

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES NiMo- SAPO-5 COM DIFERENTES RAZÕES SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A. U. Antunes Júnior<sup>1</sup>; C. E. T. Leite<sup>1</sup>; K. R. O. Pereira<sup>2</sup>; M. W. N. C. Carvalho<sup>1</sup>; T. G. PEREIRA<sup>1</sup>

1-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-140 – Campina Grande- PB – Brasil  
Telefone: (83) 3310-1115 – Fax: (83) 3310-1114 – Email: [adaliciouzeda@hotmail.com](mailto:adaliciouzeda@hotmail.com)  
2-Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-140 – Campina Grande- PB – Brasil  
Telefone: (83) 3310-1178 – Fax: (83) 3310-1178.

**RESUMO:** Os processos de hidrocraqueamento catalítico fornecem combustíveis básicos e leves atendendo as exigências da sociedade atual, dentre os catalisadores utilizados neste processo, os silicoaluminofosfatos têm considerável potencial de uso. Estes catalisadores são bifuncionais, pois incorporam duas funções: hidrogenação-desidrogenação através da combinação de dois metais de transição e uma função ácida, representada pelo suporte. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar catalisadores do tipo SAPO-5, com razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,1; 0,6 e 1,0, suportados com os óxidos NiO e MoO<sub>3</sub>. Os suportes e catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de Raios-X, Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva e Adsorção Física de N<sub>2</sub> pelo método BET. Verificou-se que o material obtido apresentou concordância com as fases cristalinas da literatura e redução da cristalinidade após etapas de calcinação e impregnação. Além disso, verificou-se que a impregnação proporcionou redução brusca na área superficial e volume poroso.

**PALAVRAS-CHAVE:** hidrocraqueamento; catálise heterogênea; SAPO-5.

**ABSTRACT:** The catalytic hydrocracking processes provide basic and light fuels serving the demands of today's society, among the catalysts used in this process, silicoaluminophosphates have considerable potential for use. These catalysts are bifunctional, because incorporate two functions: hydrogenation-dehydrogenation by combining two transition metals and an acid function represented by support. This work aims to synthesize and characterize catalysts SAPO-5 with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios of 0.1, 0.6 and 1.0, with the supported oxides NiO and MoO<sub>3</sub>. The supports and catalysts were characterized by the following techniques: X-ray diffraction spectroscopy, X-ray Energy Dispersive and adsorption of N<sub>2</sub> by BET method. It was verified that the materials obtained were in agreement with crystalline phases of the literature and reduced crystallinity after impregnation and calcination steps. Furthermore, it was verified that the impregnation gave sharp reduction in surface area and pore volume.

**KEYWORDS:** hydrocracking; heterogeneous catalysis; SAPO-5.

### 1. INTRODUÇÃO

Os gasóleos oriundos dos petróleos da Bacia de Campos - RJ, responsável por pela maioria da produção nacional, têm características peculiares bem distintas (alto teor de nitrogenados, elevada acidez naftênica e baixo teor de sulfurados)

daqueles provenientes de petróleos árabes já bastante conhecidos mundialmente. Neste sentido, a pesquisa em processos de hidrorrefino (HDR), mais especificamente o processo de hidrocraqueamento (HCC) torna-se fundamental no que diz respeito à situação atual do petróleo

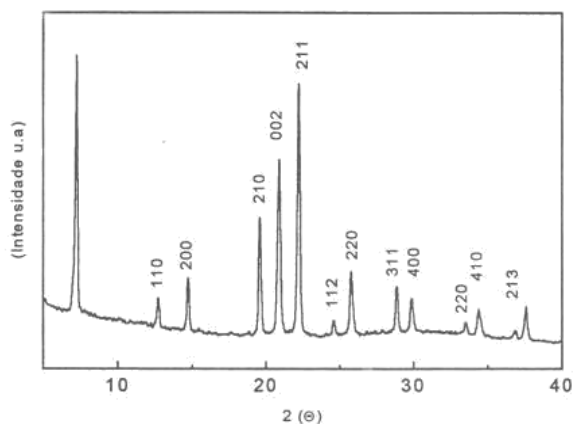


nacional, onde cada vez mais se processa cargas pesadas (Lima e Belato, 2002).

