



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA – UAEQ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Y PARA
HIDROCRAQUEAMENTO DO COMPOSTO MODELO CUMENO

Jailson Arruda de Araújo

Campina Grande
2008

Jailson Arruda de Araújo

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Y PARA
HIDROCRAQUEAMENTO DO COMPOSTO MODELO CUMENO

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

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. M^a Wilma Nunes Cordeiro Carvalho - UFCG

Prof^ª. Dr^ª. Celmy M. B. Menezes Barbosa - UFPE

Campina Grande
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A663p

2008 Araújo, Jailson Arruda de.

Preparação de catalisadores NiMo/Y para hidrocraqueamento do composto modelo cumeno / Jailson Arruda de Araújo. — Campina Grande, 2008.

101f. : il.

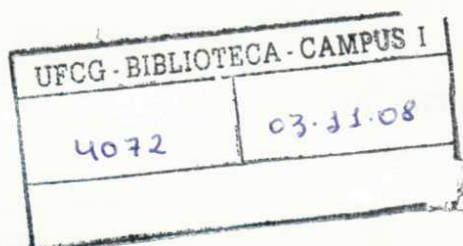
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadoras: Dr^a. Maria Wilma Nunes C. Carvalho e Dr^a. Celmy M. B. Menezes Barbosa.

1. Hidrocraqueamento. 2. Zeólita Y. 3. Catalisadores NiMo. 4. Cumeno. I. Título.

CDU – 665.664.2 (043)




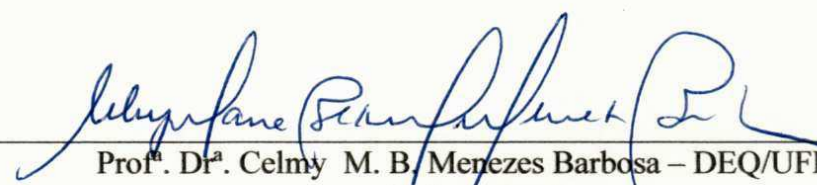
PREPARAÇÃO DE CATALISADORES NiMo/Y PARA
HIDROCRAQUEAMENTO DO COMPOSTO MODELO CUMENO

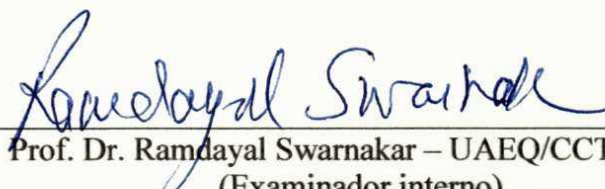
Jailson Arruda de Araújo


Dissertação aprovada em 29 / 09 / 2008

BANCA EXAMINADORA


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


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


Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar – UAEQ/CCT/UFCEG
(Examinador interno)


Prof.^a. Dr.^a. Valdinete Lins da Silva – DEQ/UFPE
(Examinadora externa)

*Dedico este trabalho a todos que estiveram comigo nessa etapa de
minha vida, com destaque para minha família e amigos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força dada em todos os instantes durante a execução deste trabalho, assim como também a intercessão de Nossa Senhora, Maria Santíssima.

À minha mãe, Osmarina, minha irmã, Adalgisa, meu irmão, Adegilson, pois assim como toda família, temos nossos momentos de harmonia e desarmonia, mas sempre seremos uma família.

Ao meu pai, Antônio, *in memoriam*.

Às minhas orientadoras, Prof.^a Wilma e Prof.^a Celmy, pelo esforço e cumplicidade na concretização deste trabalho.

À Claudia, Ivanildo e Mariângela, meus amigos que me acompanham desde a graduação. Assim como também, aos amigos que conquistei com destaque para Lionete, Tony Herbert, Jocielys e Ivanilson.

Aos meus amigos Maxwell, Jank, Elvis, Márcio e Gledson que mesmo não entendendo minha ausência em alguns momentos, souberam ser companheiros para qualquer hora.

À Rucilana e ao Aroldo, precursores da unidade catalítica de hidrocraqueamento, pois souberam pacientemente passar os conhecimentos que tinham.

Aos meus colegas de laboratório, Camila, Adriano Santana e Taline.

Ao Prof. Vicemário por ter gentilmente cedido o forno de calcinação.

À professora Líbia Conrado, minha orientadora no estágio docência, a qual me mostrou como se deve se portar em uma sala de aula.

À Graça, técnica da UFPE, pela simpatia e prontidão nos momentos que precisei.

À Maricé, secretária da Pós-graduação em Engenharia Química, pela dedicação ao trabalho realizado, simpatia em receber a todos.

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, com exceção de alguns, os quais foram responsáveis, mesmo que por obrigação e direito nosso, pelo meu desenvolvimento intelectual e humano.

Aos professores que aceitaram participar da banca avaliadora com suas contribuições de modo a enriquecer este trabalho.

Ao Prof. Swarnakar pela atenção dada nos momentos de dúvida.

A PETROBRAS/CENPES pelo financiamento do projeto.

A CAPES pela bolsa concedida.

OBRIGADO

*"A vida é uma oportunidade, aproveite-a...
A vida é beleza, admire-a...
A vida é felicidade, deguste-a...
A vida é um sonho, torne-o realidade...
A vida é um desafio, enfrente-o...
A vida é um dever, cumpra-o...
A vida é um jogo, jogue-o...
A vida é preciosa, cuide dela...
A vida é uma riqueza, conserve-a...
A vida é amor, goze-o...
A vida é um mistério, descubra-o...
A vida é promessa, cumpra-a...
A vida é tristeza, supere-a...
A vida é um hino, cante-o...
A vida é uma luta, aceite-a...
A vida é aventura, arrisque-a...
A vida é alegria, mereça-a...
A vida é vida, defenda-a..."*

Madre Teresa de Calcutá
(1910-1997)

RESUMO

A crescente demanda por destilados leves, juntamente com as rigorosas especificações impostas a fim de minimizar os impactos ambientais provocados por combustíveis automotivos, tem feito crescer a importância dos processos de hidrocraqueamento e hidrotreatamento nas modernas refinarias. Hidrocraqueamento é o método mais eficiente para produção de frações leves a partir de óleos pesados. Em uma refinaria, esta tecnologia tem sido aplicada para produzir gasolina de alta qualidade, combustível para aviação, gásóleo e lubrificantes. A maioria dos catalisadores convencionais para o hidrocraqueamento é bifuncional. Possui função hidrogenante e desidrogenante assim como também função ácida. Neste trabalho os experimentos de hidrocraqueamento foram realizados num reator de leito fixo sob alta pressão e temperatura. O esquema experimental consistiu em quatro partes principais: bomba de alimentação, vaporizador, reator e unidade para análise dos gases. Neste estudo, foram preparados catalisadores NiMo suportados em zeólita HY obtida a partir da NaY.

Os catalisadores foram caracterizados por meio de diferentes técnicas, e suas propriedades catalíticas em relação à atividade, seletividade ao hidrocraqueamento e rendimentos aos produtos craqueados foram também examinados. As propriedades físicas dos catalisadores foram determinadas por meio de adsorção física de N₂ e difração de raios-X. Como caracterização semi-quantitativa dos metais impregnados utilizou-se a espectroscopia de raios-X por energia dispersiva-EDX.

As reações de hidrocraqueamento do cumeno foram realizadas com e sem sulfetos metálicos de níquel e molibdênio. Foi utilizado o método de impregnação sem excesso de solução, para tanto foram preparadas soluções de heptamolibdato de amônio e nitrato de níquel. Após impregnação, os catalisadores passaram por secagem e calcinações.

Em todos os catalisadores avaliados, a presença de sulfetos metálicos melhorou a atividade catalítica. Mesmo com a baixa área superficial dos catalisadores preparados, o efeito provocado pela impregnação de níquel e molibdênio sobre os suportes foi bastante positivo, uma vez que todos apresentaram conversões muito significativas e comparáveis com o utilizado comercialmente. Verificou-se que o papel dos sulfetos de NiMo foi de fornecer íons hidrogênio ativos para os sítios da zeólita. O hidrocraqueamento do cumeno sobre catalisadores sulfetados indicou que a fase metálica suportada contribuiu de forma significativa nas características de craqueamento dos catalisadores.

Palavras-chave: Hidrocraqueamento, zeólita Y, catalisadores NiMo, cumeno

ABSTRACT

The growing demand for middle distillates, together with rigorous specifications directed toward minimizing the environmental impact of automotive fuels, has increased the importance of hydrocracking and hydrotreating processes in modern refineries. Hydrocracking is the most efficient method for producing light fractions from heavy oil. In petroleum refining, this technology has been carried out to produce high quality gasoline, jet fuel, gas oil and lubricants. Most of the conventional hydrocracking catalysts are dual functional catalysts. They have a hydrogenation-dehydrogenation function as well as an acidic function. In this study the hydrocracking experiment was conducted in a high pressure fixed bed reactor and under high temperature. The scheme consisted of four main parts: feeder pump, vaporizer, reactor and a gas analysis unit. In this study, it was prepared NiMo-supported zeolite catalysts using HY which was obtained from NaY.

The catalysts were characterized with different techniques, and their catalytic properties with respect to the activity, selectivity to hydrocracking and yield of the cracked products were also examined. The physical properties of the catalysts were measured by N₂ adsorption and X-ray diffraction (XRD). It was also used energy dispersive X-ray spectrometry – EDX for semi-quantitative characterization of the metals impregnated.

Cumene hydrocracking reactions were carried out over zeolite with and without NiMo sulfide. The loading of NiMo was performed by the incipient wetness method using aqueous solutions of ammonium heptamolybdate and nickel nitrate. After impregnation, the catalysts were dried followed by calcinations.

In all cases, the loading of NiMo sulfide enhanced catalytic activity. Even so the surface area of the catalysts was very low, the effect of impregnating nickel and molybdenum on the supports was strongly positive, since they all presented significant conversion comparable to the commercial one. The role of NiMo sulfide was found to supply active hydrogen to the hydrocracking active sites on zeolite. Cumene hydrocracking on the sulfided catalysts indicated the supported molybdenum and nickel phase contributed significantly to the cracking functionality of the catalysts

Keywords: Hydrocracking, Y zeolite, NiMo catalysts, cumene

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 Unidade de hidrocraqueamento de único estágio | 28 |
| Figura 3.2 Unidade de hidrocraqueamento de único estágio com reciclo | 28 |
| Figura 3.3 Unidade de hidrocraqueamento em dois estágios com reciclo e remoção intermediária de contaminantes | 29 |
| Figura 3.4 Unidade de hidrocraqueamento em dois estágios | 30 |
| Figura 3.5 Unidade de hidrocraqueamento em dois estágios com hidrotreatamento separado | 31 |
| Figura 3.6 Família das peneiras moleculares | 38 |
| Figura 3.7 Estrutura porosa da zeólita faujasita (Y) | 41 |
| Figura 3.8 Sítios ácidos em sílica-alumina..... | 42 |
| Figura 3.9 Desamonização para formação de sítios ácidos..... | 43 |
| Figura 3.10 Formação de sítios de Lewis..... | 44 |
| Figura 3.11 Calcinação de zeólita HY: Equilíbrio entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis... | 44 |
| Figura 3.12 Reações paralelas e sequenciais..... | 47 |
| Figura 3.13 Impregnação por imersão em excesso de solução | 50 |
| Figura 3.14 Impregnação sem excesso de solução | 50 |
| Figura 3.15 Taxa de reação de hidrocraqueamento do suporte com e sem metal | 54 |
| Figura 3.16 Mecanismo duplo para hidrocraqueamento de parafinas | 55 |
| Figura 3.17 Abertura de anel naftênico..... | 56 |
| Figura 3.18 Desalquilação de aromáticos | 56 |
| Figura 3.19 Mecanismo de desalquilação do cumeno | 59 |
| Figura 3.20 Mecanismo de desalquilação do cumeno | 59 |
| Figura 3.21 Difratoograma Característico da fase cristalina da zeólita Y | 64 |
| Figura 4.1 Esquema experimental utilizado no hidrocraqueamento do cumeno..... | 74 |
| Figura 5.1 Difratoograma de raios-X da zeólita NaY..... | 78 |
| Figura 5.2 Difratoograma de raios-X da zeólita NaY tratada com NH ₄ Cl | 78 |
| Figura 5.3 Difratoograma de raios-X da zeólita HY | 79 |
| Figura 5.4 Difratoograma de raios-X do catalisador NM1 | 79 |
| Figura 5.5 Difratoograma de raios-X do catalisador NM2 | 80 |
| Figura 5.6 Difratoograma de raios-X do catalisador NM3 | 80 |
| Figura 5.4 Conversão em função do tempo de reação..... | 85 |
| Figura 5.5 Taxa de reação em função do tempo de reação | 86 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 3.1 Processos de HCC disponíveis por licença | 27 |
| TABELA 3.2 Comparação entre hidrotratamento, hidrocraqueamento e hidrocraqueamento brando..... | 32 |
| TABELA 3.3 Reações presentes no hidrotratamento e hidrocraqueamento..... | 32 |
| TABELA 3.4 Suportes usados em tecnologias de hidroprocessamento..... | 35 |
| TABELA 3.5 Metais usados em tecnologias de hidroprocessamento..... | 35 |
| TABELA 3.6 Efeito do íon metálico na desalquilação do cumeno..... | 43 |
| TABELA 3.7 Exemplos de promotores na indústria química..... | 53 |
| TABELA 4.1 Condições da coluna cromatográfica | 74 |
| TABELA 5.1 Cristalinidade relativa das amostras (ASTM D 3960 – 80) | 81 |
| TABELA 5.2 Resultados de área superficial, área de microporo, volume de microporo e área superficial externa..... | 82 |
| TABELA 5.3 Composição química (% em massa) das amostras analisadas..... | 83 |
| TABELA 5.5 Resultados da conversão; seletividade a benzeno e C ₃ ; atividade | 87 |
| TABELA 5.5 Resultados de rendimento a produtos: benzeno e C ₃ , produtos hidrogenados, produtos isomerizados, produtos leves, outros produtos e a isopropilbenzeno não convertido | 88 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|-------|---|
| AAS | Atomic absorption spectrometry (espectrometria de absorção atômica) |
| ASA | Amorphous silica-alumina (Sílica-alumina amorfa) |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| BET | Brunauer, Emmett and Teller |
| CGO | Coke Gas Oil |
| CG-MS | Gas chromatography-mass spectrometry (Cromatógrafo a gás com espectrometria de massa) |
| DRX | Difração de raios-X |
| EDX | Energy dispersive X-ray (Energia dispersiva de raios-X) |
| FAU | Faujasita |
| FCC | Fluid catalytic cracking (Craqueamento catalítico fluido) |
| HCC | Hidrocraqueamento catalítico |
| HCO | FCC Heavy Cycle Oil |
| HDM | Hidrodessulfurização |
| HDN | Hidrodessulfurização |
| HDS | Hidrodessulfurização |
| HFAU | Zeólita Faujasita ácida |
| HGO | Heavy Gas Oil (gasóleo pesado) |
| IFP | Institut Français du Pétrole |
| IR | Infrared (Infravermelho) |
| ISA | International Zeolite Association |
| LCO | FCC Light Cycle Oil |
| LGO | Light Gas Oil (gasóleo leve) |

| | |
|------|---|
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| TPD | Dessorção à temperatura programada |
| UOP | Universal Oil Products |
| USY | Ultrastable Y zeolite (Zeólita Y ultraestável) |
| VBGO | Visbreaker Gas Oil |
| VGO | Vacuum Gas Oil (gasóleo de vácuo) |
| VUSY | Very ultrastable Y zeolite (Zeólita Y muito ultraestável) |
| XRD | X-ray diffraction (Difração de raios-X) |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------|--|
| r | Atividade catalítica ($\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) |
| X | Conversão(%) |
| p/p | Peso por peso |
| n | Número inteiro |
| d | Distância interplanar |
| λ | Comprimento de onda dos raios-X incidentes |
| θ | Ângulo de difração |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 2. OBJETIVOS | 23 |
| 2.1 Objetivo geral | 23 |
| 2.2 Objetivos específicos | 23 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 3.1 Hidrocraqueamento catalítico (HCC) | 25 |
| 3.2 Esquemas de processos para hidrocraqueamento | 27 |
| 3.2.1 Esquema em único estágio | 27 |
| 3.2.2 Esquema em único estágio com reciclo | 28 |
| 3.2.3 Esquema em dois estágios com reciclo | 29 |
| 3.2.4 Esquema em dois estágios com hidrotratamento separado | 30 |
| 3.3 Catalisadores para hidrocraqueamento | 34 |
| 3.3.1 Peneiras moleculares como suporte para catalisadores | 36 |
| 3.3.2 Zeólitas | 39 |
| 3.3.3 Zeólita Y | 40 |
| 3.4 Catálise bifuncional | 41 |
| 3.4.1 Função ácida do catalisador | 42 |
| 3.4.2 Função metálica do catalisador | 45 |
| 3.5 Principais propriedades em catalisadores para HCC | 45 |
| 3.5.1 Atividade | 45 |
| 3.5.2 Rendimento (Rend.) | 46 |
| 3.5.3 Seletividade (Sel.) | 46 |
| 3.5.4 Estabilidade | 47 |
| 3.6 Preparação de catalisadores para HCC | 48 |
| 3.6.1 Métodos utilizados de impregnação | 49 |
| 3.6.2 Ativação de catalisadores para HCC | 51 |
| 3.7 Papel dos promotores metálicos | 52 |
| 3.8 Reações em hidrocraqueamento | 54 |
| 3.8.1 Cumeno enquanto molécula modelo | 58 |
| 3.9 Parâmetros que afetam o hidrocraqueamento | 60 |

| | |
|---|----|
| 3.9.1 Pressão de hidrogênio | 60 |
| 3.9.2 Temperatura | 61 |
| 3.10 Caracterização dos catalisadores | 62 |
| 3.10.1 Difração de raios-X - DRX | 62 |
| 3.10.2 Dessorção à temperatura programada - TPD | 65 |
| 3.10.3 Análise textural por adsorção física de N ₂ (BET) | 65 |
| 3.10.4 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) | 66 |
| | |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 68 |
| 4.1 Ativação da zeólita Y | 68 |
| 4.1.1 Troca iônica | 68 |
| 4.1.2 Calcinação para eliminação da amônia | 69 |
| 4.2 Preparação dos catalisadores | 69 |
| 4.2.1 Impregnação sem excesso de solução | 69 |
| 4.2.2 Ativação por calcinação | 70 |
| 4.3 Caracterização dos catalisadores | 70 |
| 4.3.1 Difração de raios-X - DRX | 70 |
| 4.3.2 Análise textural por adsorção física de N ₂ (BET) | 70 |
| 4.3.3 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) | 71 |
| 4.4 Avaliação catalítica | 72 |
| 4.4.1 Descrição da unidade catalítica | 72 |
| 4.4.1.1 Alimentação da unidade | 72 |
| 4.4.1.2 Vaporizador | 72 |
| 4.4.1.3 Reator | 73 |
| 4.4.1.4 Cromatógrafo | 73 |
| 4.4.2 Etapas da avaliação catalítica | 74 |
| 4.4.2.1 Preparação da amostra | 75 |
| 4.4.2.2 Teste de vazamento | 75 |
| 4.4.2.3 Secagem e sulfetação | 75 |
| 4.4.2.4 Reação | 76 |
| | |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 77 |
| 5.1 Caracterização dos catalisadores | 77 |
| 5.1.1 Difração de raios-X-DRX | 77 |

| | |
|--|----|
| <i>5.1.2 Análise textural por adsorção física de N₂ (BET)</i> | 81 |
| <i>5.1.3 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)</i> | 83 |
| <i>5.2 Avaliação catalítica</i> | 84 |
| 6. CONCLUSÕES | 91 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 93 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |
| APÊNDICES | 99 |

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

No século passado, a catálise se tornou uma das mais poderosas ferramentas no setor de petróleo. Embora se diga sempre que o campo do hidroprocessamento está definido e não há mais o que se pesquisar, o aumento da demanda de óleos pesados tem tornado o hidroprocessamento uma tarefa desafiadora para refinadores assim como também para pesquisadores (RANA *et al.*, 2007). Isso é bem verdade, já que as cargas de petróleo estão cada vez mais pesadas, necessitando de operações unitárias capazes de transformar frações com alto nível de aromáticos e poli-aromáticos de cadeia longa em frações mais leves e de valor agregado superior. As reservas mundiais de óleo cru estão tendendo nessa direção de baixa qualidade; deste modo, encontrar meios economicamente viáveis para a transformação de óleos pesados tem se tornado muito importante para assegurar os futuros suprimentos de combustível (MATSUMURA *et al.*, 2005).

Sendo assim, o hidroprocessamento é um grupo de tecnologias em que reações catalíticas acontecem na presença de hidrogênio sob elevada pressão para cumprir alguns ou todos os objetivos seguintes: i) Remoção de heteroátomos (ex. S, N, metais, etc.) das correntes de hidrocarbonetos; ii) Saturação de compostos hidrocarbonetos insaturados (ex. olefinas e aromáticos); iii) Craqueamento de moléculas pesadas de hidrocarbonetos em compostos mais leves para a produção de combustíveis e lubrificantes (SAL *et al.*, 2005).

Nos últimos dez anos, a crescente demanda por destilados médios com rigorosas especificações com relação aos cortes de diesel, de modo a minimizar o impacto ambiental provocado por combustíveis automotivos, tem aumentado a importância de processos de hidrotreatamento e hidrocrackeamento nos modernos esquemas de refinação (BENAZZI *et al.*, 2003).

Contaminantes como enxofre, nitrogênio e metais estão presentes em quantidades significativas em cargas de petróleo. Por serem responsáveis por ações degradativas do meio ambiente, resoluções ambientais estão se atualizando ano após ano, diminuindo os teores desses nos derivados de petróleo. Surge aí, mais uma importante área em que o hidroprocessamento tem papel preponderante. Assim, tem-se o hidrotreatamento, responsável pela remoção dos contaminantes, e o hidrocrackeamento que converte destilados pesados em médios e leves. O primeiro processo, por sua vez, ainda se subdivide em subprocessos mais específicos, tais como, hidrodessulfurização – HDS, hidrodessulfurização – HDS, hidrodessulfurização – HDS, hidrodessulfurização – HDS, hidrodessulfurização – HDS, etc. Uma das características mais importante do

hidrocraqueamento é a sua flexibilidade em converter uma ampla faixa de cargas em uma variedade de produtos (CAMBLOR *et al.*, 1998).

O desenvolvimento tecnológico é guiado mais por questões econômicas e regulações governamentais do que por inovação. Não existe melhor exemplo como é o caso dos catalisadores para refino e desenvolvimento de processos. Durante a década passada, os principais objetivos tecnológicos foram: 1) aumentar eficiência de processos, 2) melhorar seletividade a produtos, 3) segmentação de produtos através do aumento em qualidade, 4) especificações mais severas para os produtos combustíveis, 5) aumentar aromáticos e olefinas como estratégia para negócios petroquímicos e etc. A pesquisa em refino e a comunidade científica têm respondido para essas mudanças através da introdução de novos processos catalíticos e encontrando meios de adaptar muitos dos processos já existentes para produzir combustíveis, lubrificantes, produtos petroquímicos e produtos especiais que satisfaçam as necessidades de uma sociedade ecologicamente consciente. Muitas dessas inovações tecnológicas têm surgido como resultados das novas aplicações das zeólitas na catálise (DEGNAN Jr., 2000).

Catalisadores ácidos industriais convencionais, tais como ácido sulfúrico, AlCl_3 , e BF_3 , possuem inevitáveis inconvenientes devido a sua alta corrosividade e alta susceptibilidade com água. Desta forma, a busca por catalisadores heterogêneos que não agridam ao meio ambiente tem se intensificado em pesquisa mundial de novos materiais como substituto a ácidos líquidos e sólidos a base de halogêneos (SONH; SHIN, 2008). Catalisadores ácidos líquidos são muito eficientes e seletivos em temperatura ambiente, mas não são adequados para processos industriais devido a problemas de separação e regulações ambientais (OLAH, 1985 *apud* SOHN; SHIN, 2008).

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 do mesmo. A principal função do suporte é manter uma alta área superficial para o componente ativo e gerar acidez. A função hydrogenante 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; ZAKARIA; HAMEED, 2007).

Enquanto catalisadores, as zeólitas combinam as vantagens de alta densidade de centros ativos com alta estabilidade térmica. Praticamente todas as reações que são catalisadas por ácidos em solução ou por trocadores ácidos são também catalisadas por zeólitas ácidas

(HAGEN, 2006). Segundo Maxwell citado por Sato (2001), em hidrocraqueamento, catalisadores zeolíticos do tipo Y têm muitas vantagens quando comparados com os catalisadores amorfos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, destacando a alta atividade, baixa formação de coque, alta resistência contra compostos nitrogenados e alta regenerabilidade.

Neste trabalho, utilizou-se o hidrocraqueamento catalítico - HCC em que se empregou o isopropilbenzeno (cumeno) como composto modelo na avaliação catalítica. Assim, avaliaram-se catalisadores suportados em zeólita Y, para tanto partiu-se de uma zeólita comercial (NaY) em sua forma sódica, a qual passou por etapas de preparação até deixá-la com característica ácida, além disso, foi impregnada com precursores metálicos de níquel e molibdênio. Tudo isso foi necessário a fim de se adquirir um catalisador bifuncional.

2.OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo preparar catalisadores NiMo/Ye avaliá-los na reação de hidrocraqueamento.

2.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar catalisadores NiMo suportados em zeólita Y;
- Realizar ensaios catalíticos na reação de hidrocraqueamento do composto modelo cumeno.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão é resultado de um esforço realizado de modo a tornar o assunto sobre hidrocraqueamento catalítico-HCC, preparação de catalisadores para HCC e algumas caracterizações o mais atual possível. Sendo assim, foi feito um resgate do que há de mais recente sobre o assunto. Para tanto, referenciam-se neste trabalho autores de artigos, livros, dissertações e teses com o objetivo de enriquecer e justificar por meio de resultados científicos os que aqui se apresentam.

3.1 Hidrocraqueamento catalítico (HCC)

Hidrocraqueamento é um processo catalítico de refino capaz de melhorar cargas de petróleo por meio da adição de hidrogênio, remoção de impurezas e craqueamento para faixas de ebulição desejadas (GRUIA, 2006). Trata-se de um processo extremamente versátil que pode ser utilizado em diferentes modos, e uma de suas vantagens é a sua 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).

Os hidrocarbonetos “leves” são aqueles com peso molecular, pontos de ebulição e densidade baixos, e com razão hidrogênio-carbono (H/C) alto. Metano, o hidrocarboneto mais leve, tem uma H/C de 4,0. Benzopireno tem uma H/C de 0,6. A razão H/C de óleos crus comumente usados encontram-se na faixa de 1,5 a 2,0, e a H/C para asfaltenos é 1,15 (ROBINSON, 2006).

A maioria dos processos de conversão – craqueamento catalítico fluido-FCC, craqueamento térmico e desfaltação – aumentam a razão H/C através da eliminação de carbono. Poucos processos – hidrotratamento e hidrocraqueamento – aumentam a razão H/C pela adição de hidrogênio. Nesse sentido, a “eliminação de carbono” não significa que quantidades de carbono são removidas de cada molécula, mas sim, que moléculas pesadas são

craqueadas em uma molécula menor com alta razão H/C e em outra com baixa razão H/C (ROBINSON, 2006).

O Hidrocraqueamento é o processo de uso mais recente do que craqueamento térmico, visco-redução e coqueamento. Na verdade, o uso de hidrogênio em processos térmicos foi talvez o mais significativo avanço na tecnologia de refino durante o século vinte (BRIDGE *et al.*, 1981; SCHERZER; GRUIA, 1996; DOLBEAR, 1998 *apud* SPEIGHT; ÖZÜM, 2002).

Os produtos obtidos a partir do processo de hidrocraqueamento abrangem hidrocarbonetos olefínicos na faixa de gases leves a gasolinas, até resíduos. Dependendo das condições de operação, o processo poderia ser adaptado para maximizar a produção de gasolina, combustível de aviação ou diesel (MATAR, 2000).

Inicialmente, as unidades de hidrocraqueamento construídas nos Estados Unidos da América-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 hidrocraqueamento em todo o mundo, metade nos EUA, correspondendo a uma capacidade global de 180 milhões de toneladas por ano (MAXWELL *et al.*, 1997). 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 temperaturas entre 300 e 450°C (MAXWELL *et al.*, 1997 *apud* GUISET; RIBEIRO, 2004).

Embora a primeira instalação comercial de uma unidade empregando o tipo de tecnologia utilizada atualmente foi iniciada na Chevron's Richmond, refinaria da Califórnia em 1960, o hidrocraqueamento é um dos mais antigos processos de conversão de hidrocarbonetos. Sua origem está no estudo feito por Sabatier e Senderens que em 1897 publicaram que hidrocarbonetos insaturados poderiam ser hidrogenados em fase vapor sobre catalisadores a base de níquel (GRUIA, 2006).

A maior parte das unidades de hidrocraqueamento são reatores de leito fixo em que a alimentação e o hidrogênio passam em fluxo descendente sobre um leito de catalisador. Tipicamente operam sob pressões na faixa de 50-200bar e temperaturas na faixa de 300-450°C (RIGUTTO *et al.* *apud* ČEJKA *et al.*, 2007)

Há um número de processos de hidrocraqueamento disponíveis por licença e alguns podem ser visto na Tabela 3.1. Com exceção dos processos H-Oil e LC-Fining, todos os outros em uso atualmente são processos catalíticos de leito fixo com fluxo descendente (GARY; HANDWERK, 2001).

TABELA 3.1
Processos de HCC disponíveis por licença

| Processo | Companhia |
|------------------------|--|
| Isomax | Chevron and UOP, LLC |
| Unicracking | UOP |
| GOFining | Exxon Research and Engineering |
| Ultracracking | BP Amoco |
| Shell | Shell Development Co. |
| BASF-IFP hydrocracking | Badische Anilin und Soda Fabrik, and Institut Français du Pétrole |
| Unibon | UOP, LLC |

Fonte: GARY; HANWERK, 2001

3.2 Esquemas de processos para hidrocraqueamento

Várias licenças têm nomes sutilmente diferentes para suas unidades de hidrocraqueamento, mas em geral, podem ser agrupados em duas grandes categorias: em único estágio e em dois estágios (GRUIA, 2006):

3.2.1 Esquema em único estágio

Na Figura 3.1 verifica-se esse esquema, em que a alimentação se mistura com hidrogênio e se dirige até o reator (R). O efluente vai para um fracionador (F), com o material não convertido. Este tipo de unidade é o mais econômico, pode processar cargas pesadas e de alto ponto de ebulição e produzir materiais não convertidos de alto valor que são processados por unidades de FCC, plantas de etileno e unidades de óleo lubrificante. Em geral, a conversão é de 60-70 vol%, mas pode alcançar até 90 vol%.

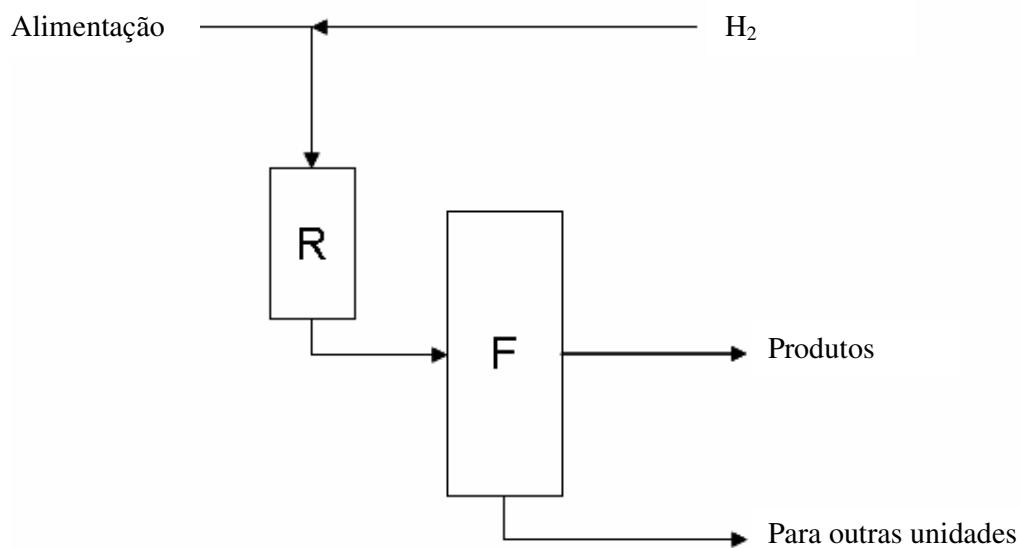


Figura 3.1: Unidade de hidrocrackeamento de único estágio

Fonte: GRUIA, 2006

3.2.2 Esquema em único estágio com reciclo

O esquema da Figura 3.2 é o tipo de configuração mais encontrado, em que a carga não convertida retorna ao reator. Trata-se do mais eficaz, podendo alcançar conversões em torno de 100%. Muito usado para maximizar a produção de diesel

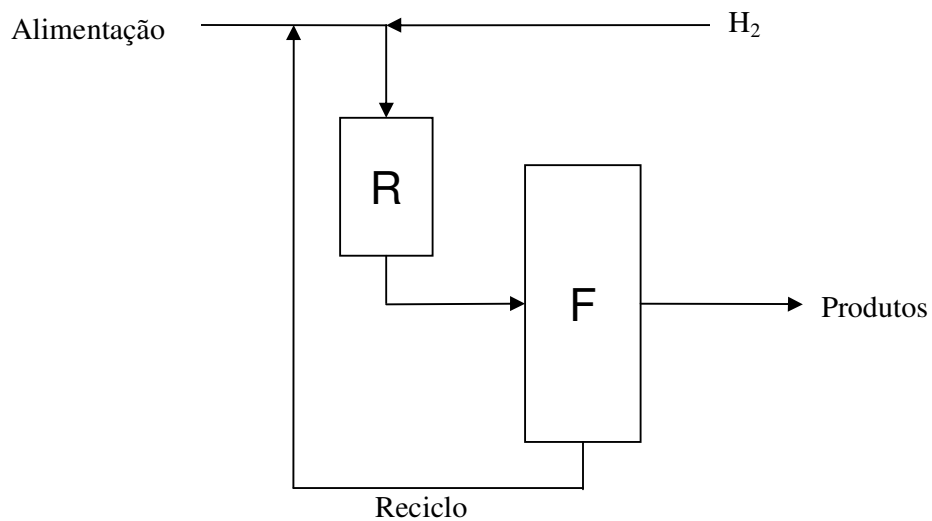


Figura 3.2: Unidade de hidrocrackeamento de único estágio com reciclo

Fonte: GRUIA, 2006

3.2.3 Esquema em dois estágios com reciclo

Foi sob esta forma que as unidades de hidrocraqueamento foram inicialmente desenvolvidas e operam ainda nos EUA. A unidade compreende dois reatores com separação intermediária dos produtos. Este tipo de esquema pode ser visualizado na Figura 3.3 em que no primeiro reator (R_1), o catalisador de hidrotratamento (exemplo $NiMoS/Al_2O_3$ ou $NiWS/Al_2O_3$) permite transformar os compostos sulfurados, azotados e oxigenados em hidrocarbonetos, H_2S , NH_3 e H_2O , e ainda hidrogenar os aromáticos. Uma parte da carga (10% a 50%) é hidrocraqueada. O produto é fracionado na unidade (S_2), enquanto que H_2 , H_2S , NH_3 , C_1 e C_2 são enviados para uma unidade de lavagem de gás (S_1). A fração que corresponde à carga hidrotratada, mas não convertida é enviada para o segundo reator (R_2), onde se efetua o hidrocraqueamento. Na medida em que este reator opera em presença de traços de NH_3 e H_2S , 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). Neste segundo reator, a conversão é de 50 a 90%. A fração não convertida é separada e reciclada a fim de obter uma conversão total (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

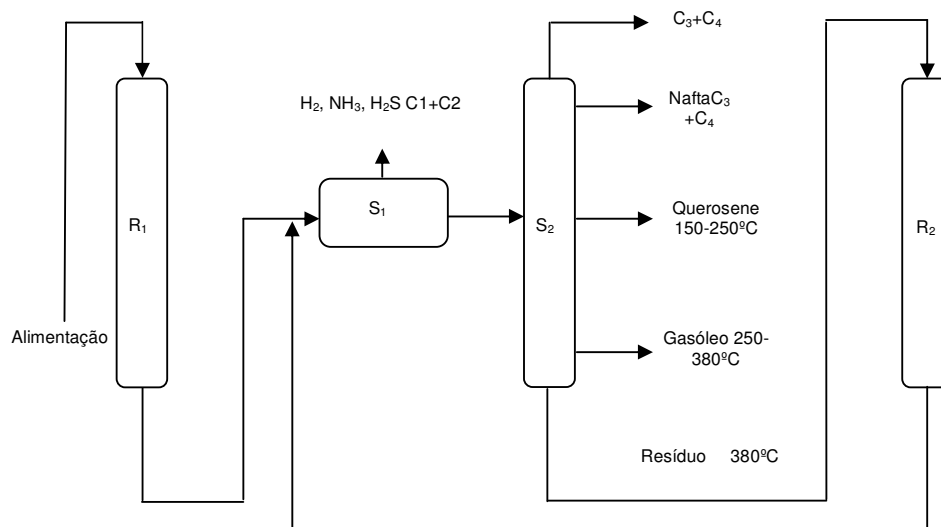


Figura 3.3: Unidade de hidrocraqueamento em dois estágios com reciclo e remoção intermediária de contaminantes

Fonte: GUISNET; RIBEIRO, 2004

Nessas unidades, o hidrotratamento e também algum craqueamento se dá no primeiro estágio. O efluente do primeiro estágio é separado e fracionado, o produto de base é

encaminhado para o segundo estágio, cujo óleo não convertido também é fracionado. O catalisador no primeiro estágio é o mesmo utilizado para o da configuração de único estágio. Para o segundo estágio, o catalisador utilizado encontra-se sob ausência de amônia, e dependendo do esquema particular, na ausência ou presença de sulfeto de hidrogênio. A quase ausência de NH_3 e H_2S permite o uso de catalisadores a base de metais nobres e também de sulfetos metálicos. Um esquema simplificado pode ser visualizado na Figura 3.4:

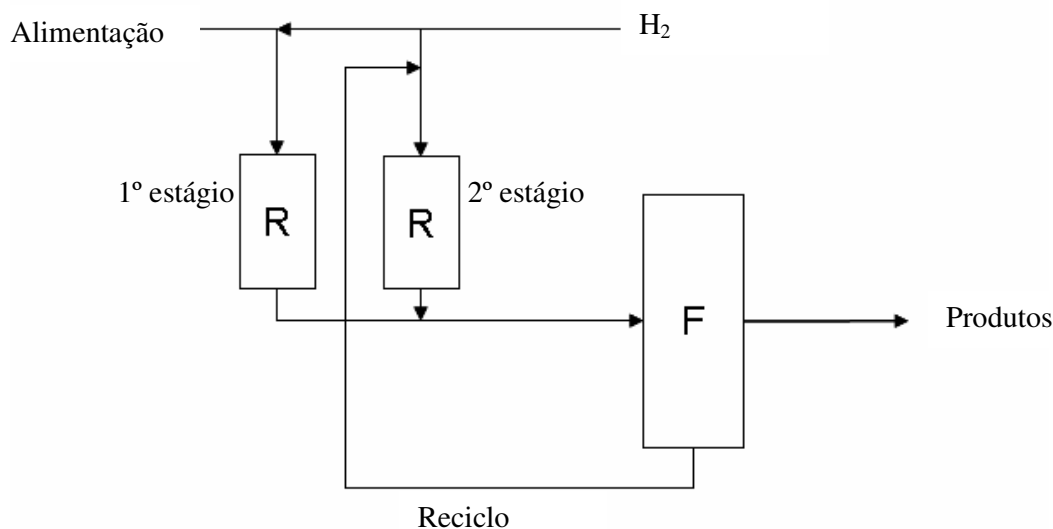


Figura 3.4: Unidade de hidrocrackeamento em dois estágios

Fonte: GRUIA, 2006

3.2.4 Esquema em dois estágios com hidrotratamento separado

Trata-se de uma configuração em que cada estágio (da esquerda e da direita) tem seu loop próprio de circulação de hidrogênio, o que permite operação em praticamente ausência de NH_3 e H_2S no segundo estágio. Isso pode ser verificado na Figura 3.5:

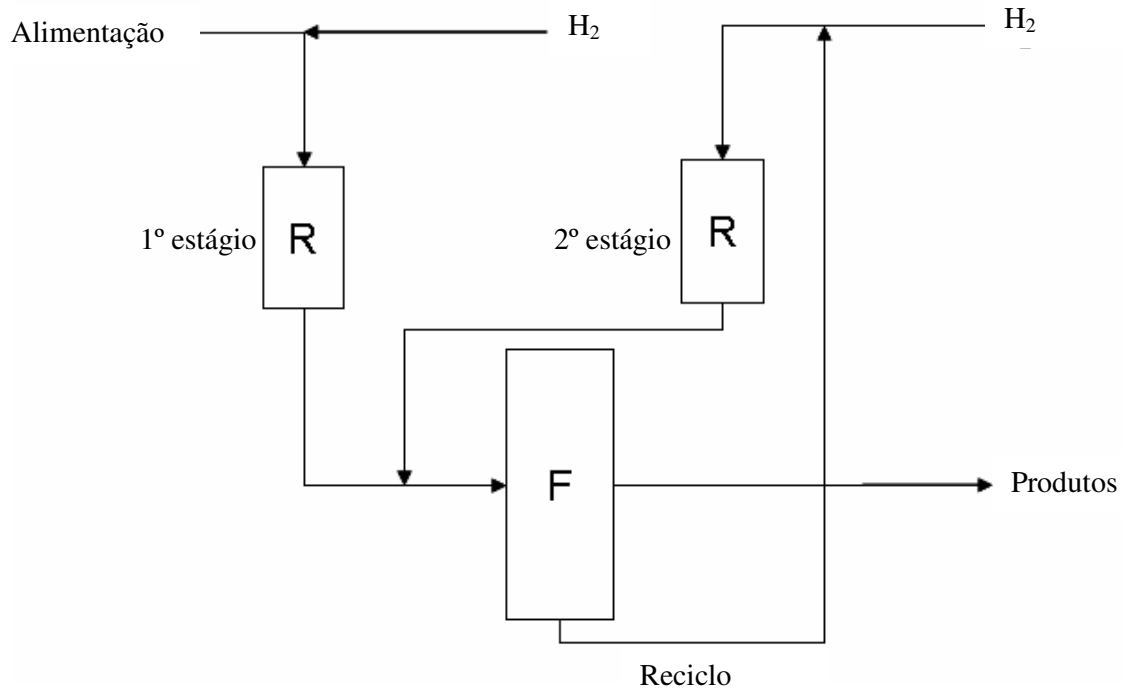


Figura 3.5: Unidade de hidrocrackeamento em dois estágios com hidrotreatamento separado
Fonte: GRUIA, 2006

As condições de operação do hidrocrackeamento pode se situar em diversas faixas de temperatura e pressão, o que vai depender da alimentação entregue ao reator, da fração pretendida como produto e da conversão desejada. Na Tabela 3.2 são apresentadas as diferenças operacionais entre os processos de hidrotreatamento - HDT, hidrocrackeamento - HCC e hidrocrackeamento brando:

TABELA 3.2

Comparação entre hidrotratamento, hidrocrackeamento e hidrocrackeamento brando

| Processo, alimentação | Pressão (H ₂) | | Conversão (%) |
|---------------------------------|---------------------------|---------------|---------------|
| | psig | kPa | |
| <i>Hidrotratamento</i> | | | |
| Nafta | 250-300 | 1825-2170 | 0-5 |
| LCO(Querosene) | 250-600 | 1825-4238 | 0-5 |
| HGO(Diesel), LCO | 600-800 | 4238-5617 | 5-15 |
| VGO,VBGO,CGO,HCO | 800-2000 | 5617-13.890 | 5-15 |
| Óleo residual | 2000-3000 | 13.890-20.786 | 5-15 |
| <i>Hidrocrackeamento brando</i> | | | |
| VGO, VBGO,CGO,LCO,HCO | 800-1500 | 5617-10.443 | 20-40 |
| <i>Hidrocrackeamento</i> | | | |
| VGO,VBGO,CGO,LCO,HCO | 1500-2000 | 10.443-13.890 | 60-99 |
| Óleo residual | 200-3000 | 13.890-20.786 | 15-25 |

Fonte: ROBINSON, 2006

As principais reações que envolvem o hidrocrackeamento e hidrotratamento resumem-se na Tabela 3.3:

TABELA 3.3

Reações presentes no hidrotratamento e hidrocrackeamento

| Hidrotratamento (Quebra das ligações C-C é mínima) | Hidrocrackeamento (Quebra das ligações C-C é significativa) |
|---|--|
| Hidrodessulfurização (HDS) | Desalquilação de anéis aromáticos |
| Hidrodesnitrogenação (HDN) | Abertura de anéis naftênicos |
| Hidrodesmetalização (HDM) | Hidrocrackeamento de parafinas |
| Saturação de aromáticos | |
| Saturação de olefinas | |
| Isomerização | |

Fonte: ROBINSON, 2006

A principal diferença entre hidrotratamento, hidrocraqueamento e hidrocraqueamento brando é a extensão em que se dá a conversão. Em uma unidade de hidrocraqueamento projetada para altas conversões de gásóleo de vácuo, a planta é mais complexa. Inclui um reator adicional, separador a quente sob alta pressão e uma seção de fracionamento multi-coluna (ROBINSON, 2006).

Principais objetivos do processo de hidrocraqueamento (ROBINSON, 2006):

- Produção máxima de nafta;
- Produção máxima de destilados leves;
- Flexibilidade em permutar produção de nafta e destilados leves;
- Produção de lubrificantes ultra-limpos;
- Produção de alimentações a base de olefinas.

Alimentações para as unidades de hidrocraqueamento (ROBINSON, 2006):

- Gásóleo atmosférico ou de vácuo provenientes de unidades de destilação;
- Gásóleos (leves e pesados) provenientes de unidades de coqueamento retardado ou de unidades de viscorredução;
- Óleos (leves e pesados) de unidade de FCC.

Para uma determinada quantidade de alimentação, unidades de hidrocraqueamento utilizam mais catalisadores e operam sob pressões mais altas quando comparadas com unidades de hidrotratamento, além de utilizarem diferentes catalisadores. Uma vez que produzem grandes quantidades de produtos leves, seções de fracionamento das unidades hidrocraqueamento são mais complexas. Em algumas unidades, óleo não convertido é reciclado para a entrada da unidade ou para um reator de craqueamento separado (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

3.3 Catalisadores para hidrocraqueamento

A maioria dos catalisadores possui três componentes facilmente distinguíveis: componente ativo, promotor e suporte. A função mais importante do suporte é manter uma alta área superficial para os componentes ativos e acidez (RICHARDSON, 1989 *apud* ALSOBAAI *et al.*, 2007).

Um suporte é escolhido pela sua aplicabilidade que inclui ser inerte a reações laterais indesejadas, propriedades mecânicas adequadas, estabilidade sob condições reacionais, uma área superficial e distribuição de tamanho de poros apropriadas para reações desejadas, e seu custo (SATTFIELD, 1993 *apud* ALSOBAAI *et al.*, 2007).

Catalisadores comerciais abrangem metais ativos sobre sólidos e suportes altamente ácidos. Os metais ativos são Pd, NiMo ou NiW, e todos que catalisam reações de hidrogenação e desidrogenação. Os suportes mais comuns são zeólitas cristalinas sintéticas e sílica-alumina amorfa. Na maioria das unidades de hidrocraqueamento, os primeiros leitos contêm catalisadores para HDN, que também são ativos para HDS, saturação de olefinas, e saturação de aromáticos (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

Catalisadores para hidrocraqueamento são catalisadores com dupla função. Para as reações de craqueamento ocorrerem, tanto sítios ácidos quanto metálicos devem estar presentes na superfície catalítica. (GRUIA, 2006).

Os suportes ácidos consistem em óxidos amorfos (sílica-alumina), zeólitas (zeólita Y) cristalinas ou uma mistura desses. Craqueamento e isomerização ocorrem sobre o suporte ácido. Os metais são responsáveis pela função hydrogenante e podem ser metais nobres (paládio, platina), ou sulfetos metálicos do grupo VIA (molibdênio, tungstênio) e do grupo VIIIA (cobalto, níquel). Esses metais hidrogenizam a carga, tornando-a mais reativa para o craqueamento, assim como também diminuindo a coqueificação (GRUIA, 2006).

A Tabela 3.4 resume os principais suportes utilizados nos processos de hidrocessamento, assim como também a acidez apresentada por cada um deles. Já na Tabela 3.5 verificam-se os principais metais com sua intensidade hydrogenante:

TABELA 3.4
Suportes usados em tecnologias de hidrocessamento

| Suporte | Uso Predominante | Acidez |
|-------------------------------|-------------------------|---------------|
| γ -Alumina | Hidrotratamento | Baixa |
| Aluminossilicatos amorfos | Hidrocraqueamento | Alta |
| Zeólitas (X, Y, ou mordenita) | Hidrocraqueamento | Muito alta |

Fonte: ROBINSON; DOLBEAR, 2006

TABELA 3.5
Metais usados em tecnologias de hidrocessamento

| Metais | Uso predominante | Método de ativação | Atividade hidrogenante |
|---------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| CoMo | HDS | Sulfetação | Moderado |
| NiMo | HDN, Hidrocraqueamento | Sulfetação | Alto |
| NiW | HDN, Hidrocraqueamento | Sulfetação | Muito alto |
| Pd, Pt* | Hidrocraqueamento | Redução por H ₂ | Altíssimo |

Fonte: ROBINSON; DOLBEAR, 2006

* São envenenados por enxofre e apenas podem ser utilizados em baixos teores de H₂S

Para um catalisador de hidrocraqueamento eficaz, é importante que haja uma rápida transferência molecular entre os sítios ácidos e os sítios metálicos para se evitar reações secundárias indesejadas. Isso pode ser conseguido tendo os sítios metálicos próximos aos sítios ácidos (GRUIA, 2006).

Em unidades de hidrocessamento em leito fixo, os catalisadores devem ser capazes de direcionar para reações desejadas, assim como também possuem alta área superficial e grande força física, o suficiente para resistir às forças impostas pela alta pressão dos fluidos e do próprio peso do catalisador. Um único leito pode conter várias centenas de toneladas de catalisador (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

Até hoje, praticamente todos os catalisadores comerciais de hidrocraqueamento são baseados em zeólita Y (USY ou VUSY), pelo fato de que possuem um sistema de poros

acessível, embora muitos outros tenham sido testados, por exemplo, L, mordenita, no final dos anos 60 e mais tarde, a X, beta e ZSM-5. Até mesmo a zeólita Y tem problemas de acesso por moléculas de altos pontos de ebulição e por esta razão que se acrescenta Sílica alumina amorfa - ASA, é bem menos ácido mas não impõe nenhuma limitação difusional, assim converte as espécies que as zeólitas não conseguem (ČEJKA *et al.*, 2007).

Durante a operação, o catalisador gradualmente perde sua atividade. Para manter a conversão da carga em produtos constante, a temperatura do leito é gradualmente aumentada. Esse aumento em muitos casos é muito pequeno, menos de 1°C/mês. Quando a média de temperatura do leito alcança um valor próximo do máximo projetado, o catalisador deve ser repostado ou regenerado. Uma vez que o aumento de temperatura exigido por unidade de tempo é relativamente pequeno, o reator pode operar com o mesmo catalisador por vários anos (GRUIA, 2006).

A escolha de um catalisador de hidrocrackeamento depende da configuração do processo, que determina o teor em compostos azotados e sulfurados à entrada do segundo reator, bem como do produto desejado (gasolina ou destilados médios) (GUINET; RIBEIRO, 2004).

A escolha da faujasita (HFAU) e da função hidrogenante é evidentemente muito importante. Assim, a atividade hidrogenante aumenta na seguinte ordem: NiMoS<NiWS<Pd. A acidez da zeólita é ajustada por desaluminação. Este tratamento origina uma porosidade secundária (mesoporos) que favorece a difusão das moléculas de reagente, intermediário e produtos, limitando o craqueamento secundário (GUINET, 2004).

Uma questão chave na concepção dos catalisadores de hidrocrackeamento prende-se com a proximidade entre centros hidrogenantes e ácidos. Este fator desempenha aparentemente um papel importante na desativação por deposição de coque, cuja quantidade formada diminui com a proximidade dos centros (LEMBERTON, TOUZEYIDIO; GUINET, 1989 *apud* GUINET; RIBEIRO, 2004).

3.3.1 Peneiras moleculares como suporte para catalisadores

O termo peneira molecular foi empregado pela primeira vez por McBain em 1932 para definir materiais sólidos microporosos com a propriedade de adsorver moléculas

seletivamente. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos coordenados tetraedricamente (URBINA, 1997).

As peneiras moleculares são materiais que contêm pequenas aberturas de dimensões moleculares em sua estrutura. O nome peneira molecular foi sugerido devido esses materiais adsorverem moléculas que são menores do que a abertura de seus poros, podendo ser utilizadas para separar moléculas de diferentes tamanhos (SHRIVER, 1994). Constituem uma família de materiais porosos que possuem estrutura rígida, formada por canais e cavidades de dimensões bem definidas. Devido às suas características estruturais, tais materiais têm como propriedades troca iônica, capacidade de adsorção reversível e difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino (GIANETTO, 1990).

A capacidade de selecionar componentes está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada, que confere uniformidade às dimensões de seus microporos. Por essa razão, são capazes de selecionar (peneirar) as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino (SILVA, 2000).

As peneiras moleculares podem ser obtidas em diversas composições, e geralmente, são formadas pela união dos átomos constituintes da estrutura ao redor de um agente direcionador, que pode ser um sal de amônio quaternário, um cátion hidratado, uma molécula orgânica ou um arranjo de moléculas orgânicas (MOYA, 2003).

De acordo com sua composição, a família das peneiras moleculares pode ser classificada como indica a Figura 3.6:

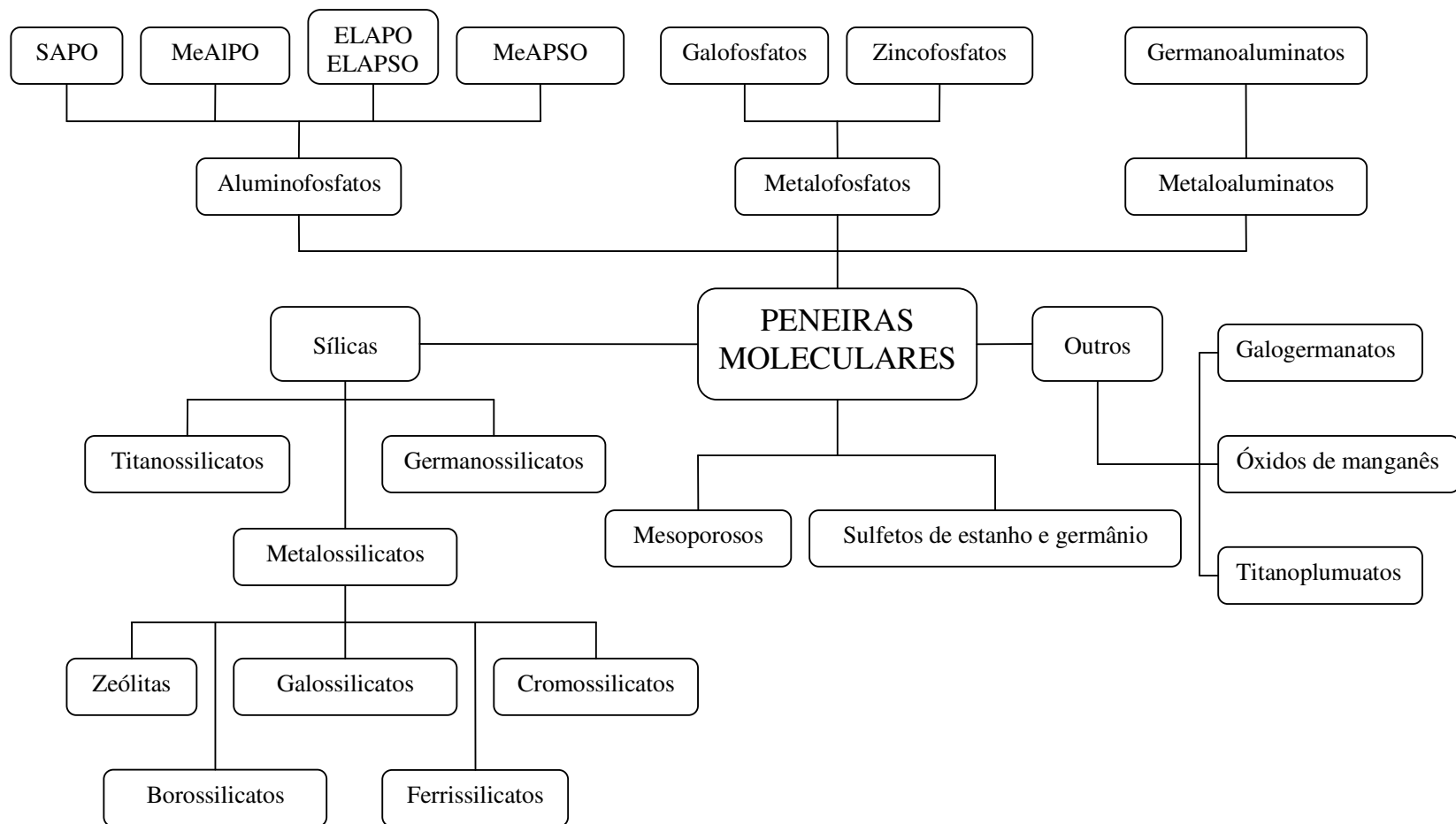
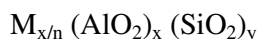


Figura 3.6 Família das peneiras moleculares

Fonte: PASTORE, 1996 *apud* OLIVEIRA, 1998

3.3.2 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de fórmula $M_{x/n}(Al_x+Si_{1-x})O_2 \cdot YH_2O$ ($M=H^+$, NH_4^+ , Na^+ , Fe^{2+} , La^{3+} ...). São entre todos os mais comuns minerais na natureza, e têm sido extensivamente usado em catálise heterogênea desde 1970. Apresentam muitos orifícios (poros), canais e cavidades. Uma vez que óxidos e zeólitas são muito usados em catálise heterogênea, é essencial considerar suas propriedades ácido-base assim definidas por suas propriedades ácido e base de Lewis e ácido e base de Brønsted. Na verdade, estes óxidos não apenas desempenham papel de suporte, mas também parte ativa em processos de ativação (ASTRUC, 2007). Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (as malhas elementares ou celas unitárias). A fórmula estrutural das zeólitas, isto é, a composição das malhas elementares é (GUISNET; RIBEIRO, 2004):



em que n é a valência do cátion M , $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar e y/x a razão atômica Si/Al , que pode variar desde o valor mínimo de 1 (regra de Loewenstein) até infinito.

A separação por adsorção, bem como a catálise requerem a difusão das moléculas nos microporos das zeólitas. Assim sendo, só se trabalha geralmente com zeólitas cujas aberturas de poro tenham pelo menos 8 átomos T (em que T é Al ou Si) e O. A maior parte das zeólitas pode ser classificada em três categorias, definidas pelo número de átomos T (8, 10 ou 12 átomos) presentes nas aberturas dos poros mais largos (GUISNET; RIBEIRO, 2004):

- Zeólitas de poros pequenos – aberturas com 8 átomos T e diâmetros livres de 0,3 a 0,45nm;
- Zeólitas de poros intermediários – aberturas com 10 átomos T e diâmetros livres de 0,45 a 0,6nm;
- Zeólitas de poros grandes – aberturas com 12 átomos T e diâmetros livres de 0,6 a 0,8nm.

Uma vez que os poros preferencialmente adsorvem moléculas que se ajustam dentro dos poros e excluem moléculas que são muito grandes, eles agem como peneiras em nível molecular. Assim, zeólitas são um subconjunto das peneiras moleculares. Em alguns lugares na rede o Al^{+3} substitui o Si^{+4} adquirindo um balanço de carga negativo. A neutralidade é preservada através de cátions que se situam dentro das cavidades, sendo por outro lado passíveis de troca catiônica. Estas propriedades têm contribuído significativamente para o sucesso comercial das zeólitas (MOSCOU *et al.*, 1991 *apud* ČEJKA *et al.*, 2007).

Sua alta força ácida que é consequência da presença de átomos de alumínio na rede combinada com sua grande área superficial e pequena distribuição de tamanho de poros, fazem delas valiosas em catálise de seletividade de forma e em tecnologias de separação (DEROUANE, 2006).

3.3.3 Zeólita Y

Na Figura 3.7 é apresentada a estrutura porosa da zeólita faujasita (FAU) que compreende supercavidades (cavidades α) de 13Å de diâmetro. Ao contrário das cavidades sodalita (cavidades β) e dos prismas hexagonais de abertura estreita, essas supercavidades são acessíveis a numerosas moléculas orgânicas. A superfície externa dos cristalitos da zeólita é desprezível em relação à superfície de poros (< 2%), o que faz com que a grande maioria das reações se efetue sobre os sítios ácidos das supercavidades, que podem ser consideradas como verdadeiros nanoreatores. Note-se, no entanto, que os sítios externos podem como os da matriz, desempenhar um papel importante na conversão das moléculas mais pesadas da carga, visto que estas não podem aceder aos centros internos (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

As cavidades sodalitas são unidas umas as outras via duplo anéis de seis tetraedros. Isso cria o que se chama de supercavidade com quatro aberturas de poro de 12 anéis, tetraedricamente orientado, e um sistema de canal tridimensional (McCUSKER; BAERLOCHER *apud* ČEJKA *et al.*, 2007).

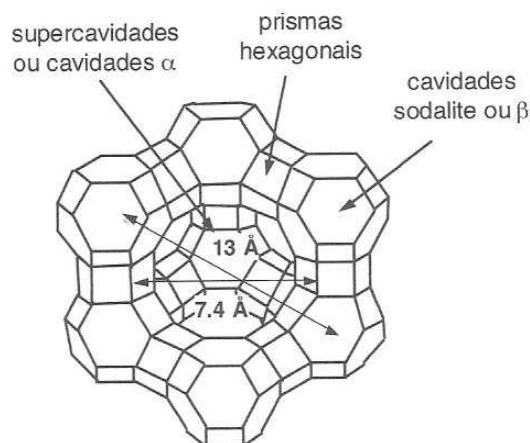


Figura 3.7: Estrutura porosa da zeólita faujasita (Y)

Fonte: GUISET; RIBEIRO, 2004

A zeólita Y usada no hidrocrackeamento é sintética. Tem estrutura praticamente idêntica à zeólita encontrada naturalmente, a faujasita. A zeólita Y tem uma abertura livre relativamente grande a qual controla o acesso de reagentes aos sítios ácidos, assim como também possui uma estrutura de poro tridimensional, o que permite difusão de reagentes para dentro e de produtos para fora com pequena interferência. Ambos os sítios, Brönsted e Lewis, são possíveis em zeólitas. O número de sítios ácidos e a força desses sítios podem variar. Esses sítios são altamente uniformes, mas cada zeólita pode ter mais de um tipo de sítio. Os seguintes fatores influenciam o número e a força de sítios ácidos em zeólitas: os tipos de cátions trocáveis, o tratamento térmico que a amostra recebeu e a razão Si/Al (GRUIA, 2006).

3.4 Catálise bifuncional

Em diversos processos industriais são utilizados catalisadores que apresentam simultaneamente uma função hidrogenante e uma função ácida, nomeadamente em isomerização de alcanos leves, hidrocrackeamento, dewaxing, aromatização de alcanos leves, isomerização da fração C₈ aromática, etc. (GUISET; RIBEIRO, 2004). Neste tópico será dada ênfase aos catalisadores para hidrocrackeamento, objeto principal deste trabalho.

3.4.1 Função ácida do catalisador

Zeólitas, particularmente zeólita Y, são usados comumente como catalisadores de alta atividade. Outros suportes ácidos tais como, argilas tratadas, argilas pilarizadas, fosfatos ácidos metálicos e outros sólidos ácidos têm sido testados, no entanto, atualmente catalisadores de hidrocrackeamento não contêm nenhum desses materiais (GRUIA, 2006).

Um sítio ácido de Brönsted sob um catalisador é um sítio em que a característica ácida se constitui por um hidrogênio ionizável. Um sítio ácido de Lewis sob um catalisador é um sítio em que a característica ácida é dada por um íon positivo, por exemplo, o Al^{+3} em vez de um hidrogênio ionizável. Embora mecanismos de hidrocrackeamento plausíveis possam ser descritos por ambos os sítios de Brönsted ou Lewis, acredita-se que a acidez de Brönsted é mais desejável já que a acidez de Lewis favorece a formação de coque (GRUIA, 2006). Na Figura 3.8 é apresentada a alternância entre sítios de Brönsted e sítios de Lewis na sílica-alumina quando submetido a tratamento térmico:

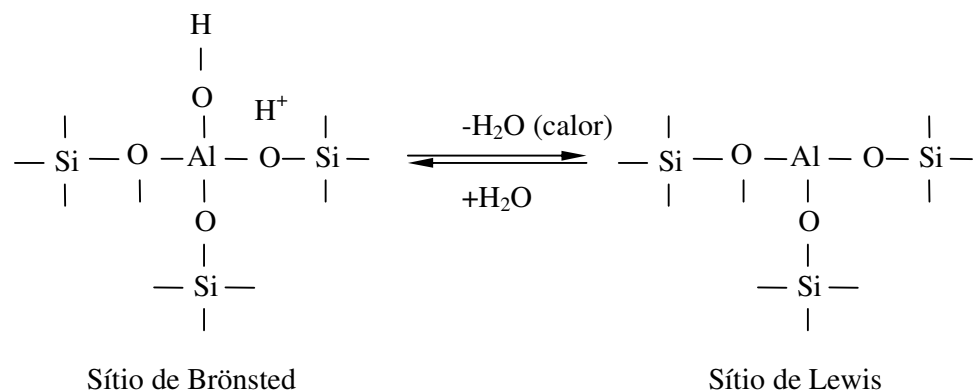


Figura 3.8 Sítios ácidos em sílica-alumina

Fonte: HAGEN, 2006

Zeólitas na forma protônica são sólidos ácidos cuja força pode ser variada numa ampla faixa por meio de modificações (troca iônica, desaluminação parcial, e substituição isomórfica de átomos Al e Si da rede). O melhor método é a troca de metais alcalinos por íons NH_4^+ , seguida por aquecimento (500-600°C) conforme se verifica na Figura 3.9 (HAGEN, 2006):

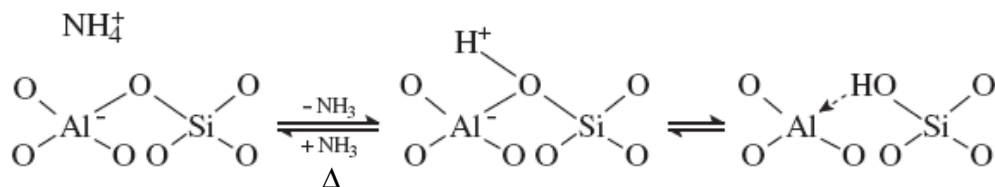
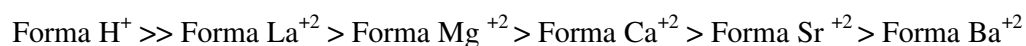


Figura 3.9: Desamonização para formação de sítios ácidos

Fonte: HAGEN, 2006

Investigações de infravermelho têm mostrado que os prótons são principalmente ligações na forma de grupos silanóis, mas que têm caráter fortemente ácido devido à influência polarizante forte do alumínio insaturado. Sítios ácidos de Brønsted são geralmente os sítios cataliticamente ativos de H-zeólitas (HAGEN, 2006).

A seguinte ordem de acidez de Brønsted é dada para zeólitas trocadas:



A influência dos íons trocados é considerável, como mostrado no exemplo de desalquilação do cumeno sobre a faujasita, visto na Tabela 3.6. Razões para as grandes diferenças na reatividade são as diferentes cargas sobre os íons, os raios iônicos decrescentes de Na^+ para H^+ e a força polarizante dos íons (RICHARDSON, 1989 *apud* HAGEN, 2006).

TABELA 3.6

Efeito do íon metálico na desalquilação do cumeno

| Cátion | Atividade relativa |
|------------------|--------------------|
| Na^+ | 1,0 |
| Ba^{+2} | 2,5 |
| Sr^{+2} | 20 |
| Ca^{+2} | 50 |
| Mg^{+2} | $1,0 \times 10^2$ |
| Ni^{+2} | $1,1 \times 10^3$ |
| La^{+3} | $9,0 \times 10^3$ |
| H^+ | $8,5 \times 10^3$ |

Fonte: RICHARDSON, 1989 *apud* HAGEN, 2006

Quando uma zeólita protônica é aquecida a altas temperaturas, água é removida formando íons Al^{+3} insaturados. Esses são os ácidos de Lewis de acordo com a Figura 3.10 (HAGEN, 2006):

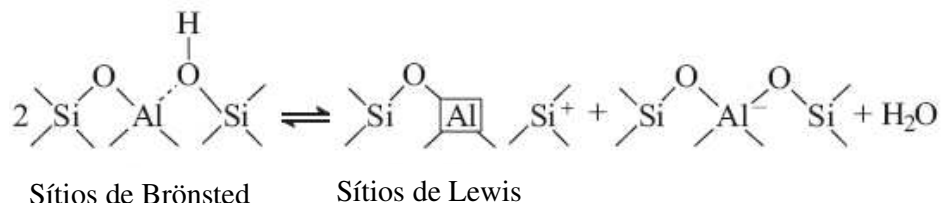


Figura 3.10: Formação de sítios de Lewis

Fonte: HAGEN, 2006

Bases como piridina são mais fortemente desorvidas de tais sítios ácidos de Lewis do que de sítios ácidos de Brönsted, como é mostrado por espectroscopia de infravermelho-IV e dessorção à temperatura programada. Na Figura 3.11 se verifica a transformação de sítios ácidos de Brönsted em Lewis pela calcinação de uma zeólita HY, monitorada por espectroscopia de IR (HAGEN, 2006).

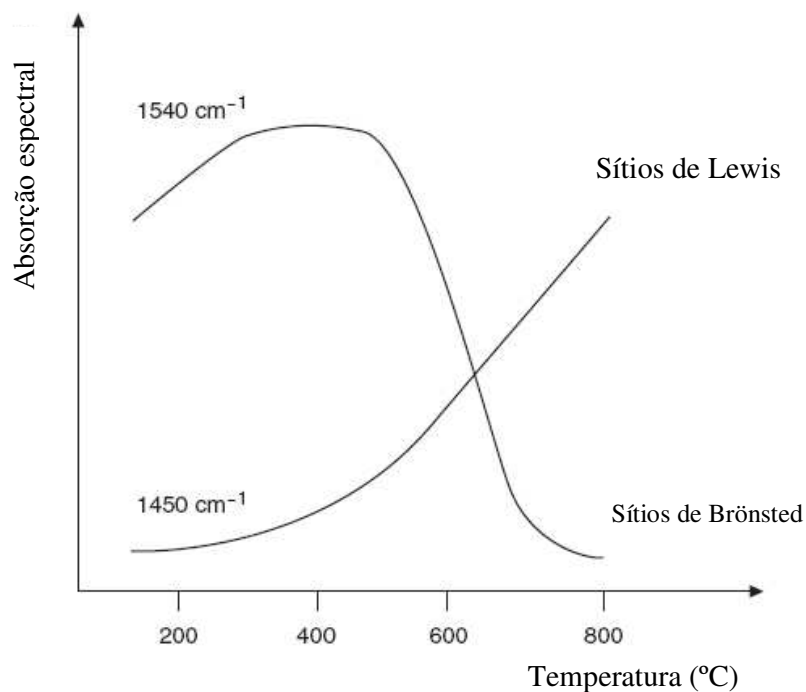


Figura 3.11: Calcinação de zeólita HY: Equilíbrio entre sítios ácidos de Brönsted e Lewis

Fonte: SÜSS-FINK, 1988 *apud* HAGEN, 2006

3.4.2 Função metálica do catalisador

Metal, óxido metálico, sulfeto metálico, ou uma combinação desses compostos podem gerar a função metálica do catalisador. Responsável por ativar o hidrogênio e catalisar reações de hidrogenação e desidrogenação. A combinação mais comumente usada é feita a partir de sulfetos metálicos de elementos do grupo VIA (Mo, W), juntamente com o grupo VIIIA (Co, Ni). A principal vantagem dessa combinação de sulfetos metálicos está relacionada a tolerância ao enxofre. No entanto, tem apenas atividade moderada quando comparada com Pd e Pt (GRUIA, 2006).

Embora sulfetos metálicos do grupo VIIIA tenham alguma atividade hidrogenante, estes sulfetos sozinhos são muito menos ativos do que o grupo VIA, e são considerados promotores. O promotor metálico do grupo VIIIA interage sinergicamente com o sulfeto metálico do grupo VIA para aumentar substancialmente a atividade. Assim, uma etapa de sulfetação é necessária (GRUIA, 2006).

3.5 Principais propriedades em catalisadores para HCC

Os catalisadores adequados para um processo industrial dependem principalmente das seguintes propriedades (HAGEN; MROß *apud* HAGEN, 2006):

3.5.1 Atividade

Atividade é uma medida da rapidez de uma reação, ou seja, a velocidade em que uma ou mais reações se processam na presença do catalisador. Pode ser definida em termos cinéticos ou a partir de um ponto de vista mais prático. Em um tratamento cinético formal, é apropriado medir taxas de reações na temperatura e faixas de concentração que estarão presentes no reator. A taxa de reação r é calculada como sendo a razão entre a quantidade convertida da substância com o tempo e volume ou massa de catalisador:

$$r = \frac{\text{Quantidade convertida da substância de um reagente}}{\text{volume ou massa de catalisador} \times \text{tempo}} \quad (1)$$

3.5.2 *Rendimento (Rend.)*

Rendimento e seletividade são usados para descrever o grau em que uma determinada reação prevalece sobre as outras. Sobre rendimento entende-se como sendo a razão do número de moles formados do produto desejado e o número de moles que teriam se formado se não houvesse reações paralelas e se o reagente limitante reagisse completamente (equação 2). Às vezes também é definido como os moles do produto desejado divididos pelos moles de reagente fornecidos ao reator ou pelos moles de reagente consumidos no reator. Para uma composição dada da alimentação e da corrente de produtos, o rendimento definido destas três maneiras pode ter três valores completamente diferentes, de forma tal que, quando se fala em rendimento, é importante especificar a definição usada (FELDER; ROUSSEAU, 2005).

$$\text{Rend.} = \frac{\text{moles formados do produto desejado}}{\text{moles que teriam se formado se não houvesse reações paralelas}} \quad (2)$$

3.5.3 *Seletividade (Sel.)*

Seletividade de catalisador é uma medida da taxa de formação de um produto desejado relativo à taxa de conversão da carga de alimentação (ou formação de outros produtos). Seletividade de hidrocraqueamento é expressa como sendo o rendimento de produto desejado numa conversão específica. Se em 100% de conversão, o rendimento é igual à seletividade. A seletividade é afetada pelas condições operacionais. Em geral, condições severas de operação causam seletividade em produtos secundários (GRUIA, 2006).

Adicionalmente às reações desejadas, reações paralelas e seqüenciais também podem ocorrer (Figura 3.12):

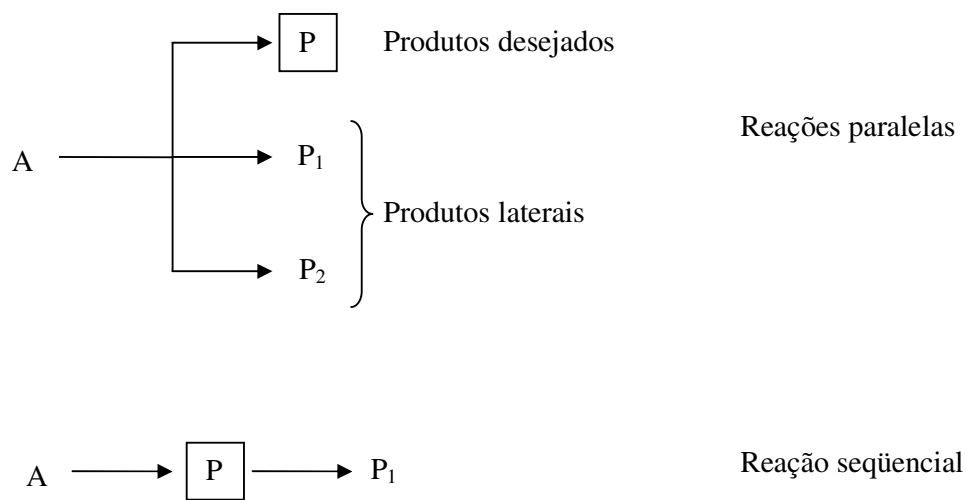


Figura 3.12: Reações paralelas e seqüenciais

Fonte: HAGEN, 2006

$$\text{Sel.} = \frac{\text{moles formados do produto desejado}}{\sum \text{moles formados do produto}} \quad (3)$$

3.5.4 Estabilidade

A estabilidade química, térmica e mecânica de um catalisador determina sua vida útil em reatores industriais. Estabilidade de catalisador é influenciada por numerosos fatores, incluindo decomposição, coqueificação e envenenamento. Desativação de catalisador pode ser seguida por medição de atividade ou seletividade como uma função do tempo.

Catalisadores que perdem atividade durante um processo pode com freqüência ser regenerado antes de serem descartados. A vida útil total de um catalisador é de crucial importância para a economia de um processo.

Hoje o uso eficiente de matérias primas e energia é de grande importância, e é preferível aperfeiçoar processos existentes a desenvolver novos.

Estabilidade do catalisador é uma medida da mudança da taxa de reação sobre o tempo. Unidades de hidrocraqueamento são operadas tipicamente em modo de conversão constante, com ajustes de temperatura para manter a conversão desejada. Estabilidade da atividade é definida como a mudança de temperatura requerida, mantendo a conversão constante. Mudanças no rendimento de produtos durante o tempo de uso ocorrem quando se usam catalisadores zeolíticos. Estabilidade em rendimento é definida como a mudança de rendimento com o tempo em conversão constante e é geralmente expressa como uma função de mudança de temperatura (GRUIA, 2006).

3.6 Preparação de catalisadores para HCC

A preparação de catalisadores para hidrocraqueamento pode ter início pela síntese do suporte, utilizando reagentes precursores dos elementos constituintes da estrutura do material que se deseja obter. Através desse procedimento é possível ter o controle sob as principais características estruturais. No presente trabalho utilizou-se a zeólita NaY como suporte que inicialmente não apresenta acidez mas que pode facilmente ser modificada por troca iônica em que o sódio é isomorficamente substituído por um precursor do próton H^+ que nesse caso pode ser o íon amônio cuja decomposição em alta temperatura libera amônia deixando o próton compensando carga.

O sódio não está ligado aos átomos de oxigênio com ligações covalentes como o silício e o alumínio. A atração é simplesmente eletrostática, podendo ser trocado por outros cátions através de processos de troca iônica (SPEIGHT; ÖZÜM, 2002).

Zeólitas são muito ácidas quando na forma protônica, em que o sódio foi trocado pelo hidrogênio. Infelizmente, trocas diretas usando ácidos não são praticadas, pois o ácido pode atacar a rede cristalina. A técnica adotada para evitar este problema é a troca indireta, em que se começa com troca de íon amônio por sódio, após aquecido por calcinação o amônio se decompõe, formando amônia gasosa e deixando o próton (SPEIGHT; ÖZÜM, 2002).

Com o suporte ácido pronto, seguem-se etapas em que se inserem metais específicos para cada processo. Várias técnicas podem ser aplicadas, a mais difundida industrialmente é a técnica de impregnação. A literatura aponta várias formas de se impregnar metais sobre suportes, dentre estas se destacam: impregnação com e sem excesso de solução. Várias outras designações são dadas, mas que se inserem nesses dois grupos gerais.

Impregnação é uma técnica comum utilizada para distribuir centros metálicos ativos dentro dos poros do suporte catalítico. Desta forma, sendo parecidos com esponjas, os suportes utilizam a ação capilar para sugar solução aquosa que contém metais ativos. Para alguns catalisadores, o suporte é encharcado em excesso com solução, o que satura os poros por inteiro (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

3.6.1 Métodos utilizados de impregnação

Os principais métodos utilizados de impregnação são (GRUIA, 2006):

- Impregnação por imersão: consiste em imergir o suporte calcinado em uma solução em excesso que contenha o metal. A solução preenche os poros e também é adsorvido sobre a superfície. O volume em excesso é removido por secagem.
- Impregnação sem excesso de solução: é realizada por gotejamento (tumbling) ou por spraying em que se utiliza volume de solução contendo a concentração exata do componente metálico. O suporte impregnado é seco e calcinado. Uma vez que óxidos metálicos são formados no processo, a calcinação é também chamada de oxidação. No método de impregnação sem excesso de solução quantidades precisas de solução são adicionadas, apenas o suficiente para deixar o suporte seco ao toque. Após uma etapa de secagem, solução adicional pode ser acrescida para aumentar o teor metálico do mesmo metal ou de outro diferente (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).
- Impregnação difusional: o suporte é saturado com água ou solução ácida, e imerso em solução aquosa contendo o metal. O componente metálico se difunde nos poros do suporte por meio da fase aquosa.

As Figuras 3.13 e 3.14 ilustram os métodos industriais dos dois principais métodos de impregnação:

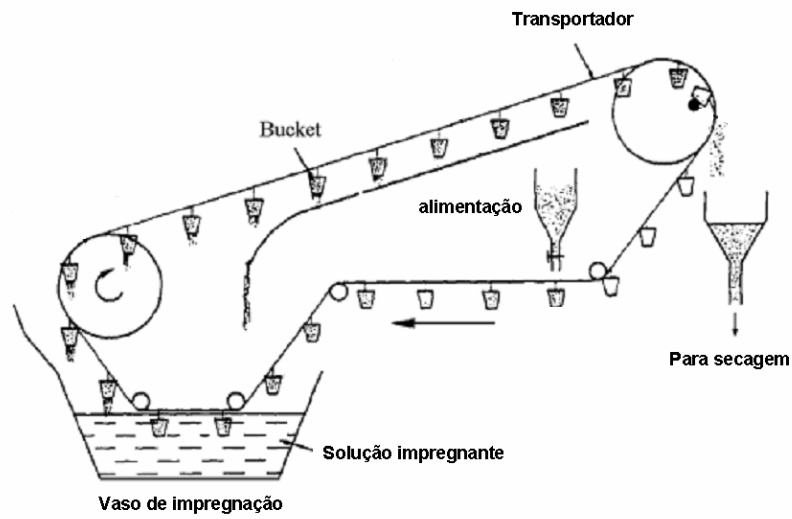


Figura 3.13: Impregnação por imersão em excesso de solução

Fonte: PEREGO; VILLA, 1997; PAGE *et al. apud* CAMPANATI, FORNASARI; VACCARI, 2003

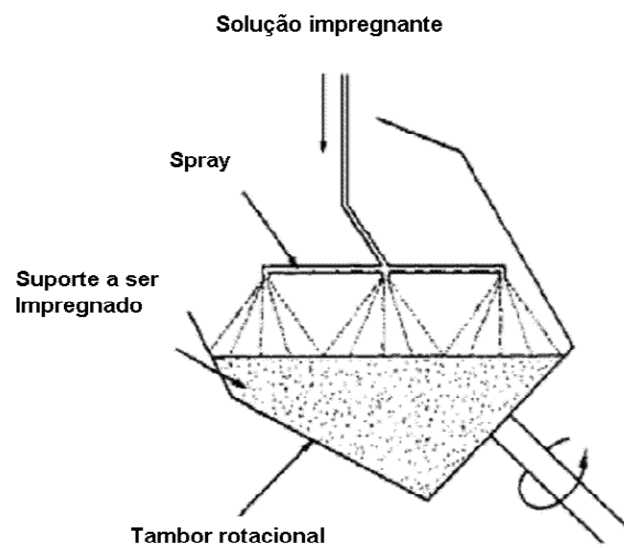


Figura 3.14: Impregnação sem excesso de solução

Fonte: PEREGO; VILLA, 1997; PAGE *et al. apud* CAMPANATI, FORNASARI; VACCARI, 2003

3.6.2 Ativação de catalisadores para HCC

Catalisadores para hidrocrackeamento têm que ser ativados para se tornarem cataliticamente ativos. Vários nomes são usados para esta finalidade, tais como, sulfetação, presulfetação, etc. Os metais suportados na maioria dos catalisadores estão sob a forma de óxidos quando da conclusão do processo de produção. Já os catalisadores a base de metais nobres são ativados por redução de hidrogênio. Calcinação com ar antes da redução é necessário para evitar sinterização metálica (GRUIA, 2006).

Os catalisadores baseados em metais não nobres são ativados através da transformação dos óxidos de metais inativos em sulfetos metálicos ativos, daí o nome sulfetação. Isso é realizado principalmente *in situ* (dentro da unidade) embora algumas refinarias prefiram fora da unidade (*ex situ*). É provável que mais e mais operadores optem em receber o catalisador presulfetado para acelerar a partida da unidade. Sulfetação *in situ* pode ser realizado tanto em fase líquida quanto vapor. Na sulfetação em fase vapor, a ativação do catalisador é feita por injeção de dimetildisulfeto ou dimetilsulfeto em que se decompõe facilmente em H_2S , o qual foi muito usado anos atrás, mas hoje raramente usado devido a preocupações ambientais e de segurança. Na sulfetação em fase líquida a carga é geralmente um tipo de gasóleo que contém compostos de enxofre na faixa de centenas de ppm. O H_2S necessário para ativação do catalisador é gerado pela decomposição dos compostos de enxofre. Esse método é muito pouco usado atualmente, mas teve seu auge nos anos 60 e começo dos anos 70. O procedimento preferido na indústria é fase líquida com um agente (geralmente dimetildisulfeto ou dimetilsulfeto) o que resulta em economia de tempo quando comparado com a fase vapor ou fase líquida sem agente. Outra vantagem da sulfetação em fase líquida sobre a fase vapor é que ao se ter todas as partículas de catalisador umedecidas a partir do início, há menos chances de se formarem canais no leito catalítico. A sulfetação *in situ* se dá em temperaturas entre 230 e 315°C, não importa o método usado. Alguns pesquisadores recomendam que a pressão da etapa de sulfetação deva ser a mesma da operação de reação enquanto outros recomendam pressões abaixo da pressão de operação (GRUIA, 2006).

3.7 Papel dos promotores metálicos

Promotores são substâncias que por si só não são cataliticamente ativos, mas que aumentam a atividade de catalisadores. A função dessas substâncias ainda não foi completamente elucidada. Existem quatro tipos de promotores (SANTEN, 1991 *apud* HAGEN, 2006):

- Promotores de estrutura: aumentam a seletividade, influenciando a superfície do catalisador de modo que o número de reações possíveis para as moléculas adsorvidas diminua e um caminho reacional favorecido predomine.
- Promotores eletrônicos: Estão dispersos na fase ativa e influenciam seu caráter eletrônico e, portanto as ligações químicas do adsorbato.
- Promotores texturais: Durante a reação inibem o crescimento de partículas de catalisador que são estruturas menos ativas. Assim previnem perda de superfície ativa por sinterização e aumentam a estabilidade térmica do catalisador.
- Promotores resistentes a envenenamento: Protegem a fase ativa contra envenenamento por impurezas, tanto presentes no material de partida como formados em reações laterais.

Os componentes ativos são responsáveis pela reação química principal, satura aromáticos da alimentação, satura as olefinas formadas no craqueamento, e protege o catalisador do envenenamento por coque. Com adição do promotor, aumentam-se a força dos sítios de Lewis e o número de sítios de Brønsted, e melhora a atividade catalítica significativamente. O papel do promotor é de aumentar o número de vacâncias de enxofre e modificar as propriedades ácido-base do catalisador (KABE, 1999 *apud* ALSOBAAI, ZAKARIA; HAMMED, 2007a).

O estudo sobre promotores é de grande interesse em pesquisa sobre catalisadores devido a sua extraordinária influência na atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores industriais. Muitos promotores são descobertos casualmente; alguns poucos são resultados de pesquisas sistemáticas. A Tabela 3.7 resume os principais promotores e suas funções:

TABELA 3.7
Exemplos de promotores na indústria química

| Catalisador (uso) | Promotores | Função |
|--|---|--|
| | SiO ₂ , ZrO ₂ , P | Aumenta estabilidade térmica |
| Al ₂ O ₃ (suporte e catalisador) | K ₂ O | Evita a formação de coque sobre os sítios |
| | HCl | Aumenta a acidez |
| | MgO | Diminui sinterização de componentes ativos |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Catalisador de craqueamento e matriz) | Pt | Aumenta oxidação CO |
| Pt/Al ₂ O ₃ (catalisador de reforma) | Re | Diminui a atividade de hidrogenólise e sinterização |
| | Ni, Co | Aumenta a hidrogenólise das ligações C-S, C-N |
| MoO ₃ /Al ₂ O ₃ (hidrogenação, HDS, HDN) | P, B | Aumenta a dispersão de MoO ₃ |
| Ni/suporte cerâmico (reforma a vapor) | K | Melhora remoção de coque |
| Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (conversão a baixa temperatura) | ZnO | Diminui sinterização do Cu |
| Fe ₃ O ₄ (síntese de amônia) | K ₂ O | Doador de elétrons, favorece dissociação do N ₂ |
| | Al ₂ O ₃ | Promotor de estrutura |

Fonte: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1985 *apud* HAGEN, 2006

Rana *et al.* (2000) reportou o efeito dos promotores Ni e Co suportados em Mo/SiO₂ no hidrocraqueamento do cumeno. Observou conforme se ver na Figura 3.15 que a atividade elevou-se ao aumentar o teor dos promotores. Diminuindo apenas quando a percentagem metálica do promotor ultrapassou a do catalisador principal (Mo).

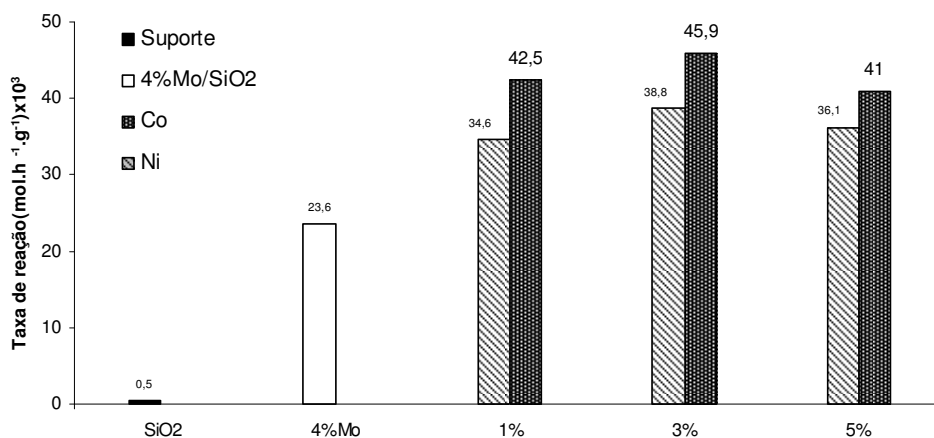


Figura 3.15: Taxa de reação de hidrocraqueamento do suporte com e sem metal

Fonte: RANA *et al.*, 2000

3.8 Reações em hidrocraqueamento

Reações de hidrocraqueamento acontecem através de um mecanismo bifuncional. Esse mecanismo requer dois tipos distintos de sítios catalíticos que catalisam etapas distintas na seqüência reacional. Estas duas funções são: função ácida, responsável pelo craqueamento e isomerização, e a função metálica, responsável pela formação de olefinas e hidrogenação. As reações de craqueamento necessitam de calor enquanto reações de hidrogenação geram calor (GRUIA, 2006).

Em unidades de hidroprocessamento, reações de craqueamento (quebra de ligações carbono-carbono) podem ser agrupadas em três principais categorias (ROBINSON e DOLBEAR, 2006):

- Hidrocraqueamento de parafinas;
- Abertura de anel naftênico;
- Desalquilação de anéis aromáticos e naftênicos.

Compostos orgânicos nitrogenados inibem o hidrocraqueamento por se adsorverem fortemente nos sítios ácidos. Portanto, o teor desses compostos da alimentação deve ser reduzido antes de passarem pela etapa de hidrocraqueamento. Em unidades comerciais, o nitrogênio é removido em um ou mais leitos de hidredesnitrogenação. Essa etapa converte o nitrogênio orgânico em amônia, o que também se adsorve nos sítios ácidos, mas não tão fortemente (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

Para alcanos, o craqueamento é precedido por uma desidrogenação favorecida por altas temperaturas, enquanto para estruturas aromáticas, é precedida por hidrogenação que é favorecida por baixas temperaturas. Da mesma forma, temperatura alta favorece reações sobre os sítios ácidos e aumento da pressão parcial de hidrogênio favorece hidrogenação sobre os sítios metálicos (RASEEV, 2003).

Mills *et al.*, (1953) e Weisz, (1962) citados por Robinson e Dolbear (2006) mostram que o mecanismo duplo para hidrocraqueamento de parafinas inclui as etapas mostradas na Figura 3.16. “Duplo” significa que o catalisador possui dois tipos de sítios ativos, o ácido e o metálico.

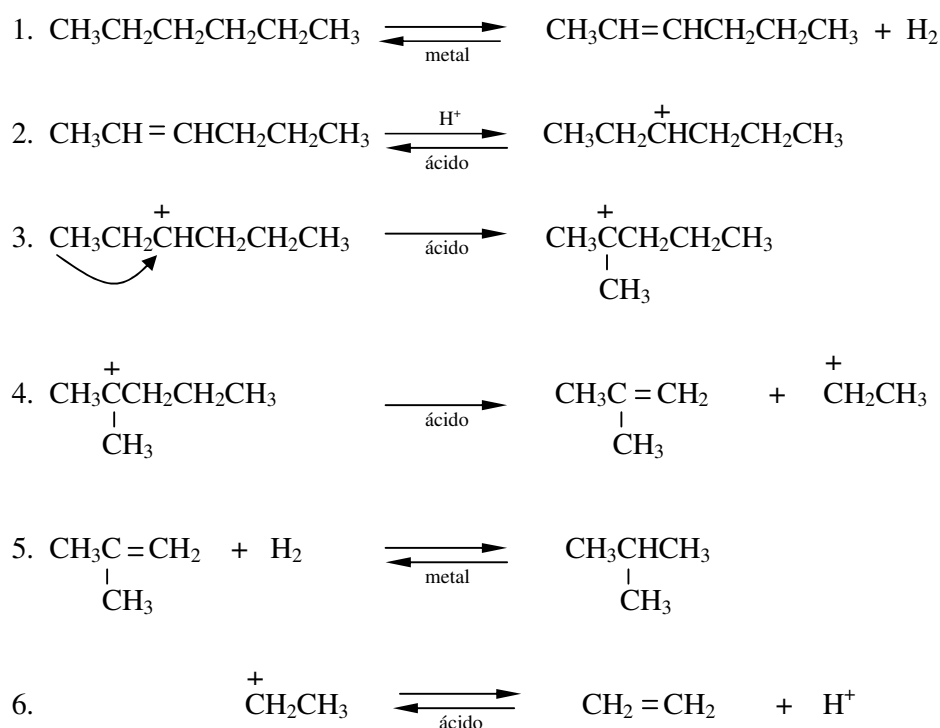


Figura 3.16: Mecanismo duplo para hidrocraqueamento de parafinas

Fonte: ROBINSON; DOLBEAR, 2006

Etapa 1: Ocorre adsorção de uma molécula de parafina no sítio metálico, seguida por desidrogenação reversível para formar uma olefina;

Etapa 2: A olefina migra para um sítio ácido, onde reage com um próton para formar um carbocátion;

Etapa 3: O carbocátion se rearranja em um carbocátion mais estável, o que explica o porquê de os produtos de unidades de hidrocrackeamento serem ricos em isoparafinas;

Etapa 4: Ocorre cisão- β do carbocátion o que produz uma olefina e carbocátion menor;

Etapa 5: A olefina pode continuar se craqueando nos sítios ácidos, ou pode reagir com hidrogênio em um sítio metálico para formar uma isoparafina saturada.;

Etapa 6: o carbocátion da etapa 4 pode também se converter em uma olefina via desprotonação.

As Figuras 3.17 e 3.18 mostram a abertura do anel naftênico e a desalquilação. Em ambas as reações, sobra-se o grupo metila atacado no anel remanescente.

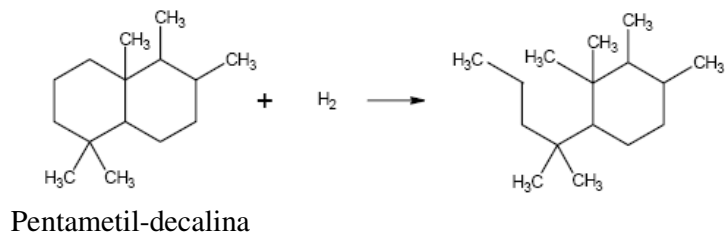


Figura 3.17: Abertura de anel naftênico

Fonte: ROBINSON; DOLBEAR, 2006

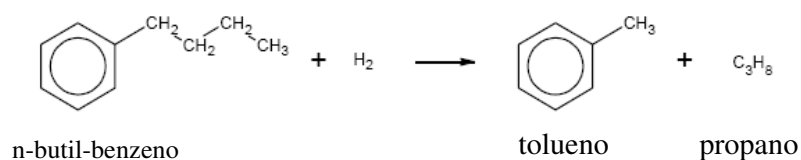


Figura 3.18: Desalquilação de aromáticos

Fonte: ROBINSON; DOLBEAR, 2006

É importante observar que o mecanismo de iniciação universalmente aceito em que através da desidrogenação sobre sítios metálicos, seguida pela adsorção de alcenos sobre sítios de Brønsted (com a formação de íons carbocátion) não exclui a formação paralela de carbocátions através da adsorção direta de alcanos sobre sítios de Lewis. Sobre condições normais, é provável que essa reação seja muito lenta ou desprezível. É também possível que em outras condições, por exemplo, em altas pressões de hidrogênio - o que diminui as reações de desidrogenação - a reação sobre os sítios de Lewis se tornem a fonte principal de íons carbocátions (RASEEV, 2003).

Se a função hidrogenante do catalisador é reduzida comparada à função ácida, e a pressão parcial de hidrogênio é baixa, as reações levam a uma avançada decomposição da alimentação. A maioria dos isômeros craqueiam-se e a razão de produtos isomerizados e produtos craqueados é pequena (RASEEV, 2003).

A situação oposta ocorrerá no caso de um catalisador tendo uma alta razão da função metálica e ácida em condições que favorece as reações hidrogenantes. Neste caso, os produtos da reação serão predominantemente isômeros ramificados e as reações de craqueamento poderão ser reduzidas ao mínimo. Nesta análise é importante considerar que a formação de isômeros ramificados é sucessiva. Os isômeros com apenas uma ramificação são formados inicialmente, seguidos por duas ou mais ramificações (RASEEV, 2003).

A formação seqüencial de vários intermediários permite selecionar as condições que são mais adequadas para se obter o produto desejado. Esse representa uma das maiores vantagens de hidrocrackeamento sobre catalisadores catalíticos (RASEEV, 2003).

Metais catalisam por hidrogenação a alimentação, fazendo-a mais reativa para o craqueamento e remoção de heteroátomos, assim como também redução da taxa de coqueamento. Também iniciam o craqueamento pela formação de olefinas intermediárias via desidrogenação. A razão entre a função de craqueamento e função de hidrogenação pode ser ajustada de modo a otimizar a atividade e seletividade. Para que catalisadores de hidrocrackeamento sejam eficientes, é importante que haja uma rápida transferência molecular entre os sítios ácidos e metálicos para evitar reações secundárias indesejadas (AHMED; SHALABI, 2000).

Transferência rápida molecular pode ser alcançada tendo os sítios hidrogenantes próximos aos sítios ácidos (FRANCK; LEPAGE, 1981 *apud* AHMED; SHALABI, 2000)

Cadeias laterais de três ou quatro átomos de carbono são facilmente removidas de um anel aromático durante o craqueamento catalítico, mas a reação de anéis aromáticos com pequenas cadeias laterais mostra-se bastante diferente. Por exemplo, hidrocrackeamento de

aromáticos de único anel contendo quatro ou mais grupos metila produz bastante isobutano e benzeno. Pode ser que isomerização sucessiva das moléculas da alimentação adsorvidas sobre o catalisador ocorra até que uma cadeia de quatro carbonos é formada, o que então se rompe para formar isobutano e benzeno. Em todo caso, formação de coque é baixo, já que reações secundárias e a formação dos precursores de coque são suprimidas devido à alta pressão de hidrogênio (SPEIGHT; ÖZÜM, 2002).

3.8.1 Cumeno enquanto molécula modelo

Pesquisas de laboratório dão destaque ao comportamento de compostos modelo que são susceptíveis a etapas elementares pertencendo à mesma família de reação. O uso de compostos modelo possibilita diversas vantagens (THYBAUT, NARASIMHAN; MARIN, 2006):

- Um número limitado de componentes envolvidos na mistura reacional faz da análise do efluente se tornar mais fácil;
- Moléculas com baixo número de carbono podem ser usadas como componente modelo e, desta maneira, problemas típicos com moléculas pesadas podem ser evitadas, como por exemplo, condensação, viscosidade, etc.

O hidrocraqueamento do cumeno é um processo em que se utiliza o cumeno como molécula modelo de modo a averiguar a presença de sítios ácidos de Brønsted sobre superfícies catalíticas (CORMA; WOJCIECHOWSKI, 1982 *apud* FARO; SANTOS, 2006)

Tem sido publicado que craqueamento do cumeno é um processo de desalquilação (GREENSFELDER; VOGEL; GOOD, 1945 *apud* EL-SHARKAWY, KHDER; AHMED 2007). Benzeno não é craqueado, e a corrente lateral sai como olefina (PRATER, LAGE, 1956 *apud* EL-SHARKAWY, KHDER; AHMED 2007). Ainda segundo Przystajko, Fieddorow e Luna, (1985) citado por El-sharkawy,(2007) o craqueamento do cumeno, produzindo benzeno e propeno, é geralmente atribuído à ação de sítios ácidos de Brønsted de acordo com a Figura 3.19 em que mostra o mecanismo de formação do íon carbênio:

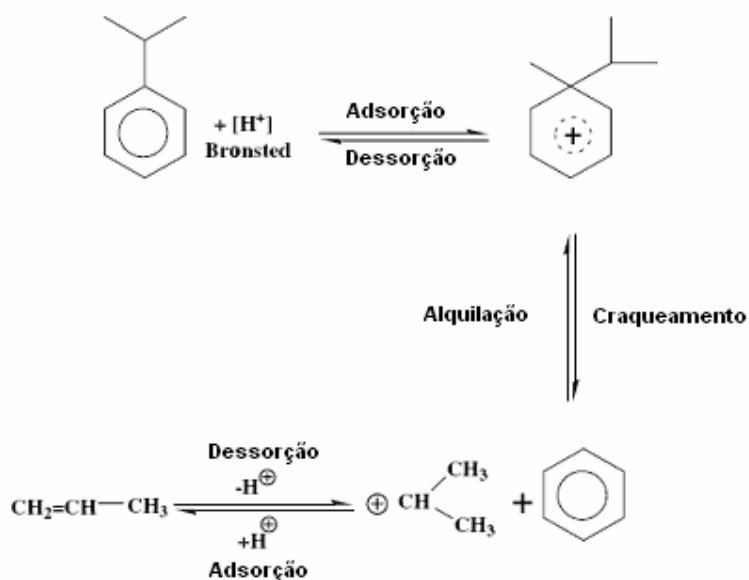


Figura 3.19: Mecanismo de desalquilação do cumeno

Fonte: EL-SHARKAWY , 2007

O anel benzênico do cumeno com suas ligações π sugere que a reação se inicia nesse caso não por protólise como acontece em craqueamento de parafinas, mas procede pela adição de próton ao anel benzênico. Este por sua vez permanece intacto durante o processo de craqueamento e a desalquilação é a reação majoritária observada (BEST, 1975; CORMA; WOJCIECHOWSKI, 1982 *apud* ASPREY; WOJCIECHOWSKI, 1996).

Tem sido reportado por Santos, Grange e Faro, (1999); e mais recentemente por Cabral, (2008) que o hidrocraqueamento do cumeno resulta em benzeno e propano segundo o esquema reacional apresentado na Figura 3.20. Trata-se praticamente do mesmo mecanismo da Figura 3.19, acrescentado-se mais uma etapa, que consiste na hidrogenação no sítio metálico. Essa identificação é possível, uma vez que se utilizou na avaliação dos produtos um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa - CG-MS (Gas chromatography-mass spectrometry).

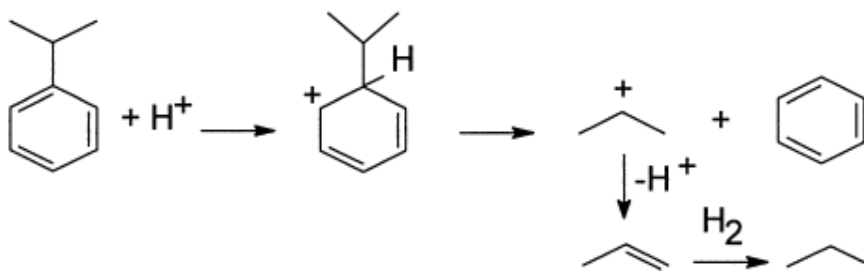


Figura 3.20: Mecanismo de desalquilação do cumeno

Fonte: SANTOS, GRANGE ; FARO, 1999

Rana *et al.* (2000) verificou que na presença de um sulfeto metálico com atividade hidrogenante significativa, o propeno é convertido em propano, resultando numa menor deposição de coque sobre o suporte, além disso leva a uma maior contribuição do suporte na reação de craqueamento.

Ahmed; Shalabi (2000) prepararam cinco catalisadores CoMo suportado em sílica-alumina, HC-1(Mo impregnado primeiro), HC-2 (Co impregnado primeiro), HC-3 (impregnação simultânea de Mo e Co), HC-4 (usou-se alumina ácida comercial), HC-5 (mistura de alumina comercial e zeólita Y). Verificaram que no hidrocraqueamento do cumeno a atividade máxima foi observada para o HC-5. Isso foi atribuído a presença da zeólita Y. O HC-3 se mostrou mais ácido, o que mostra que não houve uma boa correlação entre acidez e craqueamento do cumeno, indicando que sítios ácidos de Lewis estavam contribuindo para as medidas de acidez. A ordem de impregnação também desempenha importante papel, uma vez que HC-1(78,5%) apresentou craqueamento mais significativo do que o HC-2 (34,3%).

3.9 Parâmetros que afetam o hidrocraqueamento

3.9.1 Pressão de hidrogênio

O hidrogênio mantém o catalisador limpo uma vez que inibe a formação de coque. Isso explica o porquê de ao aumentar a pressão parcial do hidrogênio diminui a taxa de desativação catalítica (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

A pressão influencia significativamente o equilíbrio das reações de desidrogenação-hidrogenação que acontecem sobre os sítios metálicos. Aumentando a pressão, também favorece adsorção sobre sítios ácidos; mantendo os alcenos em estado adsorvido aumenta a formação de coque (RASEEV, 2003).

3.9.2 Temperatura

O aumento na temperatura acelera as reações de craqueamento sobre os sítios ácidos e desloca o equilíbrio das reações de hidrogenação em direção a desidrogenação. Como consequência, acima de certo nível de temperatura, os sítios metálicos tornam-se incapazes de hidrogenar os alcenos produzidos pelo craqueamento. No lugar, os alcenos polimerizam-se e formam sedimentos de coque (RASEEV, 2003).

O nível de temperatura em que tal fenômeno pode acontecer depende da natureza da alimentação (variável da taxa de craqueamento sobre sítios ácidos). Também depende da atividade dos sítios metálicos, do nível de pressão, e da razão molar hidrogênio/hidrocarbonetos. Todos os três influenciam a eficiência da reação de hidrogenação. O limite máximo da temperatura depende, portanto, da alimentação, do catalisador, e dos parâmetros do processo e está situado na faixa de 370-450°C (RASEEV, 2003).

Elevando-se a temperatura aumenta-se a taxa da maior parte das reações de hidrocrackeamento, incluindo a formação de coque. Elevando-se a razão hidrogênio/óleo aumenta-se a remoção de calor, o que limita o aumento de temperatura (ROBINSON; DOLBEAR, 2006).

A temperatura e a pressão têm um efeito considerável sobre a atividade e a estabilidade do catalisador e sobre a qualidade dos produtos. Tal deve-se essencialmente ao efeito destes parâmetros sobre o equilíbrio termodinâmico entre aromáticos e cicloalcanos, sendo o teor em aromáticos tanto maior quanto mais elevada for a temperatura e mais baixa for a pressão parcial de hidrogênio. Note-se que se os destilados médios são produtos desejados, já os aromáticos são produtos indesejáveis. Além disso, temperatura elevada e pressão de hidrogênio baixa podem provocar um aumento significativo do teor de poliaromáticos presentes na fração reciclada e conseqüentemente uma desativação rápida do catalisador (MAXWELL *et al.*, 1997 *apud* GUISET; RIBEIRO, 2004).

Para alcanos, o craqueamento é precedido por uma desidrogenação favorecida por altas temperaturas, enquanto para estruturas aromáticas, é precedida por hidrogenação que é favorecida por baixas temperaturas (RASEEV, 2003).

A temperatura na etapa de sulfetação também deve ser levada em conta, pois como aponta Santos, Grange; Faro (1999) no seu estudo a respeito do efeito da sulfetação no hidrocrackeamento utilizando catalisadores níquel e molibdênio suportados em nióbia,

observou que a temperatura teve importante papel, uma vez que a atividade no hidrocrackeamento do cumeno para os catalisadores sulfetados a 623K foi menor do que os sulfetados a 673K; logo, a baixas temperaturas tem-se uma sulfetação incompleta do suporte.

Santos, Grange e Faro (1997) verificou que nenhum dos catalisadores Ni-W suportados nos óxidos aditivados com sulfato e fosfato apresentaram atividade apreciável no hidrocrackeamento do cumeno a 573K e 3,1MPa. Apenas quando se trabalhou a 673K e 3,1MPa, os catalisadores suportados sobre zircônia sulfatada, titânia e nióbia sulfatada apresentaram conversão do cumeno significativa. Os produtos observados foram propano, benzeno, tolueno, etilbenzeno, n-propilbenzeno, etilciclohexano, isopropilciclohexano, isobutilciclopentano e dois produtos pesados não identificados.

3.10 Caracterização dos catalisadores

Seguem-se as principais formas de caracterização de catalisadores que foram utilizadas neste trabalho.

3.10.1 Difração de raios-X - DRX

Independentemente da aplicação do material zeolítico, é essencial verificar se a amostra utilizada contém apenas a zeólita desejada, com elevado grau de pureza (ausência de outras estruturas zeolíticas). Esta verificação é feita por difração de raios-X, tendo cada estrutura zeolítica um espectro frequentemente bem específico. Se todos os picos encontrados no espectro experimental se encontrarem no espectro simulado e com intensidades comparáveis, então a amostra contém efetivamente a zeólita desejada e com bom grau de pureza (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

O método de difração de raios-X é fundamentado na lei de Bragg que se baseia no princípio de que a rede cristalina é composta por átomos arranjados em planos paralelos, separados por certa distância e que vão servir como centros de difração dos raios-X. Os átomos do cristal recebem a radiação com determinado comprimento de onda, sob certo ângulo incidente e reemitem em todas as direções. Em algumas destas direções a difração é

construtiva, e desta forma ocorre a detecção do sinal de emissão em determinados ângulos e intensidade, característicos para cada elemento da rede cristalina (BARROS, 2002).

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X segundo a lei de Bragg estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (Característicos para cada fase cristalina) (ALBERS *et al.*, 2002). A equação 4 representa essa relação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Em que:

n = número inteiro

d = distância interplanar

λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes

θ = ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e a rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.*, 2002).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (KAHN, 2004 *apud* CABRAL, 2008).

De acordo com a International Zeolite Association – ISA, o difratograma característico da fase cristalina da zeólita Y é representado pela Figura 3.21:

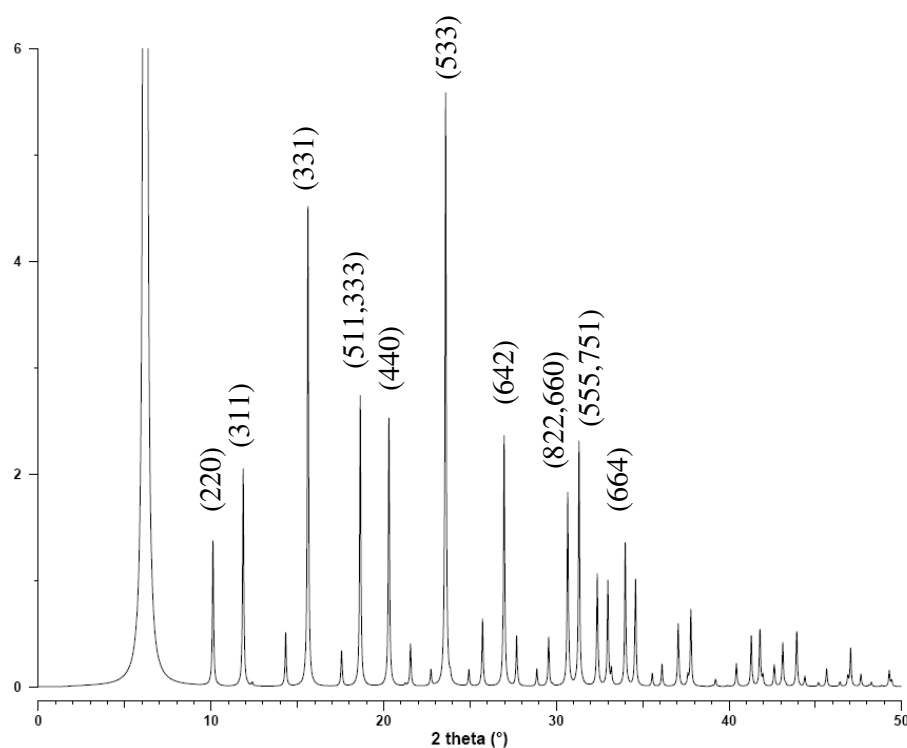


Figura 3.21: Difratograma característico da fase cristalina da zeólita Y

Fonte: BAUR, 1964 *apud* TREACY; HIGGINS, 2001

Para as zeólitas HFAU, o % cristalinidade é determinado segundo o método ASTM D 3906-80, considerando os picos correspondentes aos índices de Miller 331, 333, 440, 533, 648, 660, 555 e 664 (WANG *et al.*, *apud* GUISET; RIBEIRO, 2004). Assim, somam-se as intensidades dos picos da amostra, I_a , e divide o resultado pela soma das intensidades dos picos da amostra padrão, I_p , sendo esta, aquela que apresenta os picos mais intensos. Esta expressão é representada na equação 5:

$$\% \text{ CRIST.} = \frac{\sum I_a}{\sum I_p} \quad (5)$$

Neste trabalho utilizou-se o método de determinação do % cristalinidade pela equação 5.

3.10.2 Dessorção à temperatura programada - TPD

Dessorção à temperatura programada é extensivamente aplicado na caracterização de catalisadores. As moléculas comumente usadas são NH_3 , H_2 , CO e CO_2 . A partir de padrões de dessorção, mais informações úteis podem ser obtidas. Permite experimentos em que a taxa de dessorção da superfície é acompanhada enquanto a temperatura do substrato é elevada continuamente, numa rampa linear. TPD é usado para caracterizar estados de adsorção e para determinar a cinética de dessorção. Qualitativamente TPD pode ser interpretado pelo fato de que quanto mais alta a temperatura de dessorção mais fortemente o adsorbato está ligado à superfície. TPD é usado para determinar (CYBULSKI *et al.*, 2001; CORNILS *et al.*, 2000 *apud* HAGEN, 2006) :

- A camada de adsorbato;
- A quantidade de moléculas dessorvidas como uma função da temperatura;
- O comportamento do catalisador durante calcinação com um gás de arraste inerte;
- A interação de moléculas de prova tais como amônia com zeólitas para medidas de acidez.

3.10.3 Análise textural por adsorção física de N_2 (BET)

Esta técnica baseia-se na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fraca e ser pouco seletiva. Embora qualquer gás condensável possa ser usado, as medidas são mais confiáveis para moléculas pequenas e esféricas (FARIAS, 2007).

O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é um dos modos mais antigos de caracterização e consiste na medida da fisissorção (adsorção física) de um gás inerte. Deste

modo, obtém-se através da isoterma de BET, a área específica do catalisador, que é uma informação importante no que tange à atividade e à seletividade do mesmo, ou do suporte, obtendo-se, desse modo, a área acessível à impregnação dos sais precursores (BORGES e JORDÃO, 2005 *apud* CABRAL, 2008).

Em análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorbatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido. O uso de temperaturas baixas aumenta as fracas forças de adsorção, o que facilita as medidas experimentais (GIANNETO, 1990).

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

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do Microscópio eletrônico de varredura - MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), 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 obtém-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na amostra (BOCKRIS; KHAN, 1993 *apud* RIBEIRO, 2002). 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).

4.MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção é apresentada toda a parte experimental realizada, começando pela preparação do suporte e catalisadores, assim como também as caracterizações realizadas nos mesmos. Em seguida é apresentada uma descrição da unidade catalítica utilizada e toda a preparação prévia para os testes catalíticos. No Apêndice B encontram-se os reagentes, equipamentos e vidraria utilizados nos experimentos.

4.1 Ativação da zeólita Y

4.1.1 Troca iônica

A zeólita de partida utilizada neste trabalho foi do tipo NaY cedida pela professora Celmy Barbosa da Universidade Federal de Pernambuco e para que a mesma apresentasse propriedades catalíticas com acidez apropriada, realizou-se o procedimento de troca iônica indireta que consistiu nas seguintes etapas :

- Preparação de uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl), 1M;
- A proporção de solução para catalisador foi de 20:1 (mL de solução para g de catalisador);
- A mistura formada pela solução e catalisador ficou sob agitação a temperatura de 80°C por 4 horas;
- Após quatro repetições, realizou-se lavagem com água deionizada para remoção de cloretos, isso foi verificado pela aplicação de nitrato de prata na água de lavagem;
- Secagem em estufa a 110°C por 12h.

4.1.2 Calcinação para eliminação da amônia

Seguido esse procedimento, a zeólita passou a se apresentar sob a forma amoniacal, necessitando para finalização do processo de ativação, calcinação com fluxo de gás. Assim, as amostras foram inicialmente aquecidas sob fluxo de gás nitrogênio (100mL/g.min) numa velocidade de 5°C/min até atingir 200°C, permanecendo por 1h. Em seguida, sob fluxo de ar (100mL/g.min) a amostra continuou a ser aquecida numa velocidade de 2°C/min até atingir 500°C, permanecendo por 2h. Com isso, a amônia foi eliminada, permanecendo apenas o próton H⁺ compensando carga na estrutura zeolítica.

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Impregnação sem excesso de solução

Com o suporte já ácido, passou-se para a etapa de obtenção do suporte com os componentes metálicos. Neste estudo utilizou-se o heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.10H₂O) como fonte de molibdênio e o nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) como fonte de níquel, sendo esse possivelmente o promotor. As percentagens desejadas para o molibdênio na forma de óxidos foram 5, 10 e 15% em peso e o níquel com 4% também sob a forma de óxido. Para tanto, seguiu-se o procedimento de impregnação sem excesso de solução, em que se preparou uma quantidade exata de solução com a percentagem de metal desejada a partir da determinação do volume aparente da zeólita HY. Primeiro foi impregnado o molibdênio (solução 20% vol. de H₂O₂ diluído em água) seguida por uma etapa de secagem em estufa a 110°C por 10 horas. O níquel foi impregnado logo depois com etapa de secagem igual a anterior.

4.2.2 Ativação por calcinação

Após impregnação as amostras foram ativadas por calcinação, deixando apenas os metais em forma de óxidos. Assim, seguiram-se as seguintes etapas de calcinação: cada uma das amostras foi inicialmente aquecida sob fluxo de gás nitrogênio (100mL/g.min) numa velocidade de 5°C/min até atingir 120°C, permanecendo por 1h. Em seguida, sob fluxo de ar (100mL/g.min) a amostra continuou a ser aquecida numa velocidade de 3°C/min até atingir 450°C, permanecendo por 1h.

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Difração de raios-X - DRX

Esta técnica foi utilizada para determinação da fase cristalina da zeólita NaY, assim como também das amostras tratadas com NH₄Cl e após calcinação. Deste modo foi possível verificar se houve perda de cristalinidade com os cálculos do % Cristalinidade.

Os ensaios foram realizados 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 XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu, tensão de 40KV e corrente de 30mA. A velocidade do goniômetro foi de 2°/min e faixa de varredura de 1,5<2 θ <50°. As amostras foram analisadas sob a forma de pó, compactas por lâmina de vidro.

4.3.2 Análise textural por adsorção física de N₂ (BET)

Esta técnica permitiu a caracterização física de amostras para determinação da área superficial, área de microporo, volume de microporo e área superficial externa.

As análises de medida de área superficial (BET) foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos, Unidade de Caracterização de materiais do Departamento de

Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE. Foi utilizado um equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1000e – Surface Área & Pore Size Analyser.

A análise consistiu em se realizar um pré-tratamento a 300°C sob fluxo de ar por 3 horas para remoção de umidade e impurezas. Em seguida utilizou-se o nitrogênio como gás inerte.

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

Esta análise foi realizada para determinação da composição química semi-quantitativa das amostras preparadas.

Os ensaios foram realizados 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 compactadas e prensadas a 3Ton em um molde de modo a formar uma pastilha de 3mm de espessura e 25mm de diâmetro. Em seguida foram colocadas em estufa a 100 °C por 24 horas para remoção de umidade. No Espectrômetro foram submetidas a vácuo. A tensão de operação foi de 15KV e corrente 100µA.

4.4 Avaliação catalítica

Os catalisadores preparados e designados por NM1, NM2 e NM3 foram submetidos a ensaios de modo a avaliá-los na reação modelo de hidrocraqueamento do cumeno em uma unidade catalítica com fluxo contínuo. Também foram testados um catalisador de referência, REF, e os suportes HY.

4.4.1 Descrição da unidade catalítica

Na avaliação da reação de hidrocraqueamento do cumeno foi utilizada uma unidade capaz de operar a altas temperaturas e pressões de até 50bar, sendo essa a pressão de operação para teste de vazamento de hidrogênio. Um esquema da unidade pode ser visualizado na Figura 4.1, a qual consiste nas seguintes partes principais:

4.4.1.1 Alimentação da unidade

Neste esquema têm-se duas entradas, uma referente à carga reativa constituída por hexano e cumeno e outra referente à carga de sulfetação. Dependendo da etapa experimental, sulfetação ou reação, essas correntes são conduzidas por uma bomba dosadora de alta pressão (bomba isocrática ISO-100) misturando-se com uma corrente de hidrogênio cuja vazão é controlada, antes, porém, o H₂ passa por um sistema de filtros localizada na linha e responsável pela remoção de oxigênio e umidade.

4.4.1.2 Vaporizador

Este equipamento é constituído por um forno e no seu interior um tubo de aço inoxidável, recheado com esferas de vidro, com o objetivo de homogeneizar a mistura. O

forno é acionado por controlador digital e monitorado por meio de um termopar fixado no centro.

A mistura constituída pela carga e hidrogênio flui até o vaporizador responsável pelo pré-aquecimento e transformação da carga líquida em vapor.

4.4.1.3 Reator

O reator tubular de leito fixo é projetado com material de aço inoxidável recheado com partículas de carbeto de silício (material inerte), fica dentro de um forno cuja temperatura é acionada e monitorada por controlador digital, sendo o termopar localizado dentro da carcaça do forno, além deste há outro localizado dentro do reator, inserido por meio de uma abertura revestida por um invólucro o que faz com que o termopar não entre em contato com o catalisador.

Assim a corrente gasosa flui até o reator de leito fixo onde se encontra o catalisador em avaliação já sob a temperatura de reação e pressão de operação.

4.4.1.4 Cromatógrafo

Os produtos foram avaliados num cromatógrafo a gás de alta eficiência da marca 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. As condições de análise cromatográfica para os testes estão listadas na Tabela 4.1. A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada por um programa de aquisição de dados através de um computador acoplado ao sistema, o que permitiu processar a análise de picos cromatográficos.

TABELA 4.1
Condições da coluna cromatográfica

| 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 |

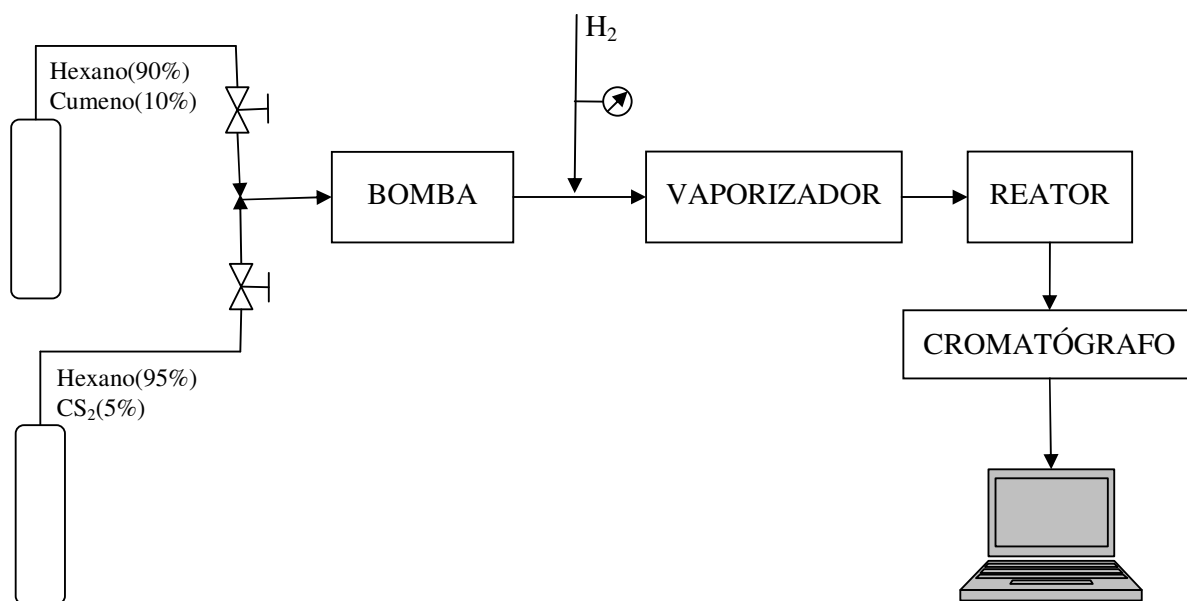


Figura 4.1: Esquema experimental utilizado no hidrocraqueamento do cumeno

4.4.2 Etapas da avaliação catalítica

Os ensaios catalíticos realizados seguiram as seguintes etapas: preparação da amostra teste de vazamento, secagem, sulfetação e reação.

4.4.2.1 Preparação da amostra

Antes de ser adicionada ao reator, cerca de 2 gramas de amostra foi prensada a 10Ton para obtenção de pastilhas compactadas. Em seguida cada pastilha foi triturada e peneirada, ajustando a granulometria entre -100+140 mesh. Para cada teste catalítico foi utilizado aproximadamente 0,1g de catalisador previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas, misturado a carvão de silício na proporção de 15: 1 (carvão para amostra).

4.4.2.2 Teste de vazamento

Após preenchimento e instalação do reator, o teste de vazamento de hidrogênio foi realizado sob pressão de 50bar. Em que consistiu em se verificar a presença de vazamento através de detector de hidrogênio (Bacharach leakator® 10), analisando todas as conexões presentes no percurso do gás.

4.4.2.3 Secagem e sulfetação

A secagem *in situ* do catalisador foi realizada com fluxo de hidrogênio e a 10bar de pressão. A rampa começou da temperatura ambiente até 310°C e permaneceu nesta por 90min. Após isso, iniciou-se o procedimento da sulfetação também *in situ* que consistiu em fazer circular no leito uma corrente constituída de 5% em massa de CS₂ diluída em hexano sob pressão de 30bar e vazão de hidrogênio de 500mL/min. A rampa de temperatura foi de 310°C a 400°C ficando nesta por 90 min.

4.4.2.4 Reação

Após sulfetação, iniciou-se a reação também sob pressão de 30bar, com temperaturas de reação iguais a 350 e 400°C. Manteve-se uma vazão constante de hidrogênio de 500mL/min e vazão de carga aproximadamente de 14mL/h. As amostragens foram coletadas automaticamente pelo cromatógrafo a gás apenas quando se atingiu a temperatura de reação.

Primeiro foi analisado um catalisador de referência (REF). Depois foram analisados os suportes HY preparados conforme procedimento para desamonização e os catalisadores NiMo suportados em zeólita Y.

As amostras foram codificadas de modo a facilitar a apresentação dos resultados. Assim, tem-se:

- REF - Catalisador de referência;
- HY SS - Suporte zeolítico no qual não se realizou a etapa de sulfetação;
- HY CS - Suporte zeolítico no qual se realizou uma sulfetação prévia;
- NM (1,2 ou 3) - Catalisador zeolítico a base de níquel e molibdênio nas formas (NiO e MoO₃). Esse código foi seguido por número que indica a percentagem de metal teórico impregnado, que foram 5, 10 e 15% p/p de MoO₃ respectivamente. Quanto ao teor de níquel, fixou-se em 4% p/p de NiO.

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão presentes os resultados obtidos através de caracterizações realizadas nos materiais avaliados, assim como também os resultados dos testes catalíticos obtidos por meio da reação de hidrocraqueamento do composto modelo cumeno. Realizou-se uma busca pela literatura, a fim de correlacionar os resultados encontrados com os já observados por pesquisas correlatas.

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Difração de raios-X-DRX

Foram obtidos os difratogramas do material de partida NaY, NH₄Y, protônica (HY) e dos catalisadores suportados, NM1, NM2, NM3 a fim de se verificar se houve perda de cristalinidade durante o procedimento de desamonização e impregnação. Todos os gráficos estão plotados sob a mesma escala a fim de se verificar com maior precisão e nitidez qualquer que seja o aumento ou diminuição dos picos característicos. Como pode ser notado pelas Figuras 5.1, 5.2, 5.3, os DRXs apresentam os picos característicos da fase zeolítica referente à estrutura faujasita com intensidades de pico bem definidos. Observa-se também que a amostra amoniacal após passar por procedimentos de calcinação, houve perda significativa de cristalinidade, isso pode ser observado no difratograma da amostra HY. Quanto aos difratogramas indicados pelas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, observa-se que houve perda praticamente total da estrutura do material.

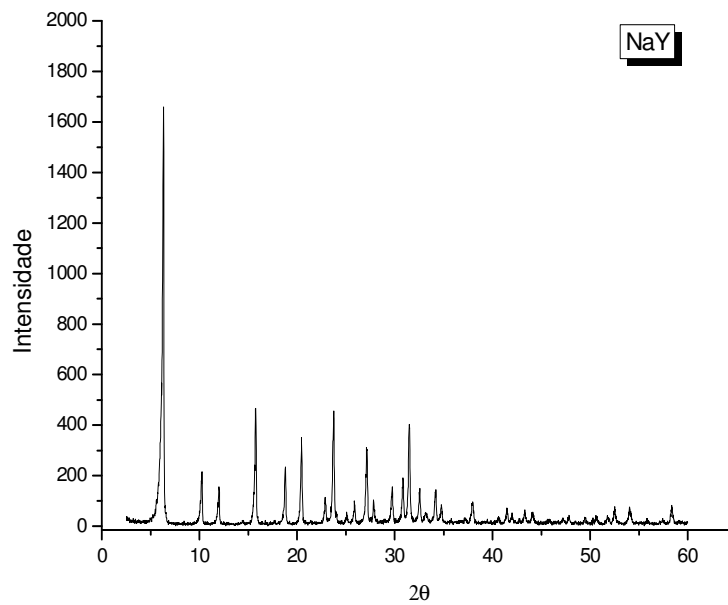


Figura 5.1: Difratoograma de raios-X da zeólita NaY

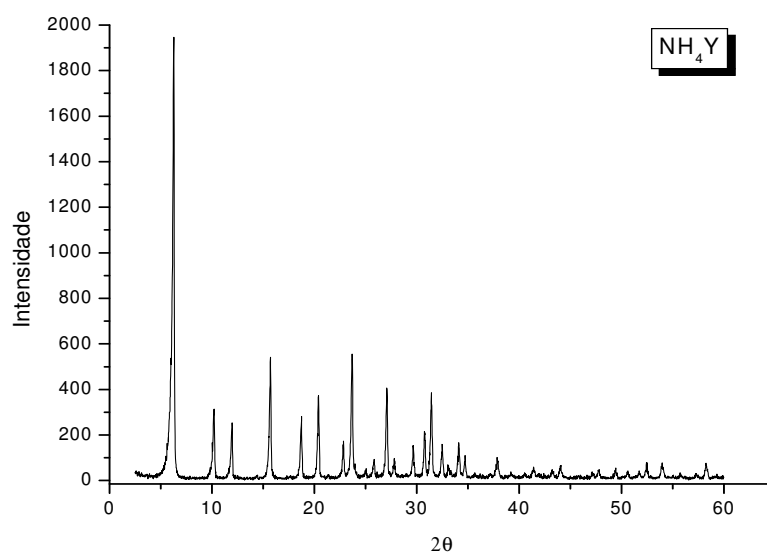


Figura 5.2: Difratoograma de raios-X da zeólita NaY tratada com NH₄Cl

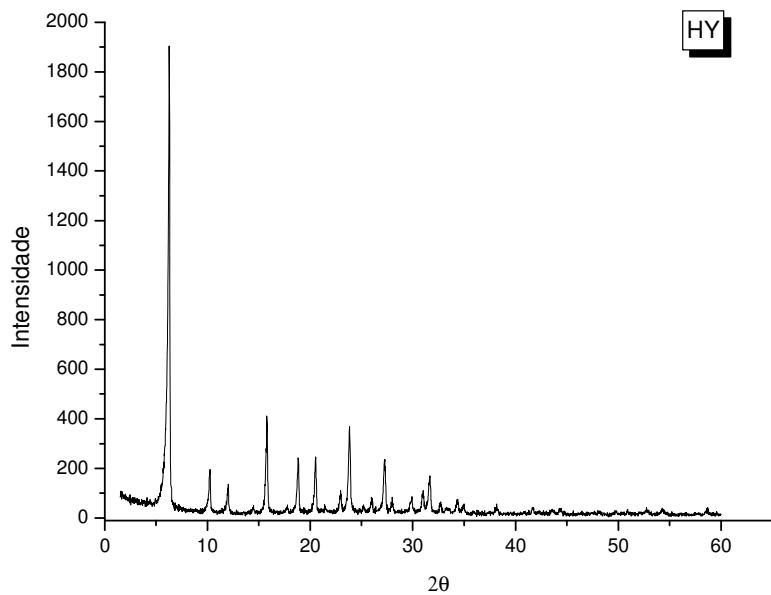


Figura 5.3: Difratoograma de raios-X da zeólita HY

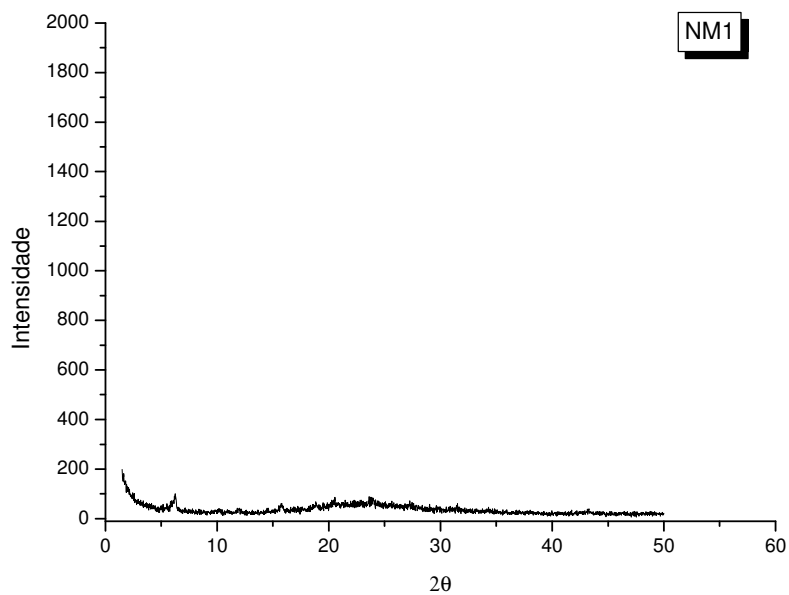


Figura 5.4: Difratoograma de raios-X do catalisador NM1

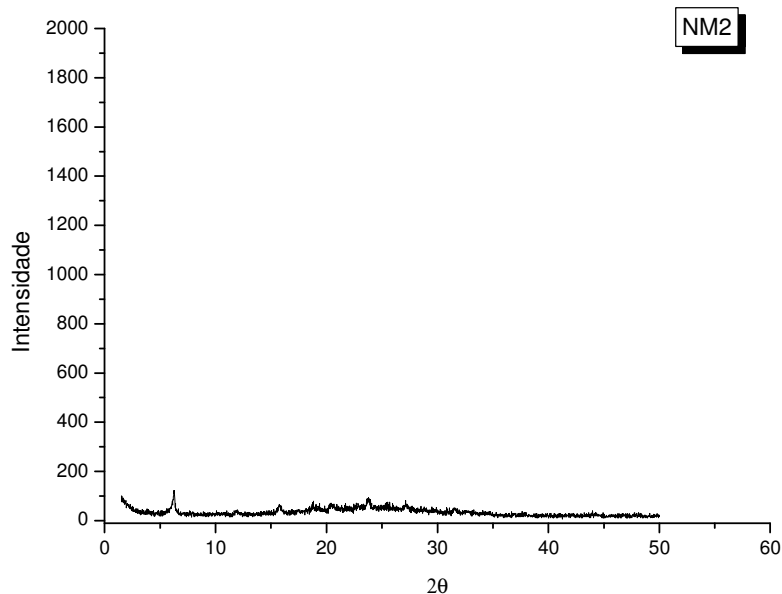


Figura 5.5: Difratoograma de raios-X do catalisador NM2

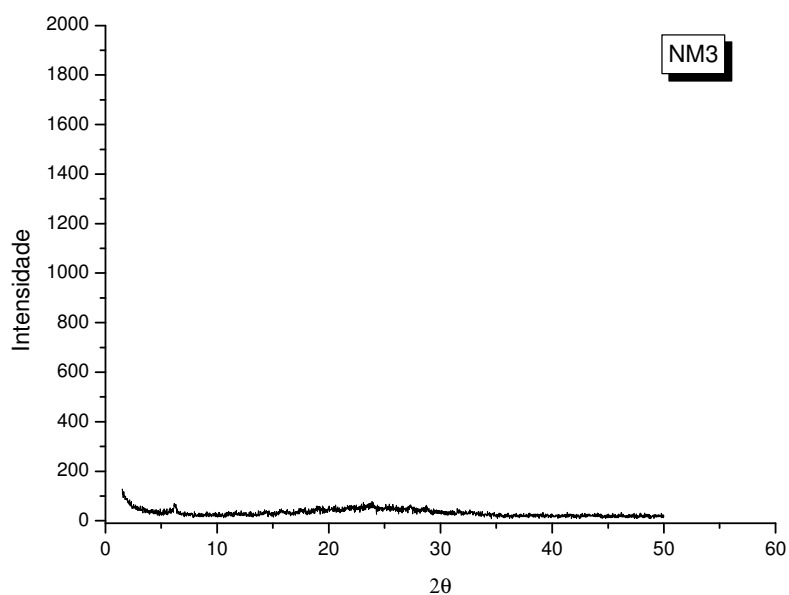


Figura 5.6: Difratoograma de raios-X do catalisador NM3

Para determinação do % cristalinidade relativa, aplicou-se a norma ASTM D 3960 – 80, obtendo-se os valores presentes na Tabela 5.1. Considerou-se inicialmente o material de partida NaY como de cristalinidade de 100%. Foi observado, então, que houve um ganho de cristalinidade para a amostra amoniacal, justificável pelo fato de que a lavagem para remoção

dos cloretos também foi responsável pela eliminação de material amorfo, resíduos, etc. Sendo assim, esta foi tomada como de cristalinidade 100%. Quanto à amostra ácida, HY, houve uma perda significativa na cristalinidade, ocasionada pela calcinação, em que íons cloretos remanescentes na amostra foram os responsáveis pela perda parcial da estrutura. Não foi possível determinar a cristalinidade das amostras NM1, NM2 e NM3, pois como é observado nos respectivos difratogramas, houve perda total da estrutura zeolítica, impossibilitando a identificação dos índices de Miller nos mesmos.

Foi reportado uma perda significativa de cristalinidade em zeólitas NaY e HY após impregnação com Mo e subsequente calcinação em temperaturas acima de 350-400°C (CAMBLOR *et al.*, 1998).

No nosso estudo a perda foi total para os catalisadores, pois além de terem como suporte o HY em que já apresentou baixa cristalinidade, existe a agravante da calcinação após impregnação metálica.

TABELA 5.1
Cristalinidade relativa das amostras (ASTM D 3960 – 80)

| Amostra | \sum <i>Intensidades</i> | Cristalinidade (%) |
|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| NaY | 2244 | 89,05 |
| NH₄Y | 2520 | 100 |
| HY | 1624 | 64,44 |

Fonte: Resultados da pesquisa

5.1.2 Análise textural por adsorção física de N₂ (BET)

Na Tabela 5.2 estão listados os valores apresentados pela análise de determinação da área superficial, área de microporo, volume de microporo e área superficial externa. A zeólita NaY utilizada nos experimentos apresenta um valor de área superficial característico para este tipo de material e em concordância com a literatura (CLERICUZI, 2003; BARROS, 2002) os quais trabalharam com o mesmo material. O ganho de área superficial na amostra amoniacal deve-se ao tratamento recebido durante o preparo com NH₄Cl em que provavelmente resíduos presentes na amostra de partida (NaY) foram removidos durante as subseqüentes lavagens. Em seguida, verificou-se uma perda acentuada de área superficial para a amostra HY, isso se deve

ao processo de calcinação realizado sobre o material, o qual poderia apresentar íons cloreto remanescentes, sendo os principais responsáveis pela destruição da estrutura. Quanto às amostras impregnadas com metais, a perda de área superficial proporcional à ordem crescente da percentagem metálica já era esperada, comportamento que tem sido apontado extensivamente pela literatura (CORMA; MARTÍNEZ; MARTÍNEZ-SORIA, 2001; SATO *et al.*, 2001; ALI; TATSUMI; MASUDA, 2002; SATO *et al.*, 1998). Todos são unânimes em afirmar que a perda pode estar associada à destruição parcial da estrutura zeolítica e/ou bloqueio de poro produzido principalmente após impregnação com Mo.

As outras propriedades físicas também sofreram diminuição significativa, ocasionado pelos mesmos fatores anteriormente citados. Destaque-se aqui que a área superficial externa foi a propriedade que menos sofreu variação entre todos, isso pôde ter refletido positivamente durante os testes catalíticos. Quanto ao catalisador de referência, o mesmo apresenta apenas área superficial e uma elevada área superficial externa. As outras propriedades físicas não apresentam valores, por ausência ou por se tratar de um material comercial, apresentando segredos industriais de preparação.

TABELA 5.2

Resultados de área superficial, área de microporo, volume de microporo e área superficial externa

| Amostra | N ₂ BET (m ² /g) | Área de microporo (m ² /g) | Volume de microporo (cm ³ /g) | Área superficial externa (m ² /g) |
|-------------------|--|---------------------------------------|--|--|
| NaY | 561,02 | 546,174 | 0,288 | 14,848 |
| NH ₄ Y | 604,06 | 593,910 | 0,306 | 10,149 |
| HY | 168,06 | 149,356 | 0,077 | 18,700 |
| NM1 | 50,13 | 37,499 | 0,019 | 12,634 |
| NM2 | 47,53 | 30,988 | 0,016 | 16,538 |
| NM3 | 14,42 | 4,877 | 0,002 | 9,544 |
| REF | 198,20 | 0,000 | 0,000 | 198,196 |

Fonte: Resultados da pesquisa

Segundo Sarbak *et al.* (2007) após impregnação com Ni e Mo, a área superficial das zeólitas NaX e NaY diminui significativamente. Isso significa que parte das cavidades torna-se inacessíveis ao nitrogênio durante a adsorção, provavelmente devido ao bloqueio dos poros.

Cambor *et al.* (1998) realizou impregnação com os metais Ni e Mo e observaram uma redução acentuada da cristalinidade e volume de microporo nas zeólitas USY e beta, que além do efeito da calcinação, a migração dos óxidos metálicos nos canais das zeólitas, bloqueando parcialmente os poros, pôde ter contribuído pela diminuição do volume de microporo.

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

A Tabela 5.3 apresenta a composição química semi-quantitativa das amostras analisadas:

TABELA 5.3
Composição química (% em massa) das amostras analisadas

| Amostra | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | NiO | MoO ₃ | Outros | SiO ₂ / Al ₂ O ₃ |
|---------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------|------------------|--------|--|
| NaY | 65,741 | 22,532 | 11,659 | - | - | 0,068 | 2,92 |
| HY | 73,221 | 24,833 | 1,93 | - | - | 0,015 | 2,94 |
| NM1 | 64,498 | 22,526 | 1,485 | 3,796 | 3,968 | 3,728 | 2,87 |
| NM2 | 58,853 | 20,456 | 1,556 | 3,456 | 8,858 | 6,822 | 2,88 |
| NM3 | 57,429 | 19,432 | 1,353 | 3,352 | 11,516 | 6,918 | 2,95 |
| REF | 60,73 | 13,557 | - | 2,621 | 10,094 | 12,997 | 4,45 |

Fonte: Resultados da pesquisa

De acordo com os resultados de composição química, verificou-se que o átomo de sódio que compensa carga na zeólita foi trocado durante o processo de troca iônica com o NH₄Cl. Quanto aos catalisadores, confirmou-se a presença dos óxidos metálicos obtidos após impregnação e calcinação. Não se pode dizer a percentagem real impregnada, uma vez que se trata de uma análise mais qualitativa. Mesmo assim, observou-se valores crescentes quanto ao MoO₃ impregnado e valores dentro de uma mesma faixa para o NiO. Com relação aos outros óxidos classificados como 'outros', dizem respeito a contaminações presentes nas amostras, reagentes e também a elementos que apresentam mesma energia de excitação, podendo ser inclusive pertencentes a elementos presentes na própria Tabela 5.3.

Também se pôde observar que a razão sílica – alumina apresentada pelo catalisador de referência é superior aos catalisadores suportados em zeólita Y. Essa característica dá ao REF uma maior resistência térmica e física ao material.

5.2 Avaliação catalítica

Para obtenção dos resultados apresentados na Tabela 5.5, foram utilizadas as equações 3, 6 e 7, respectivamente para aquisição da seletividade, da conversão do cumeno, e da taxa reacional. Os resultados de distribuição molar média dos componentes se encontram no Apêndice A:

$$SEL = \frac{\text{moles formados do produto desejado}}{\sum \text{moles formados do produto}} \quad (3)$$

$$X(\%) \text{ cumeno.} = \left(1 - \frac{\%Cumeno_{OUT}}{\%Cumeno_{IN}} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Para a taxa de reação (r) utilizou-se um modelo de pseudo primeira ordem já explorado pela literatura como de bom ajuste para os resultados de hidrocraqueamento do cumeno:

$$(-r) = -\ln(1 - X_{cumeno}) \cdot \frac{F_{cum}}{W} \quad (7)$$

Sendo: F_{cum} o fluxo de cumeno e W a massa de catalisador

Os catalisadores foram avaliados sob as mesmas condições de pressão (30bar), sendo a temperatura de 350°C para os suportes HY com e sem sulfetação e 400°C para os suportes HY com e sem sulfetação, para os catalisadores NM1, NM2 e NM3 e para o catalisador de referência-REF.

Deste modo, a partir dos gráficos nas Figuras 5.4 e 5.5 observou-se que os suportes avaliados na temperatura de 350°C apresentaram baixa conversão e atividade quando comparados com os catalisadores, apenas houve um pequeno aumento quando se elevou a temperatura para 400°C, aumento de conversão este pouco expressivo quando comparado com

o degrau de temperatura. Além disso, não houve muita diferença quando se realizou sulfetação sobre os suportes e avaliados nas mesmas temperaturas, isso era esperado, uma vez que, as fases ativas sulfetadas são formadas apenas quando em presença de metais. Nesse caso, tiveram-se apenas os sítios ácidos atuando no craqueamento do cumeno. Embora tenham apresentado boa seletividade a benzeno e C_3 (Tabela 5.4), quando se verifica na Tabela 5.5 o rendimento a esses produtos não se mostrou muito significativo, restando muito reagente não convertido. A atividade catalítica apresentada por esses suportes está todos na ordem de 10^{-4} , ou seja, apresenta uma velocidade reativa baixa quando comparados com os catalisadores.

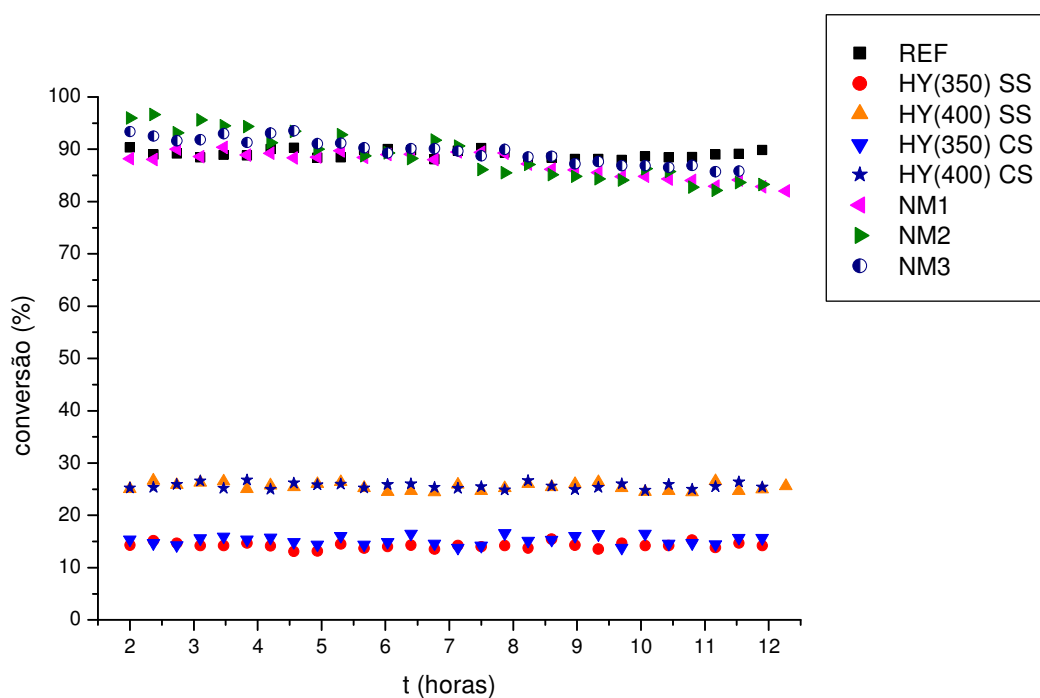


Figura 5.4: Conversão em função do tempo de reação

Fonte: Resultados da pesquisa

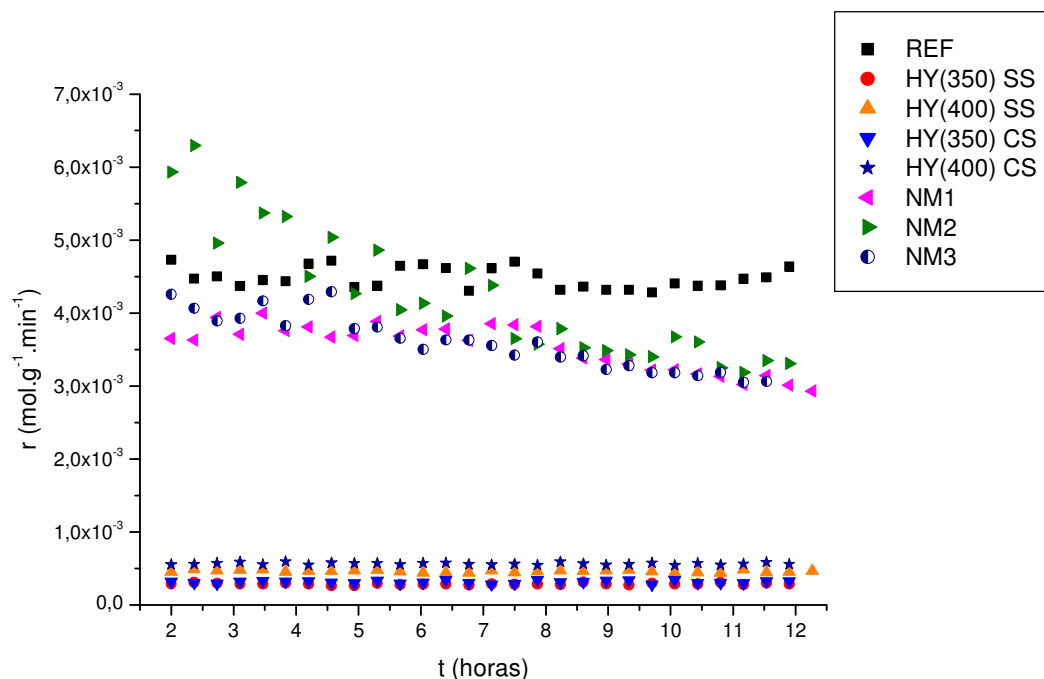


Figura 5.5: Taxa de reação em função do tempo de reação

Fonte: Resultados da pesquisa

Quanto aos catalisadores preparados, os resultados de conversão estão sob a mesma faixa de valores do comercial tomado como referência, este por sua vez, apresentou-se mais estável ao longo de todo o tempo de reação. Vale ressaltar que tal catalisador já se encontrou previamente impregnado com os metais níquel e molibdênio o que provocou maior reatividade no meio e, portanto favorecendo a conversão. Além disso, em se tratando de catalisadores comerciais, os mesmos apresentam composições que são segredos industriais, englobando materiais mesoporosos, aglomerantes e outros aditivos que melhoram o desempenho. Já os catalisadores NM1, NM2 e NM3 depois de aproximadamente 8 horas de reação começaram a se desativar, ocorrendo uma perda sensível na conversão. Podem-se apontar alguns fatores para isso ter acontecido, como por exemplo, coqueificação sobre o catalisador, baixa resistência mecânica dos grânulos de catalisador, que ao se desmancharem pela ação do gás de arraste e da alta pressão puderam ter sido arrastados para fora do leito catalítico. Mesmo diante disso, apresentaram excelente seletividade e rendimento aos produtos da reação. Sendo a conversão aumentada sensivelmente quando se aumentou o teor de MoO_3 . As taxas reacionais dos catalisadores estão sob a mesma ordem reativa (10^{-3}), apresentando, portanto, velocidades de reação, praticamente iguais na faixa de tempo analisada.

TABELA 5.4
Resultados da conversão; seletividade a benzeno e C₃; atividade

| Catalisador | X (%) | SEL _φ (%) | SEL _{C₃} (%) | SEL _{OUTROS*} (%) | r (mol.g ⁻¹ .min ⁻¹) X 10 ³ |
|---------------|--------|----------------------|----------------------------------|----------------------------|---|
| REF (400°C) | 88,973 | 47,106 | 44,969 | 7,924 | 4,464 |
| HY SS (350°C) | 14,239 | 33,278 | 30,283 | 36,439 | 0,290 |
| HY SS (400°C) | 25,494 | 37,918 | 50,007 | 12,075 | 0,465 |
| HY CS (350°C) | 15,20 | 32,279 | 29,343 | 38,378 | 0,315 |
| HY CS (400°C) | 25,621 | 27,247 | 47,161 | 25,593 | 0,566 |
| NM1 (400°C)** | 88,63 | 48,688 | 44,163 | 7,149 | 3,715 |
| NM2 (400°C)** | 90,793 | 40,277 | 53,467 | 6,256 | 4,413 |
| NM3 (400°C)** | 90,812 | 42,442 | 52,410 | 5,149 | 3,743 |

Fonte: Resultados da pesquisa

φ - Benzeno

* OUTROS = Metano, butano, metilpentano, ciclohexano, heptano, etilbenzeno, isopropilciclohexano, n-propilbenzeno, di-isopropilbenzeno, trietilbenzeno.

** Calculados no intervalo de 2 a 8h de reação.

Ficou evidente a partir da Tabela 5.5 que as reações paralelas para formação de compostos hidrogenados, isomerizados e considerados leves foram pouco expressivas. Deste modo os catalisadores preparados se apresentaram seletivos a reação de hidrocraqueamento do cumeno com formação de C₃ e benzeno predominantemente.

TABELA 5.5

Resultados de rendimento a produtos: benzeno e C₃, produtos hidrogenados, produtos isomerizados, produtos leves, outros produtos e a isopropilbenzeno não convertido.

| Rendimento (%) | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|---|-----------|
| Catalisador | (Ø +C ₃) ^a | HIDR. ^b | ISOM. ^c | LEVES ^d | OUTROS* | Fração não convertida (IC ₃ Ø) | Total (%) |
| REF (400°C) | 86,508 | 0,989 | 0,701 | 5,172 | 0,582 | 6,047 | 100 |
| HY SS (350°C) | 11,207 | 5,427 | 0,035 | 0,962 | - | 82,367 | 100 |
| HY SS (400°C) | 26,009 | 2,012 | 0,027 | 1,533 | - | 70,420 | 100 |
| HY CS (350°C) | 8,859 | 3,635 | 0,016 | 1,233 | 0,634 | 85,624 | 100 |
| HY CS (400°C) | 20,211 | 2,092 | - | 3,815 | 1,045 | 72,837 | 100 |
| NM1 (400°C)** | 85,431 | 2,138 | 0,480 | 3,959 | - | 7,991 | 100 |
| NM2 (400°C)** | 89,078 | 1,371 | 0,350 | 4,223 | - | 4,978 | 100 |
| NM3 (400°C)** | 89,379 | 3,074 | 0,198 | 1,559 | 0,02 | 5,770 | 100 |

Fonte: Resultados da pesquisa

^a Benzeno e propeno/propano

^b Compostos hidrogenados: ciclohexano, metilhexano, trimetilciclohexano, etilmetilciclohexano, isopropilciclohexano

^c Compostos isomerizados: n-propilbenzeno, trietilbenzeno, etilbenzeno, di-isopropilbenzeno

^d Compostos leves: C₁, C₂, C₄, isopentano, metilpentano

* OUTROS = n-heptano, C₉

IC₃Ø = Isopropilbenzeno(cumento)

** Calculado no intervalo de 2 a 8h de reação.

Não existe correlação direta entre os resultados de conversão e atividade dos catalisadores preparados e os valores apresentados pela caracterização de determinação da área superficial, os quais foram muito baixos. Apenas a área superficial externa não sofreu alteração significativa, o que pôde provavelmente ter contribuído favoravelmente no desempenho catalítico.

Os metais impregnados estão de fato desempenhando papel importante no meio reacional. Pois, como relata Topsøe *et al.*, (1996) Topsøe *et al.*, (2007) e Lauritsen *et al.*, (2007) citados por Ferraz, (2007), com a adição de promotores, existe uma grande aceitação na literatura de que os átomos de cobalto ou níquel estão localizados nas bordas das nanoestruturas do MoS₂, formando uma nova fase ativa (estruturas Co-Mo-S e Ni-Mo-S) que seriam as responsáveis pelo aumento da atividade. Além disso, existe o efeito “spillover” observado por Delmon, 1997 citado por Du *et al.*, 2005 em que a fase ativa CoMoS adsorve H₂, fornecendo hidrogênios ‘spilt-over’ aos sítios ácidos, onde se formam grupos hidroxilas o que favorece reações de catálise ácida.

O modelo clássico para catálise bifuncional proposto por Mills *et al.*, (1953) e por Weisz e Swegler, (1957) citados por Du *et al.*, (2005) previa a reação em três etapas, envolvendo a difusão da fase gasosa de intermediários olefínicos entre os dois sítios catalíticos. O modelo explica com sucesso um grande número de observações experimentais, mas falha ao explicar o papel do hidrogênio e da sinergia entre os dois componentes catalíticos no controle da seletividade e atividade (ROESSNER; ROLAND, 1996 *apud* DU, 2005).

A ampliação do modelo clássico incorporando o conceito do ‘spillover’(derramamento) de hidrogênio permite uma melhor interpretação experimental dos resultados, incluindo aqueles que não se enquadram no velho teorema. O novo modelo envolve a formação de espécies móveis de hidrogênio superficiais, ou seja, o hidrogênio ‘spilt-over’ favorece a hidroconversão do hidrocarboneto a certa distância do metal, assim todas as etapas reacionais podem acontecer num só sítio (DU *et al.*, 2005).

Spillover de hidrogênio em metais sobre certas condições pode tornar suportes como sílica inerte ou alumina ativas para hidrogenação de olefinas ou benzeno (OHGOSHI *et al. apud* Du *et al.*, 2005). Sem ativação por spillover de hidrogênio, nem sílica nem alumina adsorveriam hidrogênio e ambos seriam inertes na hidrogenação (Du *et al.*, 2005).

6.CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo avaliar catalisadores suportados em zeólitas Y no hidrocraqueamento do cumeno. Deste modo, as conclusões estão listadas a seguir:

O método de preparação da zeólita HY apresentou-se falho, uma vez que o % cristalinidade obtido pelo método ASTM D 3906-80 foi muito baixo quando comparado com o valor padrão considerado. No entanto, a troca iônica realizada sobre a NaY mostrou-se satisfatório, já que o teor de sódio presente na amostra HY foi baixo em relação a NaY.

Os óxidos metálicos impregnados apresentaram teores condizentes com os teóricos desejados.

Quanto à avaliação catalítica observou-se que a sulfetação não influenciou a atividade catalítica dos suportes, apenas a temperatura foi responsável pelo aumento de atividade, mas não tão significativamente. Mesmo com as conversões baixas apresentadas, verificou-se que os mesmos apresentaram sítios ácidos para craqueamento do composto cumeno.

Não houve correlação entre os resultados dos testes catalíticos e as caracterizações de DRX e BET cujos resultados não estiveram dentro de faixas apresentadas pela literatura. Mesmo assim, as conversões apresentadas pelos catalisadores NM1, NM2 e NM3 foram muito boas, comparáveis com o catalisador de referência. Explicação para este fato está no derramamento (Spillover) de hidrogênio sobre os sítios metálicos.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões seguintes fazem parte de uma série de observações colhidas durante a etapa experimental e que não puderam ser executadas por limitação de tempo e material:

- Aperfeiçoar a metodologia de preparação do suporte HY, de modo a manter a cristalinidade do material e sua fase característica, assim como também a área superficial.
- Realizar testes catalíticos com Ni/HY, Mo/HY a fim de se verificar o papel dos metais isoladamente;
- Realizar testes catalíticos com a amostra sódica impregnada com os metais, NiMo/NaHY;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; SHALABI, M. A. **Preparation and Characterization of Co-Mo/SiO₂-Al₂O₃ Catalysts**, the 220th ACS Meeting, Wash. DC, USA, 20-24 August 2000.

ALBERS A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. **Cerâmica**. v.48, p. 34-38, 2002.

ALI, M. A.; TATSUMI, T.; MASUDA, T. Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous sílica-alumina and zeolites as catalyst supports. **Applied Catalysis** v.233, p.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, 2007a.

ALSOBAAI, A. M.; ZAKARIA, R.; HAMMED, B. H. Hydrocracking of gas oil over Ni-W, Ni-Mo, Co-W and Co-Mo catalysts supported on USY zeolite. **AISER**, v.3 p.91-98, 2007.

ASPREY, S. P.; WOJCIECHOWSKI B. W. The Catalytic Cracking of Cumene Interpreted as a Chain Mechanism. **Journal of Catalysis**. v.159, p.246-248, 1996.

ASTRUC, Didier. **Organometallic Chemistry and Catalysis**. Berlin: Springer, 2007.cap.20, p.457-486.

BARROS, D. W. **Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina**. Dissertação(mestrado) 2002. Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

BENAZZI, E. *et al.* New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. **Journal of Catalysis**. v.217, p.376-387, 2003.

BRIDGE, A. G.; GOUD, G. D.; BERKMAN, J. F. In: SPEIGHT, James G.; ÖZÜM, Baki. **Petroleum refining processes**. New York: Marcel Dekker, 2002. cap.17, p.485-537.

CABRAL, R. P. B. **Síntese e avaliação de NiMo/beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocraqueamento do cumeno com piridina**. Tese (doutorado) 2008. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande.

CAMBLOR, M. A. *et al.* Mild hydrocracking of vacuum gasoil over NiMo-beta zeolite catalysts: the role of the location of the NiMo phases and the crystallite size of the zeolite. **Journal of Catalysis**. v. 179, p.537-547, 1998.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Bologna, Italy 2003. **Catalysis Today**. v.77, p.299-314, 2003.

CHEREMISINOFF, Nicholas P. **Handbook of chemical processing equipment**. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2000. cap.4, p.162-243.

- ČEJKA, Jiří; BEKKUM, Herman van; CORMA, Avelino; SCHÜTH, Ferdi. **Studies in Surface Science and Catalysis- Introduction to zeolite science and practice**. Oxford: Elsevier, 2007. 1091p.
- CLERIZUZI, G. Z. **Remoção de enxofre da gasoline em coluna de leito fixo com uso de adsorventes zeolíticos**. Dissertação (mestrado). 2003.Universidade Federal de Pernambuco. Recife.
- CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MATÍNEZ-SORIA, V. Catalytic performance of the new delaminated ITQ-2 zeolite for mild hydrocracking and aromatic hydrogenation processes. *Journal of Catalysis*. v.200, p.259-269, 2001.
- DEGNAN, Jr. T. F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis*. v.13, p.349-356, 2000.
- DEROUANE, Eric G. **Catalysts for fine chemical synthesis-Microporous and mesoporous solid catalysts**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. vol.4. 258p.
- DU et al., The chemistry of selective ring-opening catalysts. *Applied Catalysis*. v. 294, p.1-21, 2005
- EL-SHARKAWY, E. A.; KHDER, A. S.; AHMED, A. I. Structural characterization and catalytic activity of molybdenum oxide supported zirconia catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.102, p.128-137, 2007.
- FARIAS, Francisco Edson Mesquita. **Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de Fe/K**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.
- FERRAZ, Sheila Guimarães de Almeida. **A influência da acidez do suporte de catalisadores Ni-Mo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura de ciclo naftênico**. 2007. Dissertação (mestrado). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. **Princípios Elementares dos Processos Químicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2005.
- GARY, James H.; HANDWERK, Glenn E. **Petroleum Refining: Technology and economics**. New York: Marcel Dekker, 2001. cap.7 p.137-158.
- GIANNETTO, G. P. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990
- GUINET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221p.
- GRUIA, Adrian. Distillate hydrocracking. In: JONES, David S. J. Stan; PUJADÓ, Peter R. **Handbook of petroleum processing**. The Netherlands: Springer, 2006. cap.7, p.287-320.
- HAGEN, Jens. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2.ed.Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 526p.

- KRYLOV, O. V. - Catalysis by Non-Metals. In: ASTRUC, Didier. **Organometallic Chemistry and Catalysis**. Berlin: Springer, 2007. cap.20, p.457-486.
- LAGOEIRO, L.E. **Espectrometria de energia dispersiva de raios-X – EDS**. 2001. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>>. Acesso em 22 Set.2008
- MACEDO, M. I. N. **Uso de zeólitas Ni-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina**. 2003. Dissertação (mestrado). Universidade de Pernambuco, Recife.
- MATAR, S. **Chemistry of petrochemical processes**. Houston: Gulf Publishing Company, 2000. cap.3, p.49-110.
- MATSUMURA, Akimitsu *et al.* Hydrocracking Marlim vacuum residue with natural limonite. Parte 2: experimental cracking in a slurry-type continuous reactor. **Fuel**. v. 84, p.417-421, 2005.
- MAXWELL, I. E. *et al.* Handbook of heterogeneous catalysis. In: GUISET, Michel; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 221p.
- MOYA, S. F. **Síntese e caracterização de titanoaluminofosfatos mesoporosos, meso-TAPO**. 2003. Dissertação (mestrado). Instituto de Química-Unicamp. São Paulo.
- OLIVEIRA, F. J. L. **Sobre a incorporação de metais de transição na peneira molecular AIPO-VPI-5 e seu uso como catalisador para a oxidação de hidrocarbonetos**. 1998. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- RANA M. S. *et al.* Origin of cracking functionality of sulfided (Ni)CoMo/Si₂-ZrO₂ catalysts. **Journal of Catalysts**. V.195, p.31-37, 2000.
- RANA, Mohan S.; SÁMANO, Vicente; ANCHEYTA, Jorge; DIAZ, J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. **Fuel**. V.86, p.1216–1231, 2007.
- RASEEV, Serge. **Thermal and Catalytic Processes in petroleum refining**. New York: Marcel Dekker, 2003. cap.12, p.686-754.
- RIBEIRO, J. **Estudo da substituição de TiO₂ por Ta₂O₅ em eletrodos binários de óxido de rutênio: Preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica**. 2002. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto
- ROBINSON, Paul R. Petroleum processing overview. In: HSU, Chang S.; ROBINSON, Paul R. **Practical advances in petroleum processing**. New York: Springer, 2006. vol. 1 cap. 1, p.1-76.
- ROBINSON, Paul R.; DOLBEAR, Geoffrey E. Hydrotreating and hydrocracking: fundamentals. In: HSU, Chang S.; ROBINSON, Paul R. **Practical advances in petroleum processing**. New York: Springer, 2006. vol. 1 cap. 1, p.177-217.

SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. In: JONES, David S. J. Stan; PUJADÓ, Peter R. **Handbook of petroleum processing**. The Netherlands: Springer, 2006. cap.7, p.287-320.

SARBA, Zenon; FABIŚ, Grażyna; BINKOWSKI, Stawomir. Structural and textural characterisation of NiMo catalysts supported on various zeolites. **Polish Journal of Chemical Technology**. v.9, p.27-32, 2007.

SANTOS, A. C. B.; KOVER, W.B.; FARO, A. C. Transition metal oxides additivated with sulphate or phosphate as catalysts for the cracking of cumene and supports for sulphided nickel-tungsten hydrocracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.153, p.83-101, 1997.

SANTOS, A. C. B.; GRANGE, P.; FARO, A. C. Effect of support sulphidation on the hydrocracking activity of niobi-supported nickel and molybdenum catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.178, p.29-38, 1999.

SATO, K. *et al.* Hydrocracking of diphenylmethane and tetralin over bifunctional NiW sulfide catalysts supported on three kinds of zeolites. **Catalysis Today**. v.45, p.367-374, 1998.

SATO, Koichi; NISHIMURA, Yoichi; HONNA, Kosaku; MATSUBAYASHI, Nobuyuki; SHIMADA, Hiromichi. Role of HY zeolite mesopores in hydrocracking of heavy oils. **Journal of Catalysis**. v.200, p.288-297, 2001.

SAU, Madhusudan *et al.* Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. **Catalysis Today**. v.109, p.112-119, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H **Inorganic Chemistry**. 2.ed. U.K.: Oxford University Press., 1994.

SILVA, M. A. **Síntese e caracterização da peneira molecular AlPO-VPI-5 e Mg-VPI-5**. 2000. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

SOHN, J. R.; SHIN, D. C. Environmentally friendly solid acid catalyst prepared by modifying TiO₂ with cerium sulfate for the removal of volatile organic chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.77, p.386-394. 2008.

SPEIGHT, James G.; ÖZÜM, Baki. **Petroleum refining processes**. New York: Marcel Dekker, 2002. cap.17, p.485-537.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites** 4.ed. . Amsterdam: Elsevier, 2001.

THYBAUT, J. W.; NARASIMHAN, C. S. L., MARIN, G. B. Bridging the gap between liquid and vapor phase hydrocracking. **Cataysis Today**, v.111, p. 94-102, 2006.

URBINA, M. M. **Síntese e caracterização do SAPO-5**. 1997. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Distribuição média molar dos produtos formados nos testes catalíticos

DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DOS PRODUTOS (%mol)

| Catalisador | C ₁ | C ₃ | C ₄ /C ₅ | mC ₅ | C ₆ | mcC ₅ | Ø | cC ₆ | C ₇ | etil Ø | IC ₃ Ø | IC ₃ cC ₆ | nC ₃ Ø | d.IC ₃ Ø | t.etil Ø |
|---------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------|-------|-----------------|----------------|--------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------|----------|
| REF (400°C) | - | 8,320 | - | 1,019 | 79,928 | 0,379 | 8,716 | 0,065 | 0,115 | 0,027 | 1,191 | 0,130 | 0,110 | - | - |
| HY SS (350°C) | - | 0,600 | 0,008 | 0,100 | 88,318 | 0,438 | 0,660 | 0,044 | - | - | 9,261 | 0,567 | - | - | 0,004 |
| HY SS (400°C) | - | 1,690 | - | 0,175 | 88,167 | 0,411 | 1,282 | - | - | - | 8,046 | 0,230 | - | 0,003 | - |
| HY CS (350°C) | 0,056 | 0,487 | 0,053 | 0,033 | 87,983 | 0,475 | 0,536 | - | 0,073 | - | 9,882 | 0,421 | - | - | - |
| HY CS (400°C) | - | 1,525 | 0,220 | 0,234 | 87,659 | 0,441 | 0,881 | 0,086 | 0,124 | - | 8,668 | 0,163 | - | - | - |
| NM1 (400°C) | - | 5,908 | 0,241 | 0,334 | 85,091 | 0,369 | 6,513 | 0,045 | - | 0,010 | 1,162 | 0,266 | 0,060 | - | - |
| NM2 (400°C) | - | 9,573 | 0,181 | 0,614 | 80,804 | 0,353 | 7,212 | 0,016 | - | 0,008 | 0,938 | 0,243 | 0,058 | - | - |
| NM3 (400°C) | - | 8,415 | 0,002 | 0,264 | 82,580 | 0,379 | 6,815 | 0,098 | 0,003 | 0,007 | 0,983 | 0,426 | 0,022 | 0,003 | 0,002 |

C₁ – MetanoC₃ – PropenoC₄ – ButanomC₅ – MetilpentanoC₆ – HexanomcC₅ – Metilciclopentano

Ø – Benzeno

cC₆ – ciclohexanoC₇ – Heptano

etil Ø – Etilbenzeno

IC₃Ø – Isopropilbenzeno (cumeno)IC₃cC₆ – IsopropilciclohexanonC₃Ø – n-propilbenzenod.IC₃Ø – di-isopropilbenzeno

t.etil Ø - trietilbenz

APÊNDICE B – Listagem dos principais reagentes e materiais de laboratório utilizados nos experimentos

- Reagentes

- Zeólita NaY
- Cloreto de amônio (NH_4Cl), P.A, Vetec;
- Nitrato de prata (AgCl), Fisher Scientific Company;
- Nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich;
- Heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), P.A, Merk;
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), P.A, Vetec;
- Dissulfeto de carbono (CS_2); Merk;
- Hexano (C_6H_{14}), 97%, Vetec;
- Cumeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 98%, Aldrich;
- Carbeto de silício ou carborundo (SiC) (inerte)

- Material de laboratório

- Bomba a vácuo;
- Balança analítica;
- Agitador magnético com aquecimento;
- Estufa;
- Kitassato;
- Filtros quantitativos;
- Becker;
- Vidro de relógio;
- Bastão de vidro;
- Funil;
- Balão;