1988) apresentaram explicações sobre a formação de um silicoaluminofosfato como sendo o processo mediante o qual, um átomo de silício é incorporado, por meio de uma substituição, a uma rede de um aluminofosfato hipotético.

Dependendo do átomo substituído (Al ou P), a fração atômica é modificada na fórmula $(\text{SixAl}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ e a carga resultante da estrutura pode ser diferente. Na Figura 7 são apresentados três modelos propostos na literatura (BARTHOMEUF, 1993 e LOK *et al.*, 1984) que descrevem esta substituição.

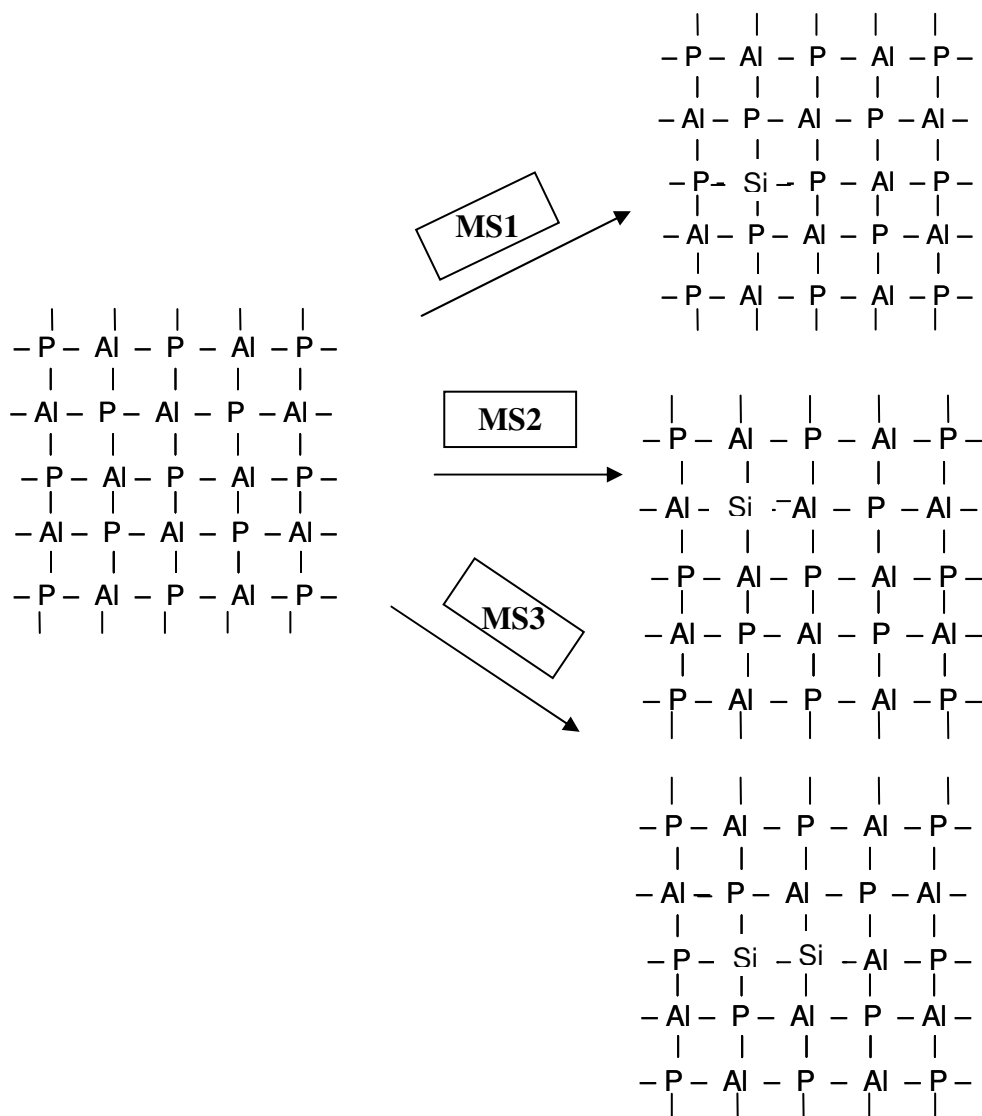


Figura 7: Esquema da possível substituição para incorporação de silício dentro das estruturas microporosas dos ALPO's.

Fonte: FLANIGEN *et al.*, 1986.

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.

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 & 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 tem 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.

Desta forma 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. 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 (1992), MARTENS & JACOBS (1994) e FLANIGEN *et al.*, (1988) afirmaram que a coexistência 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 (BARTHOMEUF, 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.

2.6.1.3 Geração de acidez em SAPO's

Levando em consideração que num 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).



Devido à presença de ilhas ricas em silício o número de cargas a ser neutralizadas é menor que o teor de silício (MARTENS, *et al.*, 1990 (a), MARTENS, *et al.*, 1990 (b), MARTENS, *et al.*, 1989, DZWIGAJ, *et al.*, 1990). Assim, três casos podem ser esperados de acordo com a Tabela 2.

TABELA 2

Cálculo da carga estrutural sobre SAPO's para algumas composições idealizadas

X	Y	Z	Carga	Modelo	Informação
					Estrutura carregada positivamente, ligações Si-O-P
0,10	0,40	0,50	+0,10	[1]	desconhecidas, P extra-reticular
0,15	0,50	0,35	-0,15	[2]	Si por P (*)
0,14	0,45	0,41	-0,04	[2] e [3]	Si por P e Si por (Al+P), ilhas de Si (**)

Fonte: FLANIGEN *et al.*, 1988.

(*) Figura 8b

(**) Figura 8d

1. No caso do exemplo obtido através do Modelo 1, na Tabela 2, ocorre formação de carga estrutural positiva a qual não foi observada experimentalmente, produzindo uma grande quantidade de fósforo estrutural, conforme Figura 8a;

2. Já o exemplo do Modelo 2 mostra um caso freqüente, em que a metade dos átomos hipotéticos do AlPO_4 é fósforo ou alumínio. Neste modelo o Si substitui somente P, deixando o Al na rede (Figura 7b), 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 RMN²⁹Si, apenas um pico pode ser observado, na região entre -89 a -92 ppm sendo a posição ligeiramente dependente da estrutura (MARTENS, *et al.*, 1988).

Dada a existência das ilhas de silício, a hipótese de que a carga negativa é criada pelos tetraedros SiO_4 não é mais válida. Na Figura 8d, 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. No último caso apresentado, ambos modelos, MS2 e MS3, participam da substituição, há uma elevação no número das ilhas de silício (Figura 8d) caracterizadas por MAS RMN²⁹Si 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 (a), 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.

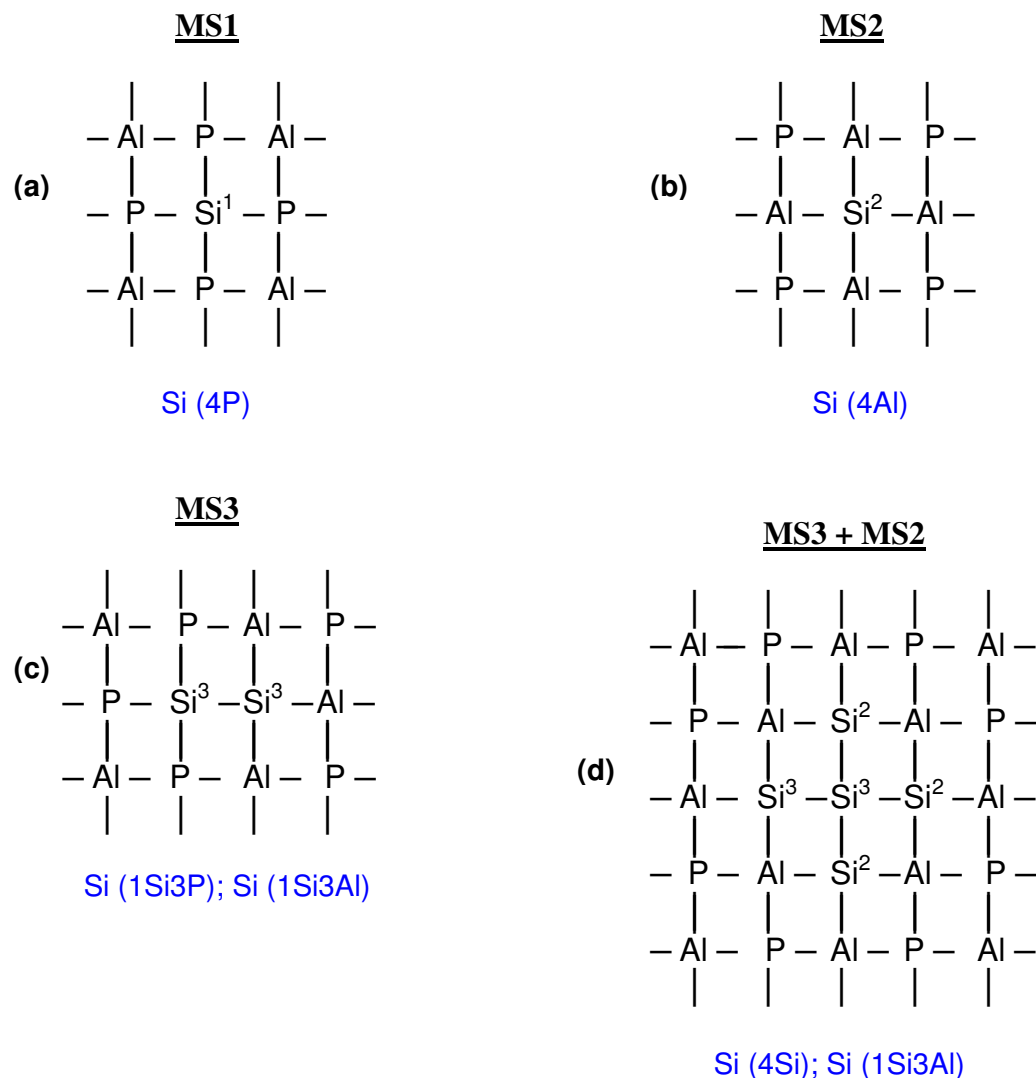


Figura 8: Princípio da introdução de silício na estrutura de um $ALPO_4$.

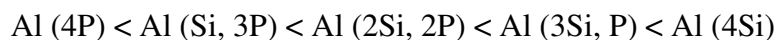
Fonte: DEUROANE, 1987

- 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))

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. Na literatura tem sido observado que existe variação na força ácida com os diferentes ambientes de Si (MAN *et al.*, 1991).

Nos silicoaluminofosfatos a influência da primeira esfera de coordenação é fundamental na força ácida e aumenta na seguinte ordem (BRIEND & BARTHOUMEUF, 1993):



2.6.1.4 Propriedades e aplicações dos silicoaluminofosfatos (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.

Esses materiais possuem um volume poroso intracristalino de 0,18 - 0,48mL/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.

Os SAPO's que possuem poros muito pequenos (delimitados por anéis de seis tetraedros) tais como o SAPO-16 e o SAPO-20 permitem difusão somente de apenas pequenas moléculas, como a água e amônia.

Os SAPO's que apresentam poros intermediários, permitem a difusão de parafinas lineares e rejeitam isoparafinas, seus poros possuem abertura de 4,3Å e são delimitados por anéis de oito tetraedros, exemplos SAPO-17, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-42 e SAPO-44.

As estruturas de poro grande incluem o SAPO-5 e o SAPO-37 as quais possuem poros delimitados por anéis de 12 tetraedros.

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

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 aluminossilicatos. Em algumas estruturas a acidez pode ser variada modificando-se as condições de síntese. Os materiais silicoaluminofosfáticos apresentam interessantes propriedades de uso potencial em aplicações de adsorção, troca iônica e catálise.

2.6.1.5 Síntese hidrotérmica de AIPO's

Como em todo processo de preparação de materiais microporosos do tipo zeólitas, na síntese de aluminofosfatos levam-se em consideração três etapas fundamentais:

1. Preparação de uma mistura reacional que contenha todos os elementos químicos necessários;
2. Processo de reação da mistura reacional em condições hidrotérmicas, estáticas ou dinâmicas, (pressão autógena e temperaturas entre 100 - 200°C);
3. Processo de separação do material obtido.

Os elementos básicos que devem compor a mistura reacional são:

- A fonte dos elementos, alumínio e fósforo;
- Um direcionador, geralmente uma amina ou cátions de amônio quaternário (URBINA, 1997).

2.6.1.5.1 Parâmetros que afetam a síntese

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 (MARTENS *et al.*, 1989).

Em geral, os principais parâmetros que influenciam a síntese de aluminofosfatos são (GUTH & CAULLET, 1984):

- Agitação
- Composição da mistura reacional
- Envelhecimento da mistura reacional
- Natureza dos reagentes
- pH
- Temperatura de cristalização
- Tempo de cristalização

A fonte de silício, alumínio e fósforo e, outros metais (Me) e/ou elementos (El), influenciam marcadamente os produtos finais (OTEWIL, 1984).

2.6.1.5.2 Natureza dos reagentes

a) Fonte de alumínio. O uso de sais de alumínio ou aluminato como fonte de alumínio não foi bem sucedido na síntese de AlPO's (REN, KORMARNENI & ROY apud URBINA, 1997).

Em geral a reatividade dos diferentes tipos de alumina aumenta na seguinte ordem:

Fase amorfa >> pseudo-boehmita, boehmita > bayerita >> gibbsita.

b) Fonte de silício. Tem sido utilizadas com sucesso fontes tais como sílica sol e sílica fumê; silicatos alcalinos devem ser evitados uma vez que prejudicam a incorporação do silício.

c) Fonte de fósforo. A fonte mais utilizada é o ácido fosfórico, H_3PO_4 o qual provê a forma manométrica PO_4 , fosfatos inorgânicos tais como NH_4^+ ou metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos, não são recomendados devido a que estes cátions produzem interferência na nucleação e/ou diminuem a estabilidade final do material.

d) Fonte de fósforo-alumínio. Aluminofosfatos cristalinos como a metavariscita ou outros compostos hidratados como $AlPO_4 \cdot 1,67 \cdot H_2O(H_3)$, podem servir como fontes mistas de fósforo e alumínio.

e) Fonte de direcionador. No processo de obtenção de zeolitóides é possível utilizar mais de uma centena de compostos orgânicos diferentes. A sua natureza é variada; aminas primárias, secundárias, terciárias, cíclicas e sais de amônio quaternário. Os nitratos não devem ser utilizados na síntese de zeolitóides, pois com o seu uso tem sido observada a formação de nitrosaminas (compostos fortemente cancerígenos) especialmente quando se utilizam aminas secundárias como direcionadores.

Na síntese de silicoaluminofosfatos é necessária a utilização de dois ou mais direcionadores, nesta situação pode ocorrer:

- Formação de mais de uma estrutura;
- Formação de uma fase única como produto final, controlada pelo direcionador mais específico; a função dos outros direcionadores presentes na mistura seria o controle do pH;
- Formação de uma só fase, controlada pelos dois direcionadores; a variação da relação exata dos dois direcionadores teria como consequência a formação de outra fase.

2.6.1.5.3 Agente direcionador da estrutura

As funções mais importantes, apresentadas para a utilização dos agentes orgânicos na mistura reacional de síntese, tem sido (FRANCO GARRIDO apud URBINA, 1997):

- Direcionador da estrutura;
- Ocupação do volume vazio;
- Compensação de carga na rede;
- Influência no pH do meio reacional.

Em sistemas de síntese denominados bifásicos, o direcionador atua exercendo a função específica de regular o pH e como direcionador de estrutura, estabilizador e compensador de carga e ainda como surfactante (FRANCO GARRIDO & MAISTRIAU *et al.* apud URBINA, 1997), emulsionando ou auxiliando a dispersão das fases orgânica e aquosa, de forma a otimizar o processo de cristalização.

O direcionador, além de organizar os tetraedros dos óxidos em volta de si, com uma geometria específica, dando origem a uma estrutura particular, pode desempenhar, também, o papel de cátion compensador de carga. Neste caso o direcionador ocluído é certamente catiônico quando é uma espécie de amônio quaternário. Quando é uma amina, espera-se que esteja protonada sob as condições empregadas na síntese.

Em compostos do tipo da silicalita que conformam redes neutras, a carga do direcionador, quando existe, é compensada com espécies aniônicas extra-rede, em geral grupos (OH)⁻.

Deste modo, no AlPO₄-5, a carga do direcionador necessariamente encontra-se contrabalaneada por espécies aniônicas extra-reticulares, geralmente OH⁻ (REN, KORMARNENI E ROY e SMITH apud URBINA, 1997). Isto tem sido comprovado experimentalmente para o AlPO₄-5 e/ou o AlPO₄-17 (BENNETT *et al.*, e PLUTH, SMITH E BENNETT apud URBINA, 1997). Em princípio, as estruturas carregadas negativamente (SAPO, MeAPO, etc.) podem ser contrabalaneadas por um número equivalente de espécies extra-estruturais carregadas positivamente. Essas espécies podem ser que sejam cátions de amônio quaternário, aminas protonadas, espécies protônicas, ou, em alguns casos, cátions metálicos.

Segundo Flanigen *et al.*, (1988), especificamente no caso dos SAPO's, o direcionador fornece a única fonte catiônica disponível para contrabalanear a carga negativa estrutural, e pode então limitar esta carga estrutural. Recentemente tem sido reportado que dependendo do método

de síntese utilizado é possível que outras moléculas possam atuar como cátions compensadores de carga.

As interações entre a rede e as espécies ocluídas pode ser forte, no caso de cátions compensadores de carga hidratados, ou fracas, como no caso de moléculas neutras ou pares de iônicos que ocupam espaços vazios na estrutura.

2.6.1.6 SAPO-5

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 AIPO's. Foi obtido pela primeira vez por Wilson *et al.*, 1982. É sintetizado por aquecimento gradual da mistura reacional e utiliza como direcionador a dipropilamina, obtendo-se um material de alta cristalinidade no período de 1 a 2 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, H_3PO_4 . Com relação à fonte de alumínio é mais usado o isopropóxido de alumínio e a Pseudo-Boehmita Al_2O_3 74,6%. Sua estrutura é apresentada na Figura 9.

Silicoaluminofosfatos têm considerável potencial como catalisadores ácidos industriais. Eles têm sido eficazes na isomerização de n-alcenos, 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 SAPOs 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 SAPOs 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 SAPOs (SEELAN and SINHA, 2004).

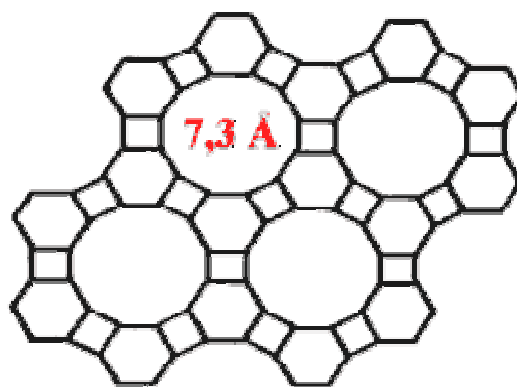


Figura 9: Estrutura do SAPO -5.

Fonte: <http://www.labcat.org/alpos.htm>.

A estrutura cristalina AFI apresenta simetria hexagonal com parâmetros de cela unitária $a = 13,73\text{Å}$ e $c = 8,4\text{Å}$, sendo que a sua cela unitária possui 24 tetraedros. O diagrama de difração de raios-x característico da estrutura AFI aparece na Figura 10, indicando os índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura.

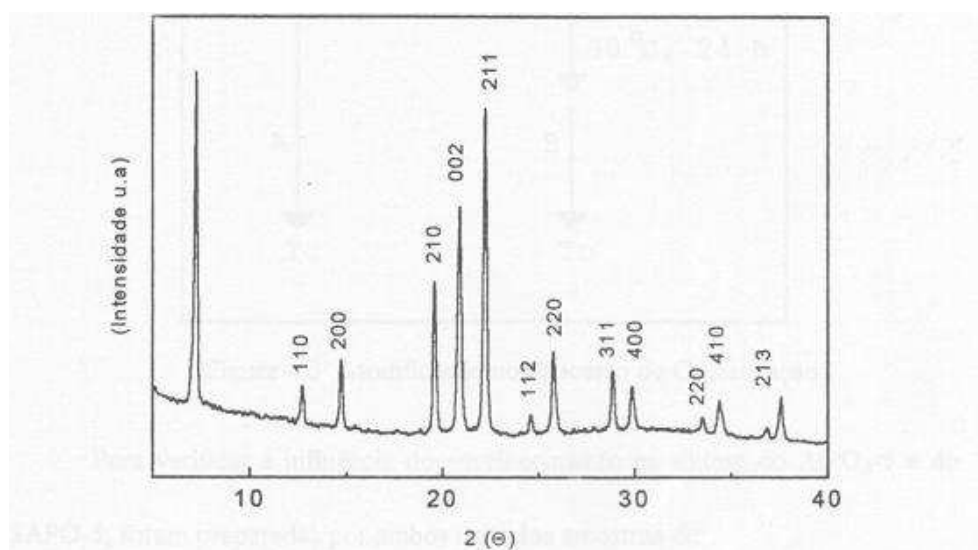


Figura 10: Difratograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5.

Fonte: URBINA, 1997.

2.6.1.7 Os surfactantes

Segundo Otewil (1984), os surfactantes são moléculas orgânicas constituídas por um grupo polar ou iônico e uma cadeia de hidrocarbonetos, apolar como mostrado na Figura 11. A cadeia pode ser linear ou ramificada e fluorada ou não.

A palavra surfactante significa “agente ativo de superfície”. Indicando a disponibilidade de serem absorvidos, quando em solução, numa interface originando propriedades físico-químicas e químicas especiais.

Uma característica comum a todos os surfactantes é sua dupla natureza química; com distintas atividades hidrofílicas e hidrofóbicas numa única molécula. Por isso são conhecidos como compostos anfifílicos. Os surfactantes podem ser neutros ou iônicos. Os iônicos podem ser catiônicos ou aniônicos ou, ainda, anfóteros, quando ambas as cargas estão presente no surfactante e os zwitteriônicos que possuem grupos ácido e básico na mesma molécula (ACHER & COELHO, 2006).

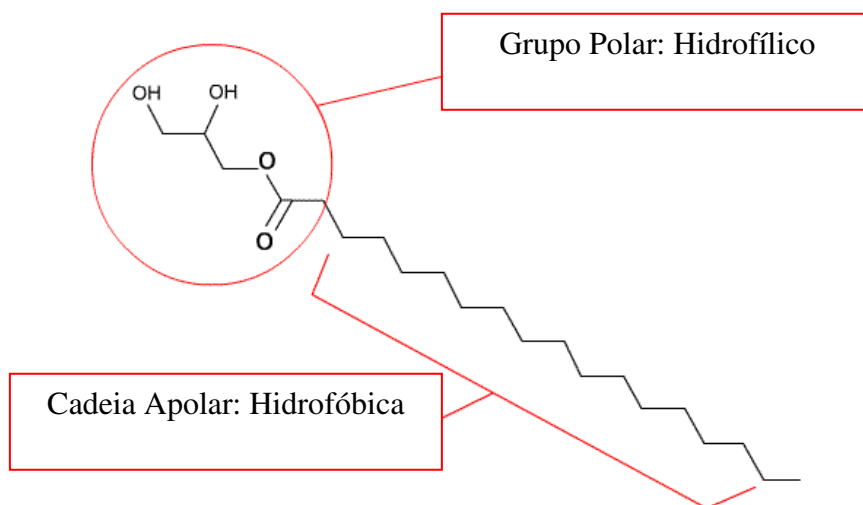


Figura 11: Esquema de uma molécula de surfactante.

Fonte: ACHER & COELHO, 2006.

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

O surfactante pode converter o sistema de reação em uma autêntica micro-emulsão das fases orgânica e aquosa, aumentando ao máximo a interface entre as mesmas. A cadeia do surfactante interage fracamente com as moléculas de água, as interações mais fortes entre as moléculas de água são resultados das forças de dispersão e pontes de hidrogênio que atuam conjuntamente para orientar a cadeia hidrofóbica, longe da fase aquosa. O grupo polar ou iônico da molécula interage fortemente com a água por meio de interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo (OTEWIL, 1984).

2.6.1.8. Síntese do SAPO-5 em meio bifásico na 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 Mobil 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 *et al.*, 1982). Isto ocorre devido à incorporação de

silício via modelo SM2 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 estudar a influência dos diferentes parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas do sólido. Tais métodos de preparação levaram à formação de diferentes ambientes químicos para o Si na rede do SAPO-5. A incorporação de Si acima de 12% de SiO₂ formou ilhas de Si em tal quantidade que diminuiu notoriamente a atividade do material como catalisador na reação de isomerização do m-Xileno. O excesso de Si na mistura reacional precipitou depositando-se na superfície dos cristais. A atividade catalítica máxima foi atingida para amostras obtidas pelo método bifásico e encontrou-se relacionada diretamente com a presença de ambientes do tipo Si (2Al₂Si) e Si (3Al₁Si). Estes ambientes, também foram encontrados nas amostras sintetizadas pelo método aquoso, porém, não se observou mediante RMN ²⁹Si, devido à alta relação Si total/Si nas bordas das ilhas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos Catalisadores NiMoSAPO-5

3.1.1 Obtenção do SAPO-5 em meio bifásico

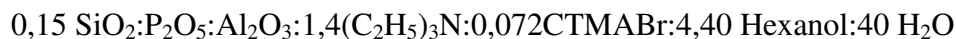
3.1.1.1 Reagentes Utilizados

Foram utilizados os seguintes reagentes no processo de preparação das amostras do SAPO-5:

- Tetraetil ortossilicato (98%, Aldrich)
- Pseudoboemita
- Trietilamina (Vetec)
- Ácido fosfórico (85%, Merck)
- n-hexanol (Merck)
- Hexadeciltrimetilamônio brometo (Merck)

3.1.1.2 Metodologia de síntese

Na realização das sínteses para obtenção do silicoaluminofosfato (SAPO-5), seguiu-se a metodologia proposta por Urbina (1997), com algumas modificações. Tomou-se por base a seguinte composição química molar:



Inicialmente colocou-se 19,1 g de pseudoboemita em um béquer adicionou-se 50,0 mL de água deionizada. Após a dispersão da pseudoboemita em água adicionou-se 16,5 mL ácido ortofosfórico previamente diluído em 20,7 mL de água deionizada. O sistema foi deixado em agitação durante 2 horas. Passado esse tempo, adicionou-se à mistura 23,5 mL de Trietilamina (direcionador que é responsável pela geometria do SAPO-5 e também fornece a fonte catiônica que vai contrabalancear a carga negativa estrutural), ficando o sistema por 2 horas em agitação. Posteriormente foi adicionado uma solução preparada pela dissolução de 4,1 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e 3,2 g de Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr que funciona como surfactante e tem por objetivo auxiliar a dispersão das fases orgânica e aquosa, de forma a otimizar o processo de cristalização), em 67,1 mL de n-hexanol. O sistema permaneceu por mais 2 horas em agitação. Dividiu-se o gel em 4 autoclaves que foram levedos à estufa pré aquecida a uma temperatura de 170°C; permanecendo por 24 horas, período onde ocorre a formação da fase (cristalização). Logo após, as autoclaves foram abertas observando-se a amostra da água mãe, em seguida o material foi lavado inicialmente com etanol e posteriormente com água destilada até ausência de odor do direcionador. O material foi seco a uma temperatura de 110°C na estufa. Foram obtidos 27g do SAPO-5 partindo de 197,5g de gel.

Como processo de síntese do SAPO-5 o direcionador utilizado é à base de amina, esta pode estar compensando a carga negativa da estrutura e/ou ocluída nos canais. Com o intuito de se obter a forma ácida e deixar os canais do SAPO-5 livres de direcionador, as amostras foram submetidas a um processo de calcinação.

A calcinação do SAPO-5 foi realizada em um forno com sistema de programação automática de temperatura, o qual possuía corrente de fluxo vertical. As amostras foram colocadas em um reator de vidro e submetidas às seguintes etapas (URBINA, 1997):

- Aquecimento, partindo da temperatura ambiente, a uma taxa de 10°C/min, até atingir 450°C sob fluxo de nitrogênio numa vazão de 100mL/min, permanecendo nesta temperatura por uma hora, para a remoção do direcionador ocluído nos poros do suporte;

- Posteriormente o material foi submetido a uma nova taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 550°C sob fluxo de ar sintético numa vazão de 100mL/min, permanecendo nesta temperatura por 5 horas, para a queima total do coque que se formou por decomposição do direcionador.

3.1.2 Impregnação dos catalisadores com NiO e MoO₃

3.1.2.1 Reagentes

- Heptamolibdato de Amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (P.A, Merck)
- Nitrato de níquel Ni (NO₃)₂·6.H₂O (P.A, Aldrich)
- Peróxido de hidrogênio H₂O₂ 30% (P.A, Isofar)

3.1.2.2 Metodologia de impregnação

Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido do SAPO-5 (Si/Al = 0,15) calcinado na forma de pó. O volume aparente de poros do SAPO-5 foi da ordem de 0,7mL.g⁻¹, 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 e heptamolibdato de amônio, respectivamente, com concentrações apropriadas para se obter 5, 7,5 e 10% MoO₃, mantendo o teor de 1% NiO para todos os catalisadores. O heptamolibdato de amônio foi dissolvido em H₂O₂ 21%v/v e seu pH foi em torno de 2 para favorecer a deposição do molibdênio sob a superfície do suporte. Após a impregnação para os teores de 5, 7,5 e 10% do MoO₃ foi realizada uma ativação por calcinação, em reator de vidro com fluxo de ar na vertical de 100mL.min¹/g, secando primeiro a 120°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5°C/mim e depois a 450°C com taxa de

3°C/min, por 5h. Mediu-se o volume aparente de poros do MoSAPO-5, que foi da ordem de 0,6m/g para os teores impregnados com 5, 7,5 e 10% de MoO₃; em seguida foi realizada a impregnação com a solução de nitrato de níquel. Após a impregnação, a amostra foi ativada por calcinação, utilizando as mesmas condições quando da impregnação com MoO₃. Na Tabela 3 encontram-se as quantidades dos complexos para a preparação dos catalisadores.

TABELA 3

Quantidades dos reagentes para a preparação dos catalisadores.

	Impregnação do catalisador					
	SAPO-5 Ni1Mo 5		SAPO-5 Ni1Mo 7,5		SAPO-5 Ni1Mo 10	
	MoO ₃	NiO	MoO ₃	NiO	MoO ₃	NiO
Massa do suporte (g)	4,70	4,87*	4,74	4,98*	4,67	4,99*
Massa do complexo (g)	0,3035	0,1915	0,4713	0,1957	0,6365	0,1961
Volume de solução (mL)	3,3	2,9	3,3	3,0	3,3	3,0
Massa final do catalisador(g)	4,90		5,02		5,03	

*Suporte já impregnado com MoO₃.

3.2 Caracterizações

3.2.1 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 pode, também, ser usada para determinar expansões ou contrações da rede da zeólita a partir da medida da posição de picos selecionados. O tipo de cátion trocado, também pode provocar variações na posição dos picos no DRX (GARRALON, *et al.*, 1988), embora este método não seja suficiente para demonstrar o tipo de substituição ocorrida.

A análise de difração de raios-X da amostra de SAPO-5 foi realizada, utilizando-se um difratômetro da Shimadzu modelo XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$. Os dados foram coletados na faixa de ângulo 2θ de 5 a 45 graus com velocidade de goniômetro de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.2 Redução à temperatura programada (TPR)

Dentre as diversas técnicas existentes para avaliação de catalisadores metálicos, a redução à temperatura programada (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 & SIMÕES, 2005).

As análises de TPR foram realizadas no Laboratório de Catálise da PUC - Rio. Os catalisadores foram pré-tratados, utilizando-se 300 mg de amostra por 1 hora a 300°C em fluxo

de argônio, com vazão de 30 mL.min⁻¹. Em seguida as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente ainda sob fluxo de argônio. Após esse tempo, a amostra foi reduzida por uma mistura de 1,59% de H₂ em argônio, com vazão de 50 mL.min⁻¹ até 900°C a 10°C.min⁻¹. Para a construção do perfil de redução da amostra, foi utilizado um software para monitorar o sinal de temperatura e o sinal de tensão do detector de condutividade térmica.

3.2.3 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

O EDX (energy dispersive X-ray detector) é uma técnica 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 a 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 que 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 (< 5µm), permitindo uma análise quase que pontual (LAGOEIRO, 2001).

Os raios-X são analisados e o número é obtido como uma função de energia de raios-X. As posições dos picos dão informações sobre os átomos presentes, quando o fator de sensibilidade é corrigido obtêm-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na amostra. O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios-X de modo simultâneo, o que permite análise qualitativa rápida dos constituintes principais (RIBEIRO, 2002 apud ARAÚJO, 2008).

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. O equipamento utilizado foi o modelo EDX – 720 Energy dispersive X – ray spectrometer da Shimadzu.

As amostras em forma de pó foram inicialmente prensadas a 6 Ton e em seguida colocadas para em uma estufa a 100°C por 24 horas para a perda de umidade. No espectrômetro foram submetidas a vácuo. A tensão de operação foi de 15 KV e a corrente de 100 μ A.

3.2.4 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 cm^{-1} (Lewis) e a 1545 cm^{-1} (Bronsted). A distribuição da força ácida pode ser determinada pela diferença entre a quantidade de piridina adsorvida em temperaturas diferentes (aproximadamente 200°C, 300°C e 400°C), correspondendo ao número de sítios fracos, médios e fortes, respectivamente (PEREGO *et al.*, 1999 apud CABRAL, 2008).

A análise foi realizada no laboratório de Catálise da PUC-Rio. A acidez do suporte e dos catalisadores foi determinada por espectroscopia de infravermelho usando adsorção de piridina e dessorção a diferentes temperaturas num equipamento FT-IR Nicolet, modelo Nexus 470. Para a quantificação dos sítios ácidos, as amostras foram primeiramente prensadas, a 1 Ton, em forma de pastilhas. Depois estas foram submetidas ao vácuo e aquecidas até 450°C a uma taxa de 100°C/min durante duas horas para a ativação da superfície. Em seguida as pastilhas foram resfriadas à temperatura ambiente, fazendo um espectro do infravermelho na região desejada. Posteriormente as amostras foram colocadas em contato com uma corrente de vapor de piridina até a saturação. Em seguida elevou-se a temperatura até a primeira temperatura de dessorção (150°C) por uma hora. Depois as amostras foram levadas à temperatura ambiente para realizar o espectro do infravermelho. Em seguida as amostras foram aquecidas até a segunda temperatura de dessorção (250°C) por 30 minutos. À temperatura ambiente realizou-se o segundo espectro. Este procedimento foi repetido a 350°C para realização do terceiro espectro.

Em princípio, todos os sítios ácidos interagem com a piridina. Se isto não ocorre, esta dificuldade teria relação com o espaço entre os canais e/ou com a dificuldade da piridina de penetrar o suficiente nos canais, para interagir com todos os grupos presentes.

3.3 Teste catalítico

3.3.1 Sistema de reação

A reação de HCC do cumeno foi realizada em uma unidade montada no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LABCAB) da Universidade Federal de Campina Grande. As quatro etapas principais do sistema de reação são sistema de alimentação; vaporizador; reator e cromatógrafo e estão ilustradas no esquema apresentado na Figura 12.

3.3.2 Sistema de alimentação

As cargas, tanto de sulfetação quanto de reação, que estão localizadas nos vasos de carga são alimentadas pela parte superior do vaporizador, com o auxílio de uma bomba isocrática da Chorm Tech P-010, onde o H₂ se mistura à carga. Antes de entrar em contato com a carga, o H₂ passa por sistemas de remoção de oxigênio e umidade e por um controlador de vazão mass flow, DEOXO, PM e FC-1, respectivamente.

3.3.3 Vaporizador

O vaporizador, ilustrado na Figura 12 como Forno 1 é constituído por um forno e possui no seu interior um tubo de aço inoxidável preenchido com esferas de vidro, o que facilita a mistura dos reagentes. O forno tem sua temperatura monitorada por um termopar conectado a um controlador digital de temperatura. A função do vaporizador é garantir que a mistura reacional esteja vaporizada antes de entrar em contato com o leito catalítico.

3.3.4 Reator

O reator, ilustrado como R, é constituído por um tubo de aço inoxidável e opera sob fluxo contínuo, seu aquecimento é realizado através de um forno externo (Forno 2) que está conectado a um controlador digital de temperatura. A temperatura do leito catalítico foi monitorada por dois termopares, sendo um interno ao leito e o outro externo à parede do reator. Na montagem do reator, o leito catalítico ficou localizado, aproximadamente, no centro do reator, sendo que antes e após o leito, o reator foi preenchido com lã de vidro e caborundum.

3.3.5 Cromatógrafo

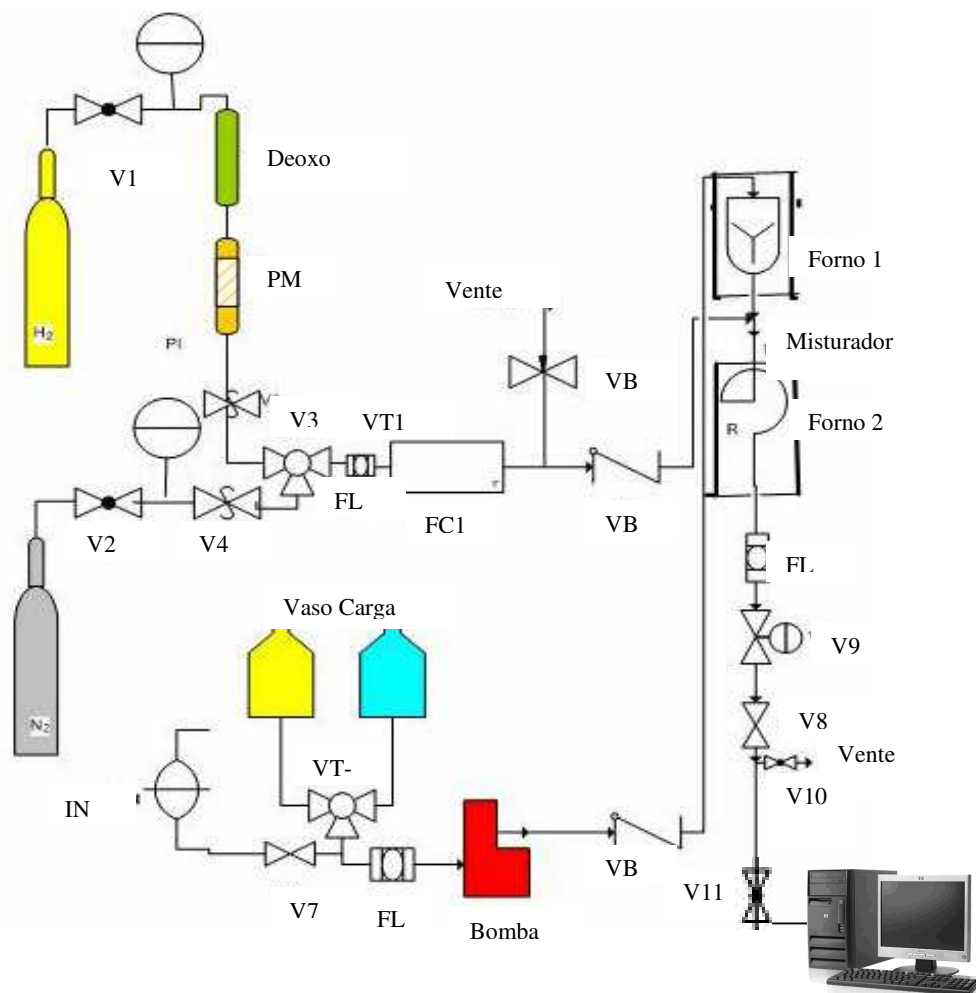
O cromatógrafo utilizado foi o da Varian CP-3800 com coluna cromatográfica capilar CP-Sil 5 CB com 60 metros de comprimento, espessura de 0,32mm e 1µm de fase ativa. Este equipamento foi utilizado para a identificação e quantificação dos produtos reacionais e dos reagentes não convertidos por cromatografia gasosa através de injeção automática, a resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa através de um computador

acoplado ao sistema, o que permitiu processar a análise de picos cromatográficos. As condições de análise cromatográfica para os testes estão listadas na Tabela 4.

TABELA 4

Condições da coluna cromatográfica.

Temperatura do injetor (°C)	200
Temperatura do detector (°C)	200
Vazão do N ₂ na coluna (mL/min)	30
Vazão do H ₂ (mL/min)	30
Vazão do ar (mL/min)	300



V1, V2, V3, V4, V7, V10 e V11 = Válvulas de bloqueio; VT1 e VT2 = Válvulas de 3 vias; FC = Controlador de vazão de fluxo mássico; IN = Indicador de nível; FL = Filtro de linha; R= Reator; V6 = Válvula de ajuste fino; V8 = Válvula de alívio e V9 = Válvula de ajuste de pressão com manómetro.

Figura 12: Esquema da unidade de hidrocraqueamento (HCC).

Na Figura 13 é apresentada a foto da unidade de HCC, já em funcionamento, montada no Laboratório de Catálise da UFCG.



Figura 13: Foto ilustrativa da Unidade de HCC do laboratório (vista frontal).

3.3.6 *Teste em branco*

Com o objetivo de verificar o desempenho do cromatógrafo a gás foi realizado um teste em branco utilizando carborundum. Os percentuais dos reagentes em volume utilizados na amostra padrão foram os seguintes:

- Hexano = 88,61%
- Cumeno = 10,7%
- CS₂ = 0,69%

3.3.7 Hidrocraqueamento do cumeno

Foram realizados testes de hidrocraqueamento catalítico do cumeno na presença e na ausência de piridina nos catalisadores SAPO-5 de Referência, SAPO-5 Ni1Mo5, SAPO-5 Ni1Mo7,5, SAPO-5 Ni1Mo10. Os catalisadores foram prensados, triturados e peneirados para obter uma granulometria de -100+140 mesh. Antes de iniciar o teste catalítico os catalisadores passaram por uma etapa de secagem, *in situ*, por 1 hora e 30 minutos a 300°C e 10 bar de pressão, sob 500mL/min de fluxo de H₂. Em seguida os catalisadores foram sulfetados por 1 hora e 30 minutos, utilizando uma mistura de 5% de CS₂ em n-hexano a 400°C e 30 bar, com fluxo de H₂ de 500 mL/min, antes da reação. Os testes foram realizados usando 0,3g de catalisador misturado a 1,5g de carborundum em reator tubular de 32 cm, com o fluxo contínuo a 30 bar e 370°C. Foram usados H₂ e inicialmente a carga líquida sem piridina (10% de cumeno, 88,5% de hexano e 1,5% de dissulfeto de carbono em mol), e posteriormente com piridina (10% de cumeno, 88,5% de hexano e 1,5% de dissulfeto de carbono em mol e 150 ppm de piridina) com taxas de fluxo de 500 mL/min para o H₂ e 13,5 mL/h para as cargas líquidas respectivamente. A adição de CS₂ á carga teve a finalidade de sulfetar as fases metálicas e manter os metais no estado sulfetado durante a reação de hidrocraqueamento. O efluente do reator foi direcionado para a entrada da coluna cromatográfica, diretamente para o loop de amostragem. Este procedimento foi o mesmo utilizado para todos os catalisadores.

3.3.7.1 Cálculos de atividade e seletividade

3.3.7.1.1 Quantificação dos produtos

A quantificação dos produtos foi realizada a partir dos cálculos de atividade e seletividade conforme as equações a seguir:

3.3.7.1.2 Atividade

$$\text{Taxa (mol/g.min)} = -\ln(1 - X_A) \cdot \frac{F_{cum}}{m_{cat}} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo:

X_A = conversão fracional

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

m_{cat} = massa de catalisador (g)

3.3.7.1.3 Seletividade à HCC1

$$\%SEL \text{ HCC1} = \frac{\text{moles de (mcp + Bz + c-C}_6\text{) formados}}{\text{moles totais de produtos formados}} \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo:

mcp = metilciclopentano

Bz = benzeno

c-C₆ = ciclohexano

3.3.7.1.4 Seletividade à HCC2 + alquilação

$$\%SEL \text{ HCC2} + \text{alquilação} = \frac{\text{moles de produtos (>C}_6 < \text{C}_9\text{) + moles de produtos de alquilação}}{\text{moles totais de produtos formados}} \cdot 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Com:

(>C₆ < C₉) = hidrocarbonetos formados com número de carbono variando de 6 a 9.

3.3.7.1.5 Seletividade à HID

$$\%SEL\ HID = \frac{\text{moles de produtos hidrogenados formados}}{\text{moles totais de produtos formados}} \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

3.3.7.1.6 Seletividade à ISOM

$$\%SEL\ ISOM = \frac{\text{moles de produtos isomerizados formados}}{\text{moles totais de produtos formados}} \cdot 100 \quad \text{Equação (5)}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do suporte SAPO-5 e dos catalisadores NiMoSAPO-5

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 14 é apresentado o perfil de difração de raios-X do SAPO-5 calcinado, apresentando picos característicos da estrutura AFI semelhante ao obtido por URBINA, 1997 e indicado na Figura 15.

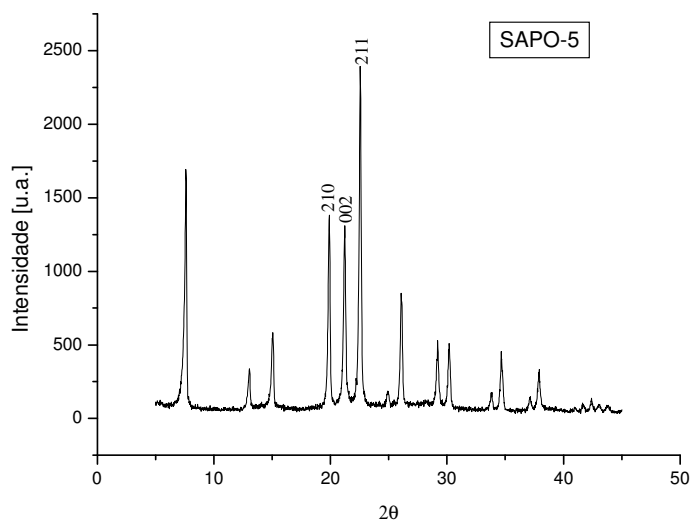


Figura 14: Difratograma de raios-X do SAPO-5 calcinado.

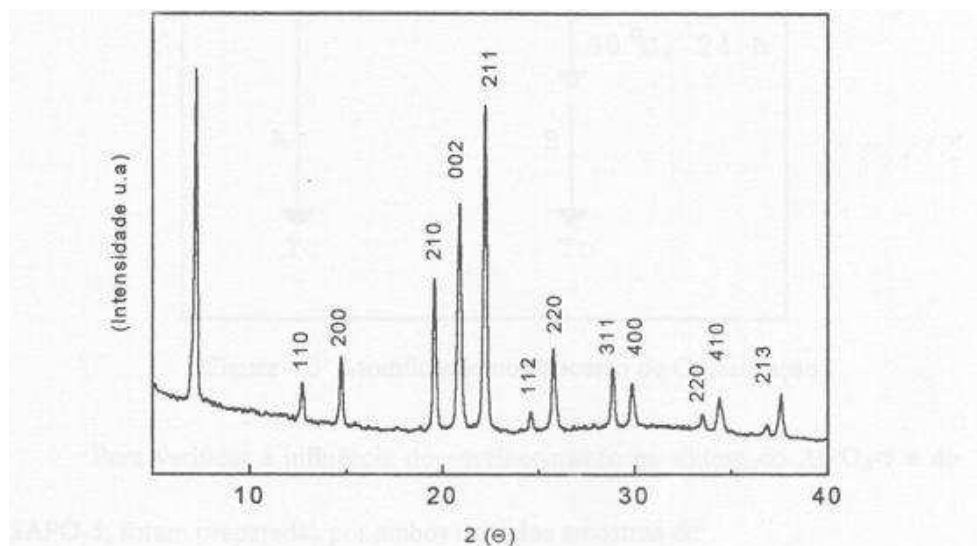


Figura 15: Difratograma de raios-X da amostra padrão do SAPO-5.

Fonte: URBINA, 1997.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores NiMoSAPO-5 são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18 respectivamente. Observou-se que os catalisadores apresentaram os picos característicos da estrutura AFI, porém as intensidades dos picos de difração foram relativamente mais baixas do que as observadas no suporte puro calcinado (Figura 15), comprovando um decréscimo de cristalinidade devido à incorporação dos óxidos dos metais Ni e Mo, sendo este decréscimo mais acentuado quando se aumenta o teor dos óxidos metálicos incorporado. O surgimento de alguns picos nas regiões em torno de $2\theta = 23,3^\circ$ e $27,4^\circ$ correspondem às reflexões (020) e (021), respectivamente do MoO_3 cristalino (JCPDS: 35-0609 apud CABRAL 2008), podem ser observados nas Figuras 17 e 18, sendo que são melhores observados no catalisador com maior teor de Mo (SAPO-5 Ni1Mo10), o que caracteriza um aumento das intensidades das reflexões referentes ao MoO_3 com o aumento do teor de MoO_3 incorporado no catalisador. Não foi possível observar o surgimento de nenhum pico correspondente ao MoO_3 cristalino no difratograma do catalisador SAPO-5 Ni1MoO5, o que pode ser atribuído ao baixo teor de Mo no catalisador.

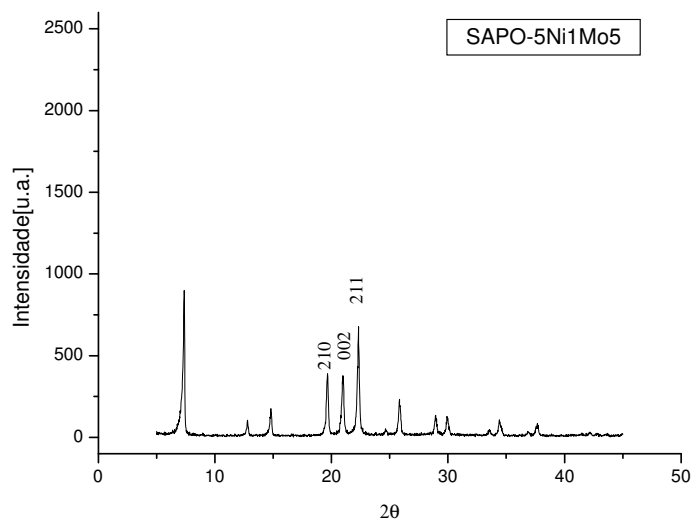


Figura 16: Difratoograma de raios-X do catalisador SAPO-5 Ni1Mo5.

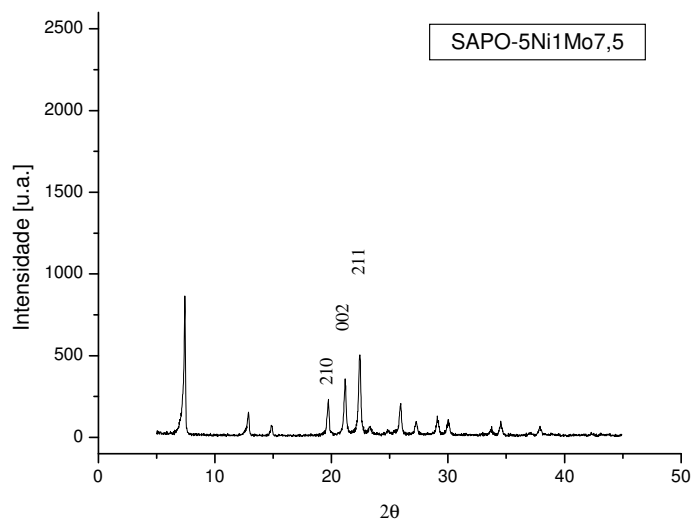


Figura 17: Difratoograma de raios-X do catalisador SAPO-5 Ni1Mo 7,5.

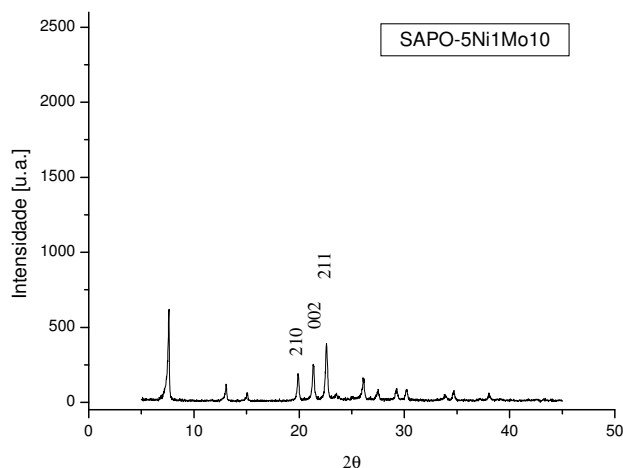


Figura 18: Difratograma de raios-X do catalisador SAPO-5 Ni1Mo10.

4.1.2 Redução à temperatura programada (TPR)

Os resultados de TPR dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 são apresentados na Figura 19. Os perfis apresentam o consumo de hidrogênio, em unidades arbitrárias, como função da temperatura de redução para catalisadores NiMo suportados em SAPO-5. Os perfis apresentaram características comuns e indicaram duas diferentes faixas de temperatura de redução para os três catalisadores e uma terceira faixa para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo10.

Segundo a literatura (YU *et al.*, 1997; QU *et al.*, 2003 *apud* CABRAL, 2008) o pico encontrado a baixa temperatura (entre 300 e 400°C, para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo10) é referente a interação entre o Mo e o suporte e corresponde ao primeiro passo de redução do $\text{Mo}^{+6} \rightarrow \text{Mo}^{+4}$. A região de maior intensidade localizada entre 500 e 700°C se refere à interação do Ni e Mo características de fases do tipo NiMoO_4 (JCPDS: 33-0948 *apud* CABRAL 2008). Observa-se com o aumento do teor de MoO_3 , um deslocamento das regiões de redução para maiores temperaturas. Os picos encontrados na região de alta temperatura, maiores que 700°C estão mais bem definidos para os catalisadores com menor teor de MoO_3 , que se reduz mais facilmente devido a menor quantidade de Mo, e estão associados ao segundo passo de redução

das espécies de Mo ao seu estado metálico: $\text{Mo}^{+4} \rightarrow \text{Mo}^{+0}$ (MATOS *et. al.*, 1997; GRZECHOWIAK *et. al.*, 2006 apud CABRAL 2008).

Os catalisadores SAPO-5 Ni1Mo7,5 e SAPO-5 Ni1Mo10 apresentaram um aumento na intensidade dos picos de redução em relação ao catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, mostrando um aumento na quantidade de óxidos redutíveis com o aumento do MoO_3 impregnado.

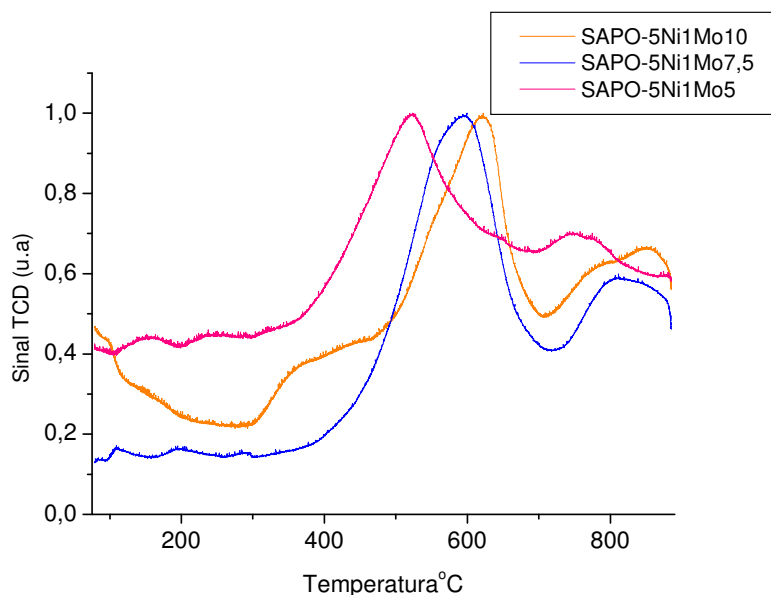


Figura 19: Perfis de TPR dos catalisadores NiMo suportados em SAPO-5.

Para o cálculo das proporções do consumo de H_2 foi considerado como referência o valor mínimo ($1283 \mu\text{moles/g}_{\text{catalisador}}$). Com o objetivo de correlacionar com os valores do consumo de H_2 , foram utilizados os valores dos teores dos óxidos de Mo obtidos na análise de EDX e feitas suas proporções.

Os resultados do consumo total de H_2 dos catalisadores SAPO-5 Ni1Mo7,5 e SAPO-5 Ni1Mo10 apresentaram um aumento em relação ao catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, fato que foi observado na Figura 19. O consumo total de H_2 para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo10 foi similar ao obtido por Cabral, 2008 ($2488 \mu\text{moles/g}_{\text{catalisador}}$) para um catalisador à base de SAPO-5 com o mesmo teor de óxido de Mo impregnado. As proporções do consumo de H_2 quando relacionadas com as proporções do óxido de Mo seguem uma coerência.

4.1.3 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Os resultados da composição química semi-quantitativa dos catalisadores e do suporte estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5

Composição química (% massa) das amostras analisadas

Amostras	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NiO	MoO ₃	Outros	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
SAPO-5	7,45	39,14	53,26	-	-	0,14	0,19
SAPO-5 Ni1Mo5	6,15	37,19	49,80	1,14	3,45	2,27	0,16
SAPO-5 Ni1Mo7,5	6,25	36,86	50,72	1,24	4,93	-	0,17
SAPO-5 Ni1Mo10	6,46	36,78	45,37	1,27	7,86	2,30	0,18
SAPO-5 de Referência	37,99	49,78	0,38	3,59	8,18	0,08	0,76

Os resultados apresentados confirmam a presença dos óxidos metálicos nos catalisadores. Apesar desta análise ser semi-quantitativa, a qual impossibilita a determinação da percentagem real impregnada dos óxidos metálicos, observa-se um aumento para os teores de MoO₃ impregnados e valores na mesma faixa para o NiO. Para os dois óxidos, os valores obtidos se aproximaram dos valores teóricos. Já o catalisador de Referência apresenta os teores para os dois óxidos superiores aos dos demais catalisadores, sendo o teor do MoO₃ similar ao do catalisador SAPO-5 Ni1Mo10. O que está apresentado na Tabela 5 com ‘outros’, refere-se a óxidos de outros elementos e podem ter surgido devido a contaminações presentes nas amostras ou derivadas dos reagentes, e também a elementos que apresentam energia de excitação similar, podendo, inclusive, pertencer a elementos presentes nesta Tabela.

Também pode ser observado que a relação SiO₂/Al₂O₃ dos catalisadores sintetizados no laboratório e do suporte foi próxima da razão teórica (0,15). A SiO₂/Al₂O₃ do SAPO-5 de Referência foi superior a dos demais catalisadores.

4.1.4 Infravermelho por adsorção de piridina (IV)

A acidez das amostras foi medida pelo método de adsorção de piridina e sua evolução foi observada através de espectros na região do infravermelho. Nas Figuras 20, 21, 22 e 23 estão apresentados os espectros de IV, na região entre $1750 - 1350 \text{ cm}^{-1}$, obtidos dos processos de adsorção-dessorção de piridina pelo suporte SAPO-5 e catalisadores SAPO-5 Ni1Mo5, SAPO-5 Ni1Mo7,5 e SAPO-5 Ni1Mo10, respectivamente.

De acordo com a literatura (TANABE, 1981 *apud* CABRAL, 2008) 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 cm^{-1} ; geração do íon piridínio (PyH^+) através da protonação por sítios de Bronsted, com bandas em 1490 , 1545 e 1638 cm^{-1} e por fim, ligações por pontes de hidrogênio com hidroxilas superficiais, em 1438 , 1490 , 1593 e 1614 cm^{-1} .

Os espectros de IV obtidos neste trabalho foram similar aos encontrados por Urbina (1997). Os resultados exibidos na Figura 20 apresentaram cinco bandas que estão relacionadas à existência dos sítios ácidos de Bronsted e Lewis.

A banda de adsorção na região entre $1565-1510 \text{ cm}^{-1}$ é referente a presença dos sítios ácidos de Bronsted, ou seja, é atribuída a esta banda como característica, a presença de sítios ácidos médios-fortes (URBINA, 1997).

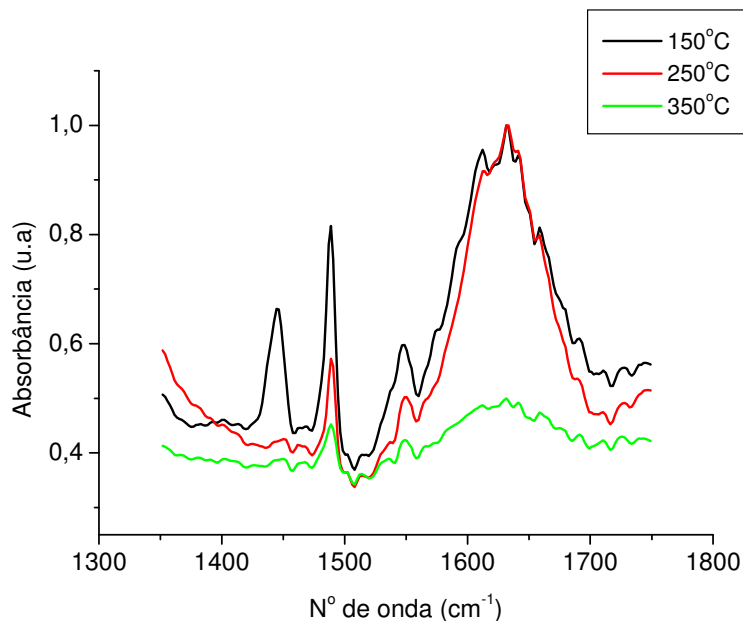


Figura 20: Espectros de IV do SAPO-5.

O catalisador SAPO-5 Ni1Mo5 exibido na Figura 21 mantém até 350°C uma banda nesta região, o que não é observado para os demais catalisadores exibidos nas Figuras 22 e 23, evidenciando uma maior acidez. Este fato pode está relacionado a quantidade do óxidos dos metais impregnados.

Os sítios ácidos de Lewis podem ser identificados pela banda de adsorção na região entre 1458 - 1435 cm^{-1} .

A banda apresentada na região entre 1490 - 1475 cm^{-1} é referente a interação entre os sítios ácidos de Lewis e de Bronsted.

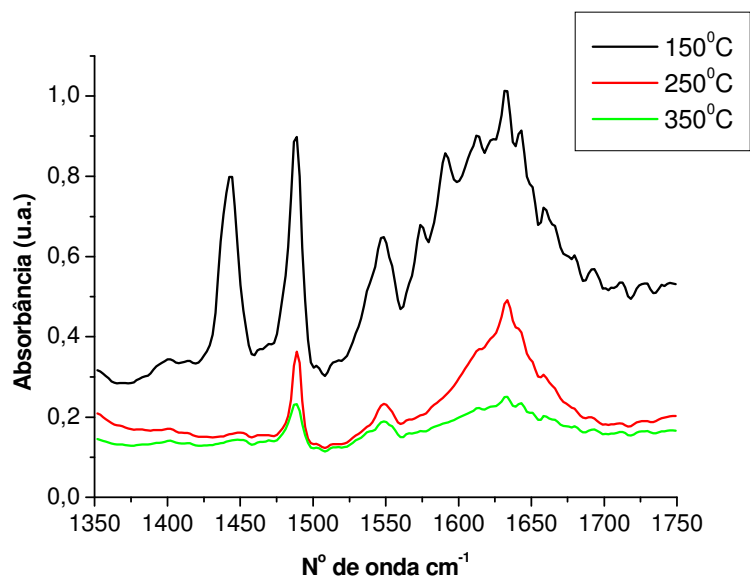


Figura 21: Espectros de IV do SAPO-5 Ni1Mo5.

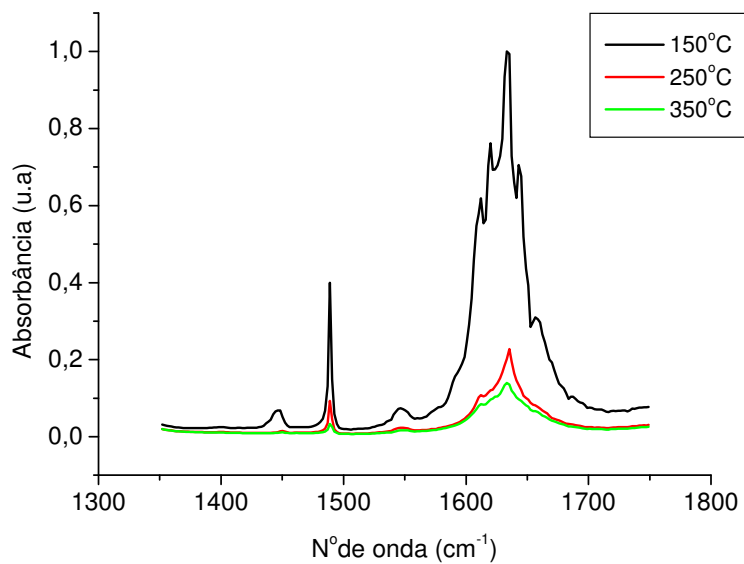


Figura 22: Espectros de IV do SAPO-5 Ni1Mo7,5.

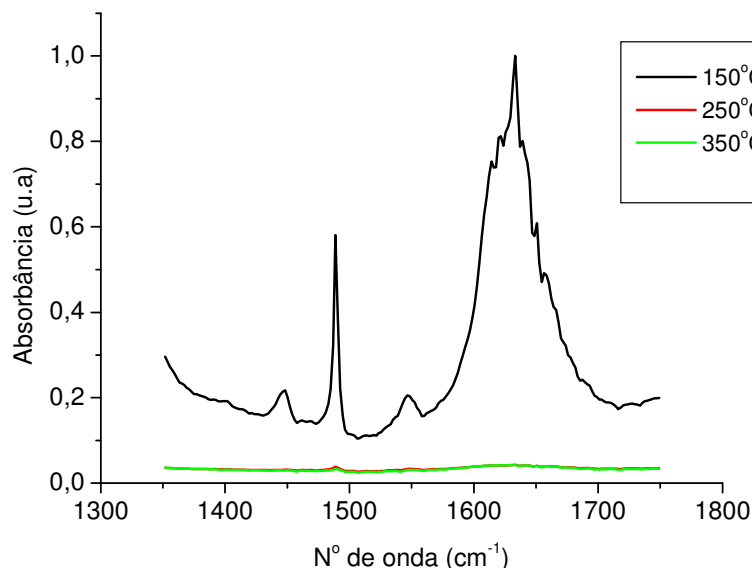


Figura 23: Espectros de IV do SAPO-5 Ni1Mo10.

Segundo a literatura (TANABE, 1981 *apud* CABRAL, 2008) bandas em 1638 cm^{-1} estão associadas aos sítios de Bronsted. Observa-se que os catalisadores SAPO-5 Ni1Mo5 e SAPO-5 Ni1Mo7,5 matém até 350°C uma banda na região entre $1655\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, o que lhes aferem uma maior acidez em comparação ao catalisador SAPO-5 Ni1Mo10.

A quantificação de sítios ácidos de Bronsted e Lewis para as amostras estão apresentadas na Tabela 6 e foram determinadas a partir dos espectros de piridina adsorvida na região de $1565\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ e $1435\text{-}1458\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. As áreas integradas das bandas atribuídas aos sítios ácidos foram calculadas em unidade arbitrária de absorbância.

TABELA 6
Acidez do SAPO-5 por adsorção de piridina

Amostra	Acidez (u.a.)					
	Bronsted			Lewis		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
SAPO-5	11,7	9,2	2,6	11,6	5,1	1,5
SAPO-5Ni1Mo5	19,7	7,1	5,2	15,2	3,0	1,9
SAPO-5NiMo7,5	1,5	0,5	0,3	1,0	0,2	0,1
SAPO-5NiMo10	4,9	0,2	0,1	3,7	0,1	0,1

Todas as amostras apresentaram menor área relativa aos sítios de Bronsted e Lewis para as leituras realizadas a temperaturas mais elevadas, o que está relacionado à maior dessorção de piridina nessas faixas de temperaturas.

4.2 Teste em branco

Foi realizado um teste em branco, submetendo o reator preenchido com carborundum a diferentes temperaturas no intuito de avaliar se houve craqueamento pelo efeito da temperatura ou pela presença do isolante térmico (carborundum). Utilizou-se uma carga de reação de 98% de n-hexano e 2% de cumeno (% volumétrica). Pode ser visto pela Figura 24 que não houve craqueamento dos reagentes e nem tão pouco formação de produtos.

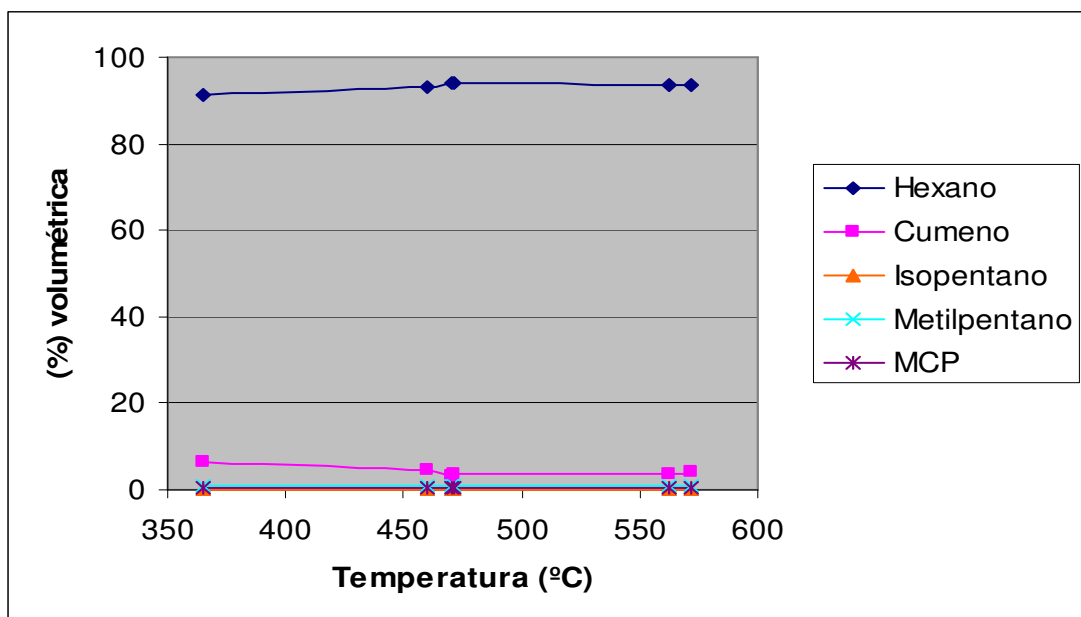


Figura 24: Efeito da temperatura e % de volume de carborundum no craqueamento.

4.3 Hidrocraqueamento (HCC) do cumeno

4.3.1 Atividade catalítica

A atividade dos catalisadores NiMo sulfetados suportados em SAPO-5 foi analisada na reação de HCC do cumeno. Foi utilizado como referência o catalisador SAPO-5 de Referência.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores médios de atividade e conversão dos catalisadores na reação de HCC do cumeno a 370°C, 30 bar e fluxo de 500 mL/min de H₂.

TABELA 7

Valores médios de atividade e conversão no HCC do cumeno

Catalisador	Atividade x 10⁴ (mol/g.min)	Conversão (% molar)
SAPO-5 de Referência	7,6	72,2
SAPO-5 Ni1Mo5	5,0	58,3
SAPO-5 Ni1Mo7,5	5,9	64,4
SAPO-5 Ni1Mo10	5,9	64,5

Observa-se que o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5 apresentou atividade e conversão inferiores para a reação de HCC do cumeno em comparação com os demais catalisadores. Verificou-se que com o acréscimo do teor de MoO₃ impregnado houve um aumento na atividade e conversão quando relacionado com o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, porém este fato não se repete para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo10 em comparação com o catalisador SAPO-5 Ni1Mo7,5, pois apresentam a mesma atividade. Isto pode estar associado a uma possível redução da área ou uma má dispersão do metal após a impregnação no catalisador SAPO-5 Ni1Mo10, o que pode ser melhor discutido com a realização posterior de análises de BET e MET.

O catalisador SAPO-5 de Referência apresentou atividade e conversão superiores a dos demais catalisadores. Tal divergência pode estar associada à elevada SiO₂/Al₂O₃ e ao teor de NiO superior aos dos outros catalisadores. Além desses catalisadores industriais apresentarem composições que não são divulgadas, geralmente contém materiais mesoporos, aglomerantes e outros aditivos que melhoram o desempenho.

A atividade dos catalisadores no HCC é induzida pela força dos sítios ácidos do suporte, sendo originada predominantemente pelos sítios de Bronsted. Segundo a literatura (TOPSØE, TOPSØE and MASSOTH *apud* CABRAL 2008), pode ser obtido um incremento de atividade no HCC durante a sulfetação dos cristalitos da fase ativa na presença de H₂ gerando na superfície do suporte grupos terminais do tipo –SH, que podem atuar como sítios de Bronsted, porém menos ácidos do que os associados ao suporte.

De acordo com a literatura (LAURITSEN *et. al.* apud CABRAL 2008), o promotor do catalisador (Ni ou Co) pode está interagindo com a fase MoS₂ (NiMoS) aumentando ainda mais a atividade e seletividade do catalisador.

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados o desempenho dos catalisadores na reação de HCC do cumeno, em termos de conversão e atividade. É possível observar que não há tendência à desativação destes com o tempo, mostrando-se estáveis para a reação processada, porém houve variações nos valores da conversão e atividade obtidos, provavelmente devido a oscilações experimentais de temperatura, pressão e vazão da carga de reação.

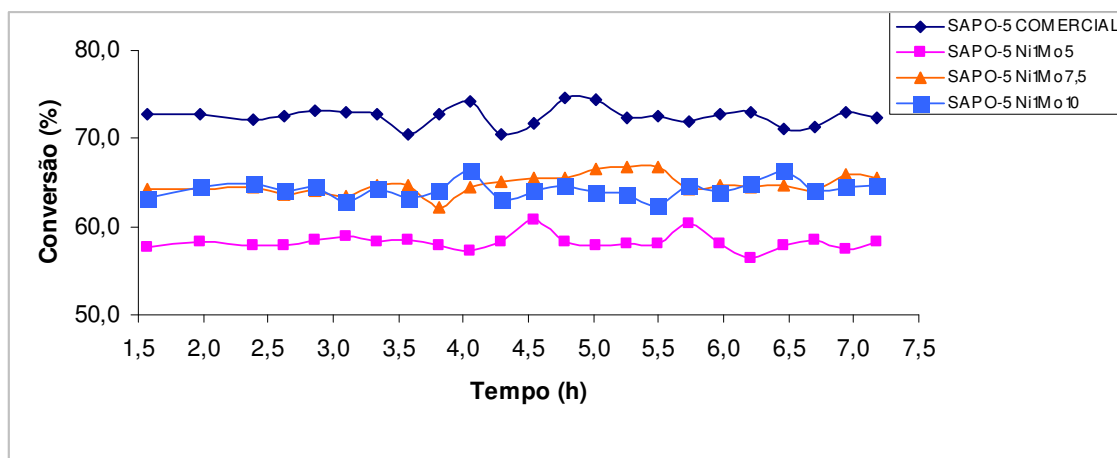


Figura 25: Conversão dos catalisadores sem piridina na reação de HCC do cumeno em função do tempo.

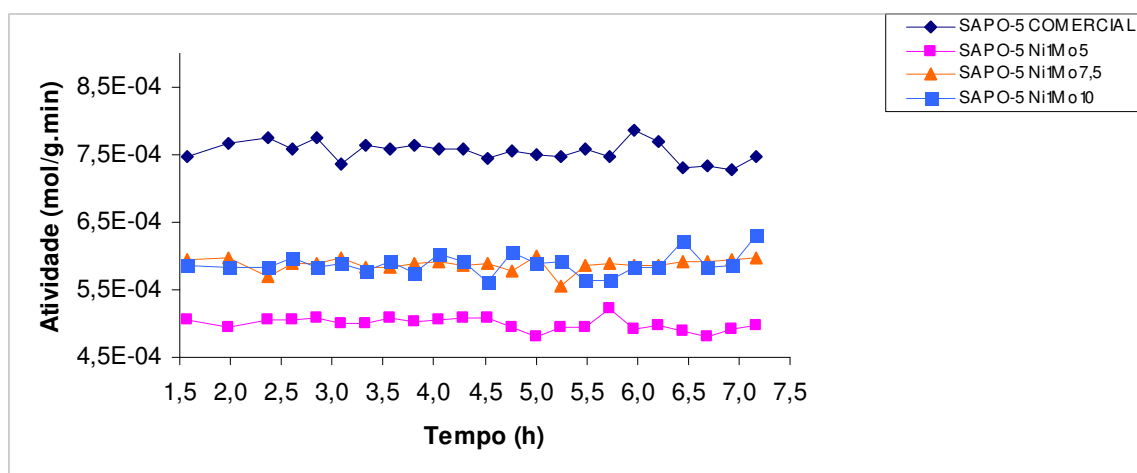


Figura 26: Atividade dos catalisadores sem piridina na reação de HCC do cumeno em função do tempo.

4.3.2 Seletividade

Os valores médios em percentagem das seletividades aos produtos de hidrocraqueamento (HCC1), hidrocraqueamento de cadeia lateral (HCC2) + alquilação, hidrogenação (HID) e isomerização são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8

Valores médios de seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno

Catalisador	Seletividade (%)			
	HCC1	HCC2 + alquilação	HID	ISOM
SAPO-5 de Referência	97,1	0	2,0	0
SAPO-5 Ni1Mo5	90,6	0,2	6,4	1,3
SAPO-5 Ni1Mo7,5	93,3	0	3,1	0
SAPO-5 Ni1Mo10	93,3	0	3,2	0

Os catalisadores mostraram-se bastante seletivos à reação de HCC1, ou seja, o benzeno e o propano foram os produtos principais da reação a 370°C e 30 bar. O catalisador SAPO-5 de Referência apresentou maior seletividade ao HCC1. Para os catalisadores NiMo sulfetados suportados em SAPO-5, observou-se um aumento na seletividade ao HCC1 com o acréscimo de MoO₃, quando relacionado com o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, o que pode está relacionado com o aumento da fase NiMoS, provocado pela interação do Ni com a fase MoS₂, porém este fato não se repete para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo10 em comparação com o catalisador SAPO-5 Ni1Mo7,5, pois apresentam a mesma seletividade ao HCC1.

Quanto às demais seletividades, foram bem inferiores em relação à seletividade ao HCC1, só apresentando seletividade ao HCC2 e a isomerização para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5.

A seletividade ao HCC2 foi devido à produção do etilbenzeno, não havendo nenhum produto resultante da alquilação.

O principal produto formado na isomerização para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5 foi o n-propilbenzeno.

Com relação à seletividade a hidrogenação, para os catalisadores, houve a predominância na produção do isopropil ciclohexano, sendo que este produto apareceu com uma maior fração molar no teste realizado com o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, por isso sua seletividade à hidrogenação foi superior aos demais catalisadores.

4.3.3 Envenenamento dos catalisadores por piridina

Neste trabalho, a piridina foi utilizada como agente dopante para avaliar o impacto dos compostos nitrogenados na carga sintética contendo cumeno. Foram adicionadas 150 ppm de piridina à carga reacional e foram realizados os testes sob as mesmas condições de avaliação da etapa anterior de HCC.

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios de atividade e conversão dos catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento por piridina.

TABELA 9

Valores médios de atividade e conversão na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina

Catalisador	Atividade x 10⁴ (mol/g.min)	Conversão (% molar)
SAPO-5 de Referência	0,61	10,2
SAPO-5 Ni1Mo5	0,08	1,4
SAPO-5 Ni1Mo7,5	0,34	5,7
SAPO-5 Ni1Mo10	0,25	4,3

Através da análise dos resultados de atividade e conversão, observa-se que todos os catalisadores sofreram o envenenamento de seus sítios ativos, provocado pela alta taxa de

adsorção de piridina. O catalisador SAPO-5 Ni1Mo5 foi o mais afetado pelo envenenamento, apresentando atividade e conversão muito baixas, o que já era esperado, uma vez que foi o catalisador que apresentou maior acidez.

Nas Figuras 27 e 28 são apresentadas a conversão em percentagem molar e a atividade em mol/g.min em função do tempo para os catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina, respectivamente. Observa-se para os catalisadores sintetizados no laboratório uma diminuição da conversão e atividade com o tempo, o que comprova a tendência à desativação destes, provocada, com já foi dito anteriormente, pela elevada taxa de adsorção de piridina nos sítios ativos. Já o catalisador SAPO-5 de Referência apresentou certa estabilidade até o tempo de reação de 5 horas aproximadamente.

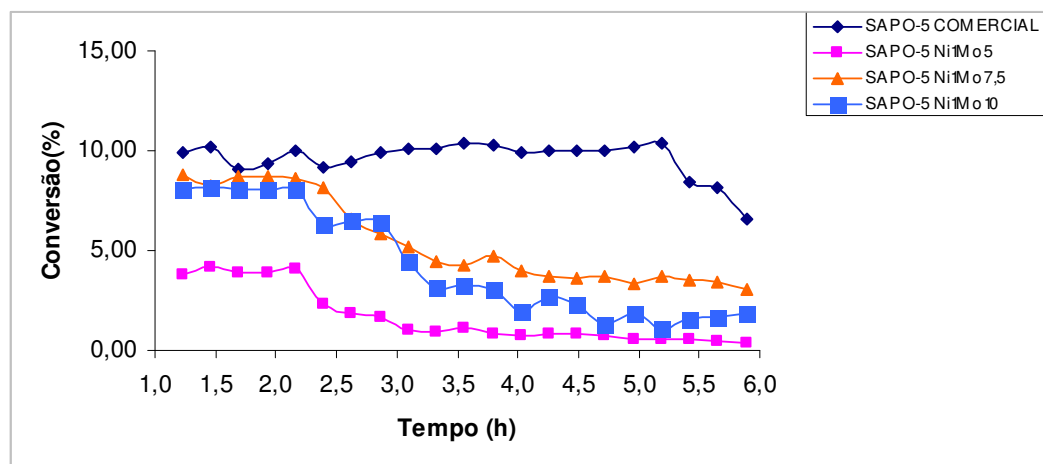


Figura 27: Conversão dos catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina em função do tempo de reação.

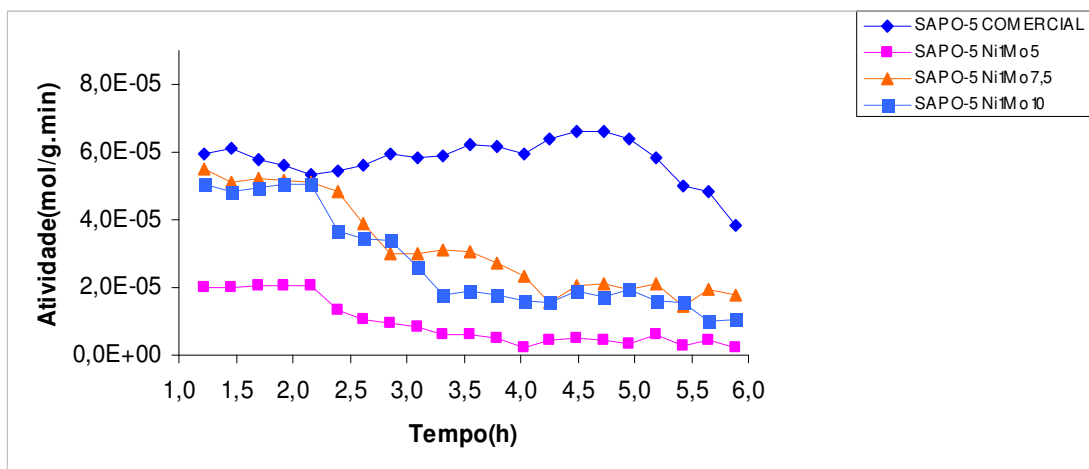


Figura 28: Atividade dos catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina em função do tempo de reação.

Os valores médios em porcentagem das seletividades aos produtos de hidrocraqueamento (HCC1), hidrocraqueamento de cadeia lateral (HCC2) + alquilação, hidrogenação (HID) e isomerização para os catalisadores na reação de HCC do cumeno após envenenamento por piridina estão apresentados na Tabela 10.

Os resultados das seletividades mostram que os catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 não apresentaram seletividade ao HCC1, pois não apareceram benzeno e propano como produtos da reação. Porém apresentaram uma alta seletividade a HID, isto pode ser explicado devido a fase ativa não ser tão afetada por piridina, quando comparados com a função ácida.

O catalisador SAPO-5 de Referência foi o único que apresentou seletividade ao HCC1 e com significativo destaque quando comparada à seletividade a HID, o que comprova, mesmo após o envenenamento com piridina, que o benzeno e o propano foram os principais produtos da reação de HCC do cumeno.

TABELA 10

Valores médios de seletividade aos produtos na reação de HCC do cumeno após envenenamento com piridina

Catalisador	Seletividade (%)			
	HCC1	HCC2 + alquilação	HID	ISOM
SAPO-5 de Referência	76,8	0	7,0	0
SAPO-5 Ni1Mo5	0	0	97,2	0
SAPO-5 Ni1Mo7,5	0	0	88,9	0
SAPO-5 Ni1Mo10	0	0	79,7	0

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar catalisadores suportados em SAPO-5 na reação de hidrocrackeamento do cumeno na ausência e na presença de piridina. Deste modo, as conclusões estão expostas a seguir:

A partir dos resultados de DRX observou-se que a fase cristalina do material SAPO-5 calcinado apresentou concordância com a da literatura;

Após a impregnação dos óxidos de Ni e Mo no suporte SAPO-5 calcinado ocorreu uma redução na cristalinidade, porém a fase cristalina foi mantida;

Alguns picos característicos da fase cristalina do MoO_3 foram observados nas regiões em torno de $2\theta = 23,3^\circ$ e $27,4^\circ$ correspondem às reflexões (020) e (021) nos resultados de DRX dos catalisadores SAPO-5 Ni1Mo7,5 e SAPO-5 Ni1Mo10;

Os resultados de TPR apresentaram um aumento na intensidade da área dos picos de redução com o aumento do teor de MoO_3 incorporado no catalisador, evidenciando um aumento na quantidade de óxidos redutíveis;

Os resultados de IV de piridina evidenciaram a presença de sítios ácidos de Bronsted e Lewis no suporte;

Os catalisadores com menor teor de óxido de Mo impregnado foram os que apresentaram maior acidez;

As análises semi-quantitativas feitas por EDX apresentaram teores coerentes com os óxidos dos metais impregnados;

O teste em branco com carborundum mostrou que não houve formação de produtos com o efeito da temperatura, ou seja, não houve craqueamento térmico;

A reação de HCC do cumeno apresentou como produtos principais o benzeno e o propano, sendo comprovado pela alta seletividade dos catalisadores preparados ao HCC1;

Os resultados de atividade catalítica, nas condições operacionais utilizadas, apresentaram uma maior atividade para o catalisador SAPO-5 de Referência em comparação aos demais catalisadores, sendo que todos os catalisadores mostraram ser estáveis para a reação de HCC do cumeno durante o tempo de sete horas de estudo da reação;

Os catalisadores SAPO-5 Ni1Mo7,5 e SAPO-5 Ni1Mo10 apresentaram atividade catalítica e seletividade ao HCC1 iguais, porém superior ao catalisador SAPO-5 Ni1Mo5;

A perda de atividade observada nos catalisadores para a reação de HCC do cumeno após o envenenamento com piridina, mostra que este composto nitrogenado afeta a capacidade catalítica dos catalisadores através da desativação dos seus sítios ácidos principalmente e metálicos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- Sintetizar o suporte SAPO-5 com diferentes teores de Si na rede estrutural para testá-lo como suporte de catalisadores na reação de hidrocrackeamento do cumeno;
- Utilizar outras rotas de preparação dos catalisadores;
- Realizar análises de BET e MET nos catalisadores;
- Variar os teores dos óxidos de Ni e Mo nos catalisadores;
- Alternar os teores de piridina na carga e verificar a influência na atividade e seletividade dos catalisadores;
- Testar outros materiais na reação de hidrocrackeamento do cumeno: como MCM-41 e Alumina.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, H. e BELL, A. T. Catalytic hydrotreating of índole, benzothiophene, and benzofuran over Mo₂N; **Catalysis Letters**, v. 18, n. 1-2, 1993.

ACHER, T. e COELHO, R. R., **Modelamento comparativo entre os cálculos da energia e da correlação de cargas, com cmc e número de agregação, no vácuo e na água, dos surfactantes iônicos – decilpiridinium**, site: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_IX_jic_2001/Tayra.pdf>, 2001, acessado em 07 de fevereiro de 2007.

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**; 233, 77-90, 2002.

ALSOBAAI, A.M.; ZAKARIA, R.; HAMMED, B.H. Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst: Effect of tungsten and nickel loading. **Chemical Engineering Journal**, v.132,p.77-83, 2007.

ARAÚJO, J. A. **Preparo do catalisador NiMo/Y para hidrocraqueamento do composto modelo cumeno**. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande.

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 Londn: Kluwer Academic Publishers, p. 375-390, 1993.

BENAZZI, E.; LEITE, L.; MARCHAL-GEORGE, N.; TOULHOAT H.; RAYBAUD, P., “New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions”, **J. Catal.**, 217, 376, 2002.

BREYSSE, M.; PORTEFAIX, J. L.; VRINAT, M.; “Support effects on hydrotreating catalysts”, **Catalysis Today**, 10, 489, 1981.

BRIEND M., BARTHOMEUF, D., In Correlations between acid strength and Si environment in Faujasite type Molecular Sieves. Ballmoos, von, Higgins, J. B., Treacy, M. M. J., (Editors), Proceed 9 th. **Intern. Zeol. Conf.**, Butterworth—Heinemann, Boston, p. 635-642, 1993.

CABRAL, R. P. B., **Síntese e Avaliação de NiMo/BETA e NiMo/SAPO-5 no Hidrocraqueamento de Cumeno com Piridina**. 2008. 247f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande.

CARVALHO, M. W. N. C., **Efeito do teor de direcionador TEA⁺ nas propriedades da zeólita Beta**. 1996. 180f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.

CORDERO, R. L., “Metales Soportados en Tamices Moleculares”, **2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares**, 91, 1995.

DEL VAL ALONSO, S., “Síntesis y Caracterización del Tamiz Molecular de Poro Grande VPI-5”, **Memoria de Licenciatura Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias**, Depto. de Química Inorgánica, Madrid, España, 1995.

DEROUANE, E. G., VON BALLMOOS, R., “Silicoaluminophosphate crystallization using hydrolysis”, **Patent EUA 4673559**, 1987.

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.

FLANIGEN, E. M., LOK, B. M., PATTON, R. L., WILSON, S. T., IN MURAKAMI, Y., IJIMA, A. and WARD, J. W. (Eds.), “**New developments in zeolite science and technology**”, Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo, Studies Surface in Science, 28, 103, 1986.

FLANIGEN, E. M., PATTON, R. L. and WILSON, S. T., “Structural, Synthetic and physicochemical Concepts in Aluminophosphate-Based Molecular Sieves. In: “**Innovations in Zeolite Materials Science**”, (P.J. Grobet, W.J. Mortier and E. F. Vansant, eds), Studies Surface in Science, 37, 13, 1988.

FRANCO GARRIDO, M. J., **Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: zeolitas y zeotipos**. 1992. 310f. Tese (Doutorado) - Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

GARRALON, G., FORNÉS, V., AND CORMA, A., "Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation", **Zeolites**, 8, 268, 1988.

GIANNETTO, G., MONTES, A., MONQUE, R., PRADA, R., Catalisis Bifuncional: hidroisomerizacion e hidrocraqueo de parafinas e gasoleos, **2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares**, 259, 262, 1995.

GUTH, J. L. e CAULLET, Ph. "Syntheses Des Zeolites. Perspectives d'Avenir". **J. Chimie Physique**, 83(3), 155 - 175, 1984.

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.

LAGOEIRO, L. E. **Espectrometria de energia dispersiva de raios-X – EDS**. 2001. site: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acessado em: 15 de maio de 2007.

LE PAGE, J. F. *Catalyse de Contact*, Ediciones Technip, París, 1978.

LIMA, J. R. D. e BELATO, D. A. S.; “Tecnologia de hidrocraqueamento para cargas pesadas”; **Revista Petro & Química**; 78-82; Maio de 2002.

LOK, B. M, MESSINA, C. A., PATTON, R. L., GAJEK, R. T., CANNAN, T. R. e FLANIGEN, E. M., “Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids”, **J. Am. Chem. Soc.**, 106, 6092, 1984.

MACHADO, S. J. V.; SCHMAL, M.; FARO Jr., A. C.; Efeito de aditivos sobre as Atividades de Catalisadores de NiMo/Al₂O₃, **5º Seminário Brasileiro de Catálise**, Anais; Guarujá, p. 667, 1989.

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**, 11, 563-572, 1991.

MARTENS, J. A. and JACOBS, P. A., Crystalline Microsporous Phosphates: a Family of Versatile Catalysts and Adsorbents, in *Advances Zeolites Science and Applications*, Jansen, J. C., Stocker, M., Karge, H. G., Weitkamp, J., Editors., **Studies Surfaces Sciences and Catalysis**, 85, 653-685, 1994.

MARTENS, J.A., JANSENS, C., GROBET, P.J., BEYER, H.K. E JACOBS, P. A., Isomorphic Substitution of Silicon in SAPO-37 in Zeolites: Facts, Figures, Future, Proc. 8th Int. Zeolite conference, Amsterdam, 1989, (P.A. Jacobs e R.A. Van Santen, eds.), **Stud. Surf. Sci. Catal**, 49A, 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), **Studies Surface Science and Catalysis**, 37, 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, p. 1-52, 1990a.

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.

MOREIRA, E. M., PEREIRA, C. G. e BORGES, M. B., “Craqueamento Catalítico Fluido de GOP Cambiúnas Desnitrificado: O Impacto da Redução de Nitrogenados na Carga no Desempenho do FCC”, **Bol. Téc. Petrobrás**, Rio de Janeiro, 45 (3/4): 274-283, Jul. / Dez., 2002.

NAGY, J. B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI, I., **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials**. 1st ed., Hungary: DecaGen Ltd, 1998.

OKAMOTO, Y., ARIMA, Y., NAKAI, K., UMEMO, S., KATADA, N., YOSHIDA, H., TANAKA, T., YAMADA, M., AKAI, Y., SEGAWAI K., NISHIJIMA, A., MATSUMOTO, H., NIWA, M., UCHIJIMA, T., “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, 1998.

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**, 1027, 171-177, 2004.

OTEWIL, R. H., in Surfactans Ed. por F. Tadros, **Academic press**, Londres, 1984.

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.

PECORARO, T. A. e 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., **Chem. Soc. Faraday Trans.**, 86, 3823, 1990.

SEELAN, S. and 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.

SILVA, C. L. T. da; ZOTIN, J. L.; CAMORIN, V. L.; FARO, A. C. e 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.

SOUSA, L. J.; SIMÕES, V. **Caracterização de Catalisadores utilizando a técnica de Temperatura Programada de Redução (TPR)**. 2005. Site: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/rrt37.pdf>>. Acessado em: 12 de fevereiro de 2007.

URBINA, M. M. **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. e 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.

VARTULI, J. C. SCHIMITT, K. D., KRESGE, C. T., ROTH, W. J., LEONOWICH, M. E., MCCULLEN, S. B., BECK, J. S., HELLRING, J. S., SCHLENKER, D. H., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., “Development of a Formation Mechanism for M41S Materials”, **Zeolite Science**, 1994: Recent Progress and Discussions. Karge, H. G., Weitkamp, J. (Editors), *Studies Surface Science and Catalysis*, 98, 311-313, 1995.

WILSON, S. T., LOK, B. M. e FLANIGEN, E. M., “Synthesis of $ALPO_4$ Molecular Sieves”, **U.S. Patent 4310440**, 1982.

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.

<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/refino.html>>. Acessado em: 04 de Março. 2009.

<<http://ciencia.hsw.uol.com.br/refino-de-petroleo6.htm>>. Acessado em: 03 de Março. 2009.

<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/origem.html>>. Acessado em: 10 de fevereiro de 2009.

<http://www.canaldoestudante.com.br/templates/estudante/publicacao/publicacao.asp?cod_Canal=9&cod_Publicacao=1420&cod_grupo=6>. Acessado em: 10 de fevereiro de 2009.

<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosquimicos.html>>. Acessado em: 11 de fevereiro de 2009.

<<http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/aspectosfisicos.html>>. Acessado em: 11 de fevereiro de 2009.

<<http://www.labcat.org/alpos.htm>>. Acessado em: 17 de março de 2009.

ANEXO

Cálculo da atividade

Aplicando a equação 1 para o sétimo ponto do Figura 23 para o catalisador SAPO-5 Ni1MO5, tem-se:

$$\text{Atividade} = -\ln(1-(58,32/100)) \cdot \frac{1,71E-4}{0,3} \quad \text{Atividade} = 4,99E-4 \text{ mol/g.min}$$

Cálculo da seletividade à HCC1

TABELA 11

Valores das frações molares de cada componente.

Componentes (% Mol)	Corridas									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
n-hexano	82,16	82,94	84,45	79,34	82,86	81,89	78,08	81,63	82,19	81,55
mcp	0,34	0,33	0,31	0,31	0,31	0,29	0,32	0,30	0,29	0,26
Benzeno	7,52	6,06	6,78	6,55	5,95	5,30	6,59	6,36	6,93	6,08
Ciclohexano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
metil hexano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-heptano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
metil hexano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
etil benzeno	0,14	0,00	0,11	0,09	0,09	0,18	0,06	0,00	0,09	0,09
parafina C9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Xileno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
trimetil ciclohexano	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
etil metil ciclohexano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cumeno	4,65	4,85	3,92	4,68	3,88	5,23	4,55	4,84	5,15	5,38
Isopropil ciclohexano	0,10	0,21	0,00	0,56	0,34	0,73	0,84	0,55	0,65	0,54
n-propil ciclohexano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-propil benzeno	0,14	0,07	0,00	0,13	0,12	0,16	0,16	0,09	0,17	0,15
metil cumeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
etil cumeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
di-iso propilbenzeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
trietil benzeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

TABELA 12

Composição da carga de reação em fração molar.

Componentes	Composição (% Molar)
n-hexano	88,57
metilciclopentano	0,37
Cumeno	11,06

Aplicando a equação 2 para os teores da quarta corrida para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, expostos na Tabela 11, tem-se:

$$\%SEL\ HCC1 = \frac{(0,31^a - 0,33^b) + 6,55^c + 0^d}{7,64^e - 0,33^b} = 89,33$$

^a mol de mcp

^b % mol n-hexano x (% mol mcp na carga de reação / % mol n-hexano na carga de reação).

^c mol de benzeno

^d mol de c-C₆

^e moles totais de produtos formados

Cálculo da seletividade à HCC2 + alquilação

Aplicando a equação 3 para os teores da décima corrida para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, expostos na Tabela 11, tem-se:

$$\%SEL\ HCC2 + alquilação = \frac{0,09^a + 0^b}{7,12^c - 0,34^d} = 1,33$$

^a moles de produtos (> C₆ < C₉)

^b moles de produtos de alquilação

^c moles totais de produtos formados

^d % mol n-hexano x (% mol mcp na carga de reação / % mol n-hexano na carga de reação).

Cálculo da seletividade à HID

Aplicando a equação 4 para os teores da décima corrida para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, expostos na Tabela 11, tem-se:

$$\%SEL\ HID = \frac{(0,26^a - 0,34^b) + 0,54^c}{7,12^d - 0,34^b} = 6,78$$

^a mol de mcp

^b % mol n-hexano x (% mol mcp na carga de reação / % mol n-hexano na carga de reação).

^c mol de isopropil ciclohexano

^d moles totais de produtos formados

Cálculo da Seletividade à ISOM

Aplicando a equação 5 para os teores da décima corrida para o catalisador SAPO-5 Ni1Mo5, expostos na Tabela 11, tem-se:

$$\%SEL\ ISOM = \frac{(0,26^a - 0,34^b) + 0,15^c}{7,12^d - 0,34^b} = 1,03$$

^a mol de mcp

^b % mol n-hexano x (% mol mcp na carga de reação / % mol n-hexano na carga de reação).

^c mol de n-propil benzeno

^d moles totais de produtos formados