



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

## **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DE METAIS EM SUPORTE SILICOALUMINOFOSFÁTICO.**

Adalício Uzêda ANTUNES JÚNIOR<sup>1</sup>, Maria Isabel do Bú ARAÚJO<sup>1</sup>, Maria Wilma Nunes Cordeiro CARVALHO<sup>1</sup>, Kleberon Ricardo de Oliveira PEREIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campus I, Campina Grande-PB. E-mail: [kleberonric@usp.br](mailto:kleberonric@usp.br). Telefone: (83)2101 1518.

### **RESUMO**

Os processos de hidrocrackeamento catalítico fornecem combustíveis básicos e leves atendendo as exigências da sociedade atual, dentre os catalisadores utilizados neste processo, os silicoaluminofosfatos (SAPO) têm considerável potencial de uso. Estes catalisadores são bifuncionais, pois incorporam duas funções: hidrogenação-desidrogenação representada por uma combinação de dois metais de transição e uma função ácida, representada pelo suporte. Esse trabalho visa avaliar dois métodos de impregnação de metais em suporte silicoaluminofosfático. Realizou-se a síntese do suporte e impregnação dos metais, Mo e Ni, pelos métodos via úmida e excesso de solução. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX). Através dos resultados verificou-se a obtenção do suporte e que as metodologias de impregnação afetaram a cristalinidade do material, porém foram eficientes, visto que as porcentagens teóricas estudadas estão de acordo com as experimentais.

**PALAVRAS CHAVE:** metodologia, hidrocrackeamento catalítico, SAPO-5.

### **1 INTRODUÇÃO**

O Hidrocrackeamento Catalítico (HCC) é um processo importante na indústria de refino de petróleo, pois tem como objetivo converter frações hidrocarbônicas pesadas em frações de menor peso molecular e maior valor agregado. Esse processo, juntamente com o processo de hidrotratamento (que tem como objetivo melhorar a qualidade dos produtos por meio da remoção de compostos indesejáveis), é denominado de Hidrorrefino (HDR) que é definido como um conjunto de processos nos quais as frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado (SILVA et al., 1998).

Com o crescente rigor das novas legislações ambientais por combustíveis de melhor desempenho e a necessidade de utilização de crus cada vez mais pesados,



## Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

com alto teor de nitrogenados, gera uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de hidrocrackeamento, superiores aos empregados até o momento (CABRAL, 2008).

Os catalisadores, utilizados em processo de HCC, são bifuncionais, ou seja, apresentam dois tipos de sítios ativos. A maioria destes catalisadores 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 e a principal função deste é manter uma alta área superficial para o componente ativo e gerar acidez. A função hidrogenante surge a partir do componente ativo e promotor sulfetados. São também responsáveis pelas reações principais, saturam aromáticos, olefinas formadas no craqueamento e protegem o catalisador de envenenamento de coque (ALSOBAAI et al., 2007).

Para reações que requerem catalisadores ácidos, como no caso do HCC, é vantajosa a síntese dos silicoaluminofosfáticos (SAPO's) com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos e vários compostos podem ser utilizados neste tipo de suporte para funcionar como centros ativos, a mais empregada é, usualmente, composta por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente com Co ou Ni, podendo ainda ser utilizados catalisadores a base de metais nobres. Os SAPO's têm considerável potencial de uso como catalisadores ácidos industriais, pois têm sido eficazes na isomerização de n-alcenos, na produção do p-xileno, na oligomerização e na isomerização de olefinas, na conversão do metanol em olefinas leves e na alquilação dos compostos aromáticos (SEELAN e SINHA, 2004).

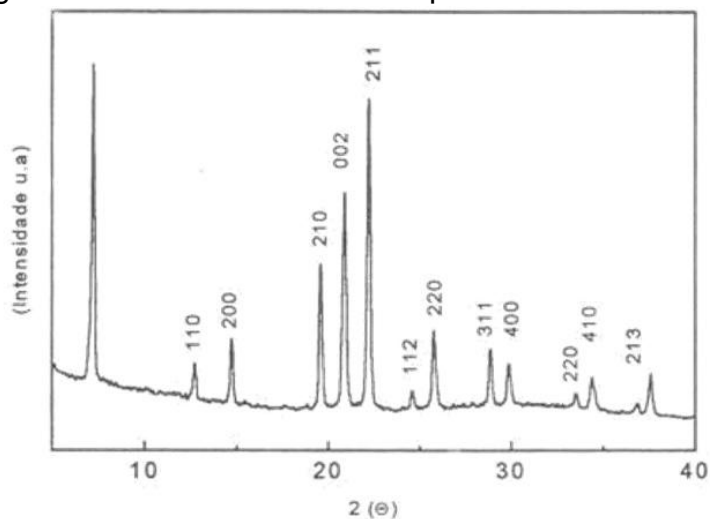
O SAPO-5 (padrão de difração apresentado na Figura 1), é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos aluminofosfatos (AIPO's) (URBINA, 1997), foi obtido pela primeira vez por Wilson et al. (1982). Estes materiais são sintetizados sem cátions alcalinos presentes,



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

usando-se aminas orgânicas e compostos de amônio quaternário como agentes direcionadores. Resultam em materiais com diferenças bastante acentuadas, levando-os a propriedades próprias (BRAGA e MORGON, 2007).

Figura 1 - Difratoograma de Raios-X da amostra padrão SAPO-5.



Fonte: Urbina (1997).

Diante do exposto este trabalho tem como objetivo geral desenvolver catalisadores do tipo SAPO-5 impregnados com Níquel e Molibdênio e propor metodologia de impregnação que seja eficiente na introdução destes metais na estrutura do catalisador.

## 2 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química na Universidade Federal de Campina Grande.

A metodologia de preparação consta de duas etapas: síntese do suporte e impregnação de metais.



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

## **1ª etapa: Síntese do suporte SAPO-5**

A síntese do suporte foi baseada na metodologia proposta por Urbina (1997), utilizando-se o meio bifásico. A composição química molar foi de 0,7 SiO<sub>2</sub>: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,072CTMABr: 4,40 Hexanol: 40 H<sub>2</sub>O.

Inicialmente, adicionou-se pseudoboemita a água deionizada, sob agitação, em seguida adicionou-se ácido fosfórico e a mistura permaneceu em agitação por um período de duas horas. Ao término desse período, adicionou-se trietilamina (direcionador responsável pela geometria do SAPO-5), novamente a mistura permaneceu sob agitação por mais duas horas. Preparou-se uma solução contendo tetraetilortossilicato (TEOS), N-hexanol e brometo de hexadeciltrimetilamônio, e esta foi acrescentada a mistura que estava sob agitação, permaneceu por mais duas horas. Ao término obteve-se um gel, que foi colocado em autoclaves e acondicionado em estufa a uma temperatura de 170°C por um período de 18 horas.

Após esse período o material foi filtrado e seco em estufa a 70 °C por 15 horas (esta amostra foi identificada como: suporte NC) e calcinado em mufla. A calcinação foi realizada em duas fases, na qual a primeira consiste na calcinação com gás nitrogênio à 450°C por um período de 1 hora, e a segunda na calcinação com ar sintético à 550°C por um período de 8 horas (a amostra calcinada foi identificada como: suporte C).

## **2ª etapa: Impregnação de metais**

Os catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 foram preparados utilizando soluções aquosas precursoras de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, respectivamente. As porcentagens utilizadas foram: 8% de MoO<sub>3</sub> e 1% de NiO.



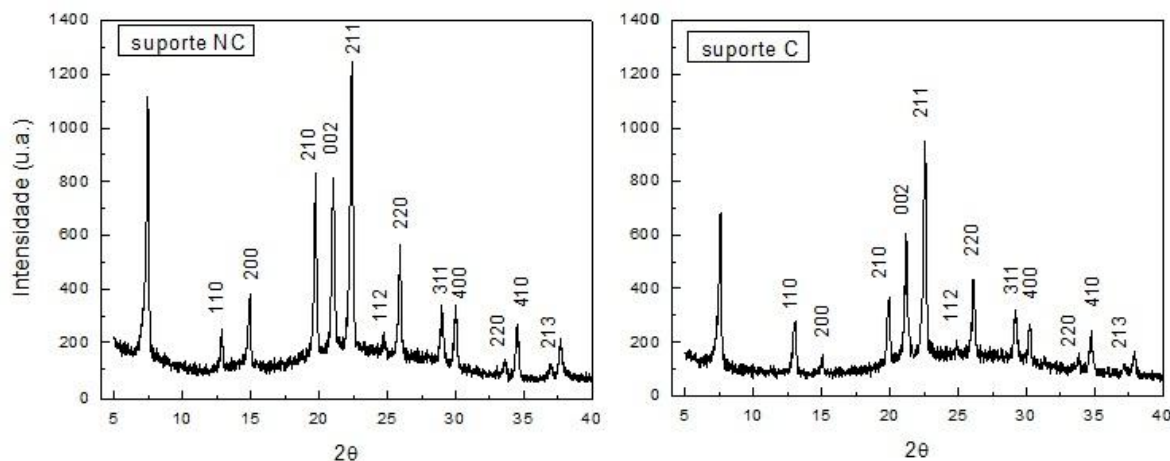


# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas obtidos foram analisados levando-se em consideração o difratograma padrão do SAPO-5 (Figura 1). Os difratogramas das amostras de SAPO-5 antes e depois da calcinação estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 não calcinado e calcinado.



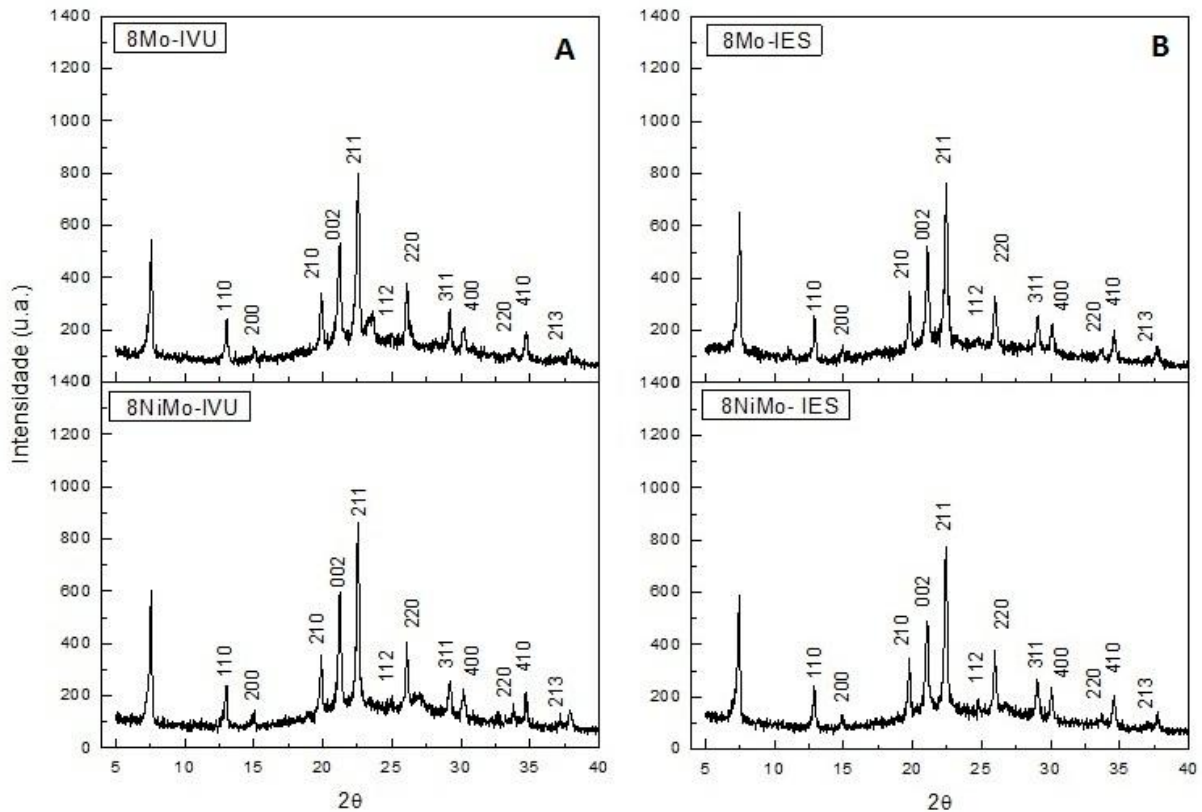
Através dos difratogramas apresentados na Figura 2, é possível verificar que tanto o suporte não calcinado quanto o calcinado apresentam os picos característicos da estrutura do material silicoaluminofosfático, estando de acordo com o padrão apresentado na Figura 1.

Na Figura 3 são apresentados os difratogramas das amostras de SAPO-5 impregnadas com Mo e Ni pelas técnicas via úmida e excesso de solução.

Figura 3 - Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 impregnado por via úmida (A) e excesso de solução (B).



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB



Para avaliação quantitativa da cristalinidade dos catalisadores, foi calculado o percentual de cristalinidade das amostras através da Equação 1, proposta por Miotto e Machado (2006).

$$\% Cris = \left[ \frac{\sum I_a}{\sum I_p} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

% Cris – Percentual de cristalinidade.

$I_a$  – intensidade dos picos da amostra.

$I_p$  – intensidade dos picos da amostra tida como padrão.



# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

O material de partida, ou seja, a amostra de SAPO-5 não calcinada foi considerada como 100% cristalina. O somatório da cristalinidade foi definido como a soma dos principais picos da estrutura cristalina, identificados com os índices: 110, 200, 210, 002, 211, 112, 220, 311, 400, 410 e 213 (Figura 3A e 3B).

Na Tabela 1 são apresentadas as cristalinidades relativas das amostras estudadas.

Tabela 1 - Cristalinidade relativa das amostras.

| Amostras   | $\Sigma$ Cristalinidade | Cristalinidade relativa (%) |
|------------|-------------------------|-----------------------------|
| Suporte NC | 5519,09                 | 100,00                      |
| Suporte C  | 4150,55                 | 75,20                       |
| 8Mo-IVU    | 3534,18                 | 64,03                       |
| 8NiMo-IVU  | 3856,64                 | 69,88                       |
| 8Mo-IES    | 3496,31                 | 63,35                       |
| 8NiMo-IES  | 3546,98                 | 64,27                       |

A partir da Tabela 1, observou-se que os picos característicos da estrutura AFI da amostra calcinada e impregnada sofreram redução em sua intensidade, comportamento observado em todas as amostras, estando de acordo com os difratogramas (Figura 3). Após a impregnação dos metais, verifica-se que a redução da intensidade foi superior em relação a amostra calcinada.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de composição química das amostras em estudo.

Tabela 2 - Composição química das amostras.

| Amostra    | Composição química (%) |                                |                               |                  |      |        |
|------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------|--------|
|            | SiO <sub>2</sub>       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MoO <sub>3</sub> | NiO  | Outros |
| Suporte NC | 28,92                  | 35,79                          | 35,25                         | -                | -    | 0,04   |
| Suporte C  | 29,50                  | 37,64                          | 32,86                         | -                | -    | 0,01   |
| NiMo8-IVU  | 26,33                  | 33,05                          | 31,41                         | 7,59             | 1,05 | 0,11   |
| NiMo8-IES  | 21,72                  | 35,38                          | 34,67                         | 7,17             | 1,08 | 0,01   |





# Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Através da análise dos resultados apresentados, observa-se que o suporte SAPO-5 foi obtido, visto que possui em sua composição  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , compostos característicos na formação de material silicoaluminofosfático. Para os suportes impregnados observa-se que as metodologias propostas apresentaram êxito, pois os metais foram identificados.

Observa-se ainda que a impregnação por via úmida apresentou maior eficiência, pois as porcentagens experimentais dos metais presentes nas amostras se aproximaram da porcentagem teórica.

## 4 CONCLUSÃO

O suporte do tipo SAPO-5, foi obtido pela metodologia utilizada e a cristalinidade do material foi influenciada pela etapa de calcinação e impregnação dos metais, porém a estrutura foi mantida.

O suporte foi impregnado com êxito através das metodologias propostas, porém o método de impregnação via úmida se mostrou mais eficiente para obtenção de catalisadores do tipo SAPO-5.

## AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/CNPq/UFCEG pelo apoio a iniciação científica; Ao Laboratório de Caracterizações da UAEMA/UFCEG, pela caracterização das amostras.

## REFERÊNCIAS

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