Os catalisadores, utilizados em processo de HCC, são bifuncionais, ou seja, apresentam dois tipos de sítios ativos. 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).

A função hidrogenação-desidrogenação é representada por uma combinação de dois metais de transição dos Grupos VI e VIII, geralmente Ni (ou Co) e Mo (ou W); e a função ácida, representada pelo suporte, é obtida geralmente por aluminas dopadas, silicalumina ou zeólitas, responsável pela quebra das moléculas através de um mecanismo de íons carbênio (Ward, 1993; Martens *et al.*, 1996).

O suporte de interesse no estudo é um silicoaluminofosfático número 5. O SAPO-5 (padrão de difração apresentado na Figura 1) é uma peneira molecular ativa no craqueamento catalítico (Campelo *et al.*, 1991), na isomerização (Oliveira *et al.*, 2010) reações de alquilação (Danilina *et al.*, 2010) e muitas outras reações. O suporte silicoaluminofosfático 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 (AlPO's) (Urbina, 1997).



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

Diante disso, o objetivo geral do trabalho é sintetizar e avaliar suportes catalíticos do tipo SAPO-5 com diferentes razões de sílica-alumina impregnados com os óxidos metálicos de níquel e molibdênio.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

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 dos óxidos metálicos metais.

### 2.1. Síntese do suporte

A metodologia adotada na síntese do SAPO-5 foi baseada nos estudos realizados por Urbina (1997). Neste trabalho foram sintetizados dez suportes de SAPO-5, variando-se a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,1; 0,6 e 1,0 utilizando a composição químico-molar teórica:

$\text{XSiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3: \text{P}_2\text{O}_5: 0,072\text{CTMABr}: 4,4$   
Hexanol:  $40\text{H}_2\text{O}$ , onde X é a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Inicialmente, adicionou-se pseudoboehmita 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  $170^\circ\text{C}$  por um período de 18 horas.

Após esse período o material foi filtrado e seco em estufa a  $70^\circ\text{C}$  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  $450^\circ\text{C}$  por um período de 1 hora, e a segunda na calcinação com ar sintético à  $550^\circ\text{C}$  por um período de 8 horas (a amostra calcinada foi identificada como suporte C).



## 2.2. Impregnação dos óxidos metálicos

Inicialmente, ocorreu a incorporação do óxido de molibdênio no suporte por meio de dispersão física com auxílio de almofariz e pistilo em um intervalo de 30 minutos. O suporte e o óxido metálico foram previamente secos em estufa a 110 °C por 12 horas. Utilizou-se a concentração mássica de 8% de MoO<sub>3</sub> e posteriormente ocorreu a etapa de calcinação do material a 540 °C por 6 horas.

A impregnação com o NiO foi realizada por via úmida, onde utilizou-se como fonte de níquel, o nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Para realizar o processo, inicialmente determinou-se o volume poroso do SAPO-5, já incorporado com MoO<sub>3</sub>, sendo este calculado pela quantidade de água adsorvida. Em seguida, preparou-se uma solução de nitrato de níquel dissolvido em água deionizada e utilizou-se a concentração mássica de 1% para o NiO no catalisador. Ocorreu novamente a calcinação do material de maneira análoga à realizada após a incorporação de MoO<sub>3</sub>.

## 2.3. Caracterização dos materiais

Na caracterização por difração de raios-X (DRX) foi utilizado equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 600 com fonte de radiação CuK $\alpha$ , tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2 °/min e faixa de varredura de 2 $\theta$  = 5 a 40°.

Para análise de espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (EDX), o equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo EDX – 720 Energy dispersive X– Ray spectrometer. A tensão de operação foi de 15 KV e a corrente de 100  $\mu$ A. As amostras foram analisadas na forma de pó em uma atmosfera à vácuo, com canais Na-Sc e Ti-U.

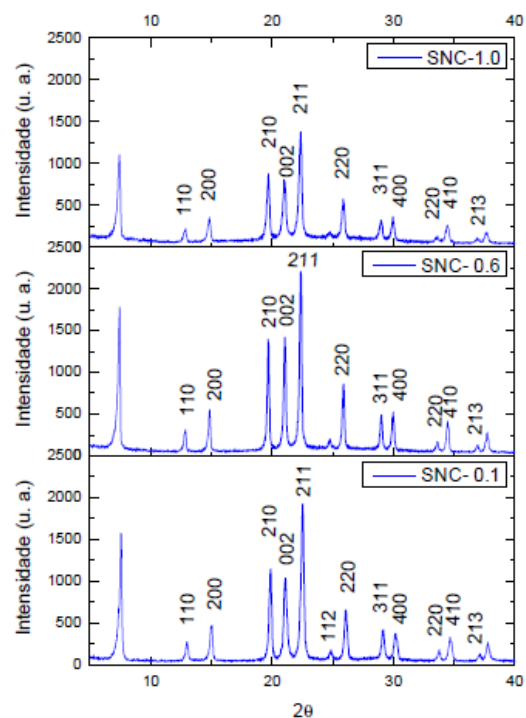
Na Adsorção Física de N<sub>2</sub> pelo método BET, o procedimento consistiu em submeter à amostra a um pré-tratamento a 350 °C sob fluxo de nitrogênio por 10 horas para remoção de umidade e impurezas. Foi utilizado um equipamento da Micromeritics modelo ASAP2020.

Todas as análises de caracterização foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Difração de raios-X

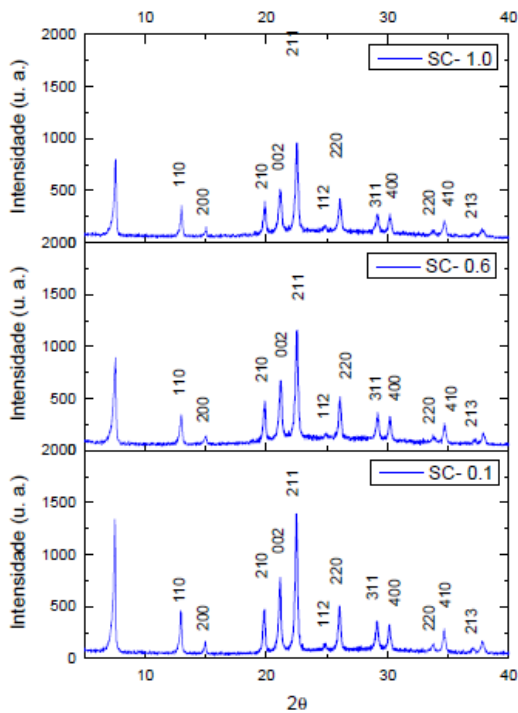
Os difratogramas de raios-X dos suportes não calcinados de SAPO-5 (SNC), calcinados (SC), impregnados com MoO<sub>3</sub> (MoSC) e impregnados com NiO e MoO<sub>3</sub> (NiMoSC) são apresentados na Figuras 2, 3, 4 e 5.



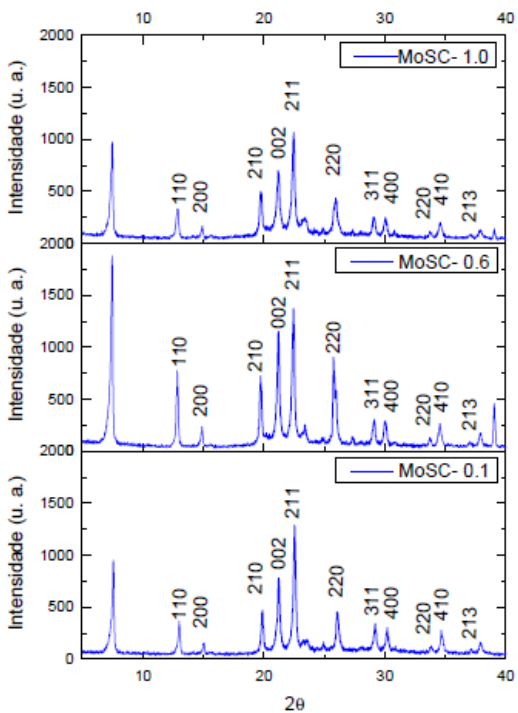
**Figura 2.** Difrátograma de raios-X das amostras de SAPO-5 não calcinada.

Percebeu-se, a partir dos difratogramas apresentados na Figura 2 e Figura 3, que todos os suportes não calcinados e calcinados apresentaram os picos característicos da estrutura AFI, de acordo com o padrão apresentado na Figura 1, porém com intensidades distintas, apresentando todas as amostras esse comportamento.

A etapa de calcinação é imprescindível para que os direcionadores sejam totalmente removidos. Observou-se que após essa etapa ocorreu uma redução da intensidade dos picos característicos do material sintetizado. Segundo Higgins *et al.* (1988), essa redução está relacionada ao aumento nos defeitos estruturais da amostra, ocorridos durante a calcinação pelas altas temperaturas utilizadas no processo, porém sem alterar significativamente a sua estrutura.

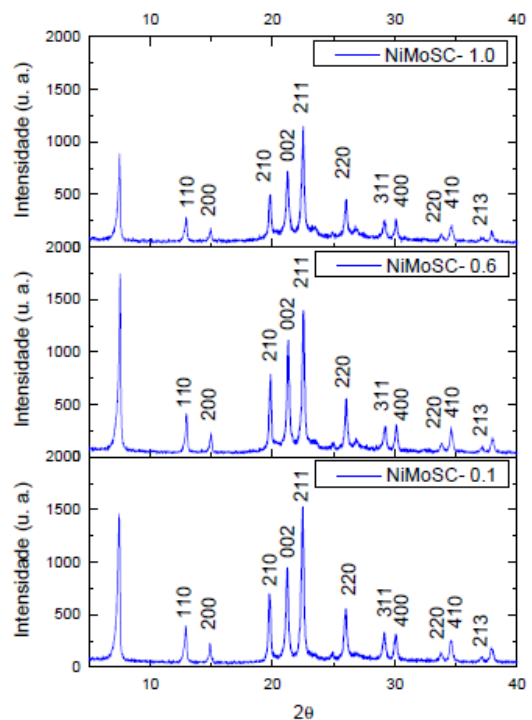


**Figura 3.** Difratoograma de raios-X das amostras de SAPO-5 calcinadas.



**Figura 4.** Difratoograma de raios-X das amostras de Mo-SAPO-5.

Ao observar os difratogramas apresentados na Figura 4 e Figura 5, é possível verificar que, mesmo com a inserção dos óxidos metálicos na estrutura, a estrutura cristalina do SAPO-5 foi mantida devido a presença dos picos característicos, independente da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada. Além disso, verificou-se que as intensidades dos picos foram semelhante às observadas nas amostras calcinadas.



**Figura 5.** Difratoograma de raios-X das amostras de NiMo-SAPO-5.

Para avaliação quantitativa da cristalinidade dos catalisadores, foi aplicada a Norma ASTM D3960–80 para obtenção do percentual de cristalinidade relativa. O material de partida, ou seja, as amostras de SAPO-5 não calcinadas (SNC) foram as mais cristalinas dentre as obtidas e foram consideradas como modelo e atribuída o valor de 100% para cristalinidade do material.

As demais cristalinidades foram definidas em função da cristalinidade da amostra modelo. O somatório da cristalinidade é definido como a soma dos cinco principais picos da estrutura cristalina, neste trabalho foram utilizados os seguintes picos para o cálculo da cristalinidade: 110, 210, 002, 211 e 220. Os resultados seguem expressos na Tabela 1.



**Tabela 1.** Cristalinidade relativa das amostras.

Razão	SNC (%)	SC (%)	MoSC (%)	NiMoSC (%)
0,1	100	63,39	60,49	75,46
0,6	100	47,96	68,34	63,46
1,0	100	66,54	78,36	81,74

A partir da Tabela 1, observou-se que os picos característicos da estrutura AFI dos SAPO's calcinados sofreram redução em sua intensidade em todas as amostras. A partir dos dados da cristalinidade relativa, é possível verificar que as amostras com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  0,1 e 1,0 apresentaram maior resistência a temperatura utilizada na calcinação.

Após a incorporação do óxido de molibdênio, também é possível observar que para as razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mais baixas, a cristalinidade relativa foi menor em relação ao material não calcinado.

Com a impregnação do óxido de níquel, os catalisadores aumentaram sua cristalinidade, com exceção da amostra com razão 0,6. É possível observar, que a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é uma condição importante na manutenção estrutural e cristalina dos silicoaluminofosfáticos do tipo SAPO-5.

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

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da composição química semi-quantitativa dos catalisadores finais (NiMoSC) sintetizados.

**Tabela 2.** Composição química final dos catalisadores.

Razão	$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{P}_2\text{O}_5$ (%)	$\text{MoO}_3$ (%)	$\text{NiO}$ (%)	Outros (%)
0,1	90,96	8,25	1,08	0,05
0,6	89,88	8,91	1,17	0,02
1,0	90,66	8,09	1,28	0,03

A partir da Tabela 2, verificou-se que os resultados de composição química foram satisfatórios para as quantidades mássicas de óxidos metálicos impregnados sobre o suporte silicoaluminofosfático.

Todas as amostras apresentaram resultados aproximados dos valores teóricos, que são de 8 % para o óxido de molibdênio e 1 % para o óxido de níquel. Estes resultados remetem a eficiência do método aplicado nos cálculos e na impregnação para os óxidos, constatando resultados experimentais muito próximos dos valores teóricos.

Além disso, verificou que os catalisadores sintetizados a partir do SAPO-5 são constituídos basicamente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , compostos característicos na formação de material silicoaluminofosfático.

A quantidade de outros componentes foi bastante baixa, indicando assim insignificante quantidade de compostos não esperados.

### 3.3. Área superficial e volume poroso pelo método de BET

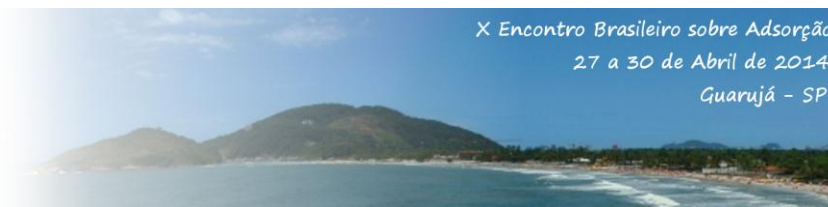
Na Tabela 3 são apresentados os resultados de área superficial e volume poroso das amostras calcinadas.

**Tabela 3.** Área superficial e volume poroso das amostras calcinadas.

Razão	Área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume poroso ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
0,1	251,5	0,17
0,6	229,1	0,13
1,0	181,6	0,12

A área superficial e o volume poroso são propriedades extremamente importantes para materiais com potencial catalítico para a indústria do refino, pois quanto maiores estas propriedades do catalisador, mais espaço terão as moléculas hidrocarbonéticas para reagirem (Cabral, 2008).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3, verificasse que a área superficial diminui à medida que aumenta a razão sílica alumina e que o mesmo comportamento é observado para o volume poroso.



Os resultados de área superficial e volume de poroso dos catalisadores impregnados com os óxidos de Mo e Ni são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Área superficial e volume poroso dos catalisadores finais.

Razão	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume poroso (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
0,1	28,7	0,05
0,6	64,8	0,04
1,0	41,7	0,04

Avaliando os resultados obtidos para os catalisadores finais, verifica-se que com a impregnação dos óxidos metálicos as propriedades texturais são afetadas e ocorre a diminuição da área superficial e o volume poroso.

A amostra NiMoSC- 0.6 foi o catalisador que apresentou o melhor resultado para área superficial (64,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Além disso, verificou-se que para todas as amostras sintetizadas o volume poroso não sofreu variação significativa.

A destruição parcial da estrutura do suporte após a impregnação é atribuída ao efeito da temperatura entre 350-450 °C durante a etapa de calcinação (Theoret *et al.*, 1993; Camblor *et al.*, 1998).

A impregnação dos óxidos metálicos pode ter proporcionado um bloqueio parcial dos poros, e conseqüentemente, a diminuição de volume poroso. Estudos desenvolvidos por Cabral (2008) verificaram que após a introdução de óxidos metálicos em suporte do tipo SAPO-5 e etapa de calcinação, ocorreu uma redução de 70% da área superficial do catalisador em relação ao suporte sintetizado.

## 4. CONCLUSÃO

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

A maior cristalinidade relativa dentre os catalisadores finais para a amostra com razão sílica-alumina de 1,0.

A etapa de impregnação foi eficiente devido ao fato que a quantidade teórica percentual dos óxidos de MoO<sub>3</sub> e NiO apresentaram valores semelhantes aos teóricos. Percentuais semelhantes para todas as razões em análise.

Observou-se redução da área superficial e volume poroso dos catalisadores após a etapa de impregnação e melhor resultados conferidos à razão sílica-alumina 0,6.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

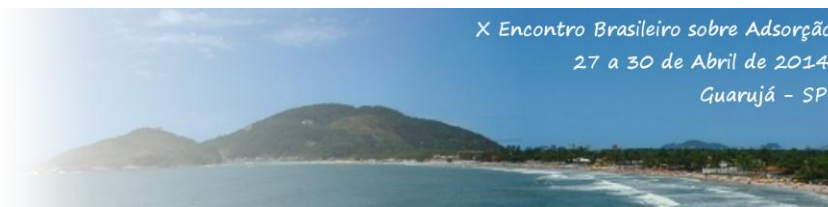
CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; VALENCIA, S. Mild hydrocracking of vacuum gasoil over NiMo-Beta zeolite catalysts: the role of the location of the NiMo phases and the crystallite size of the zeolite, *J. of Catal.*, v. 179, p. 537-547, 1998.

CAMPELO, J. M.; LAFONT, F.; MARINAS, J. M. Hydroisomerization and hydrocracking of n-hexane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts, *Zeolites*, v. 15, p. 97-103, 1991.

DANILINA, N.; KRUMEICH, F.; BOKHOVEN, J. Hierarchical SAPO-5 catalysts active in acid-catalyzed reactions, *J. of Catal.*, v. 272, p. 37-43, 2010.

HIGGINS, J. B.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, A. C.; WOOD, J. D.; KERR, G. T.; ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of Zeolites Beta, *Zeolites*, v. 8, p. 446-452, 1988.

LIMA, J. R. D.; BELATO, D. A. S. Tecnologia de hidrocraqueamento para cargas pesadas. *Rev. Petro & Química*, v. 239, p. 78-82, 2002.



MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A.; WEITKAMP, J. Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. II. Relative rates of primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites, *App. Catal.*, v. 20, p. 283-303, 1996.

OLIVEIRA, A. C.; ESSAYEM, N.; TUEL, A.; CLACENS, J.; TAARIT, Y. B. Structural, acidic and catalytic features of transition metal-containing molecular sieves in the transformation of C4 hydrocarbon, *App. Catal.*, v. 382, p. 10-20, 2010.

THEORET, J.; MARCHAL, C.; DOREMIEUX-MORIN, C.; MAN, P. P.; GRUIA, M.; FRAISARD, J. Solid-state interaction between NaY zeolite and vanadium pentoxide, molybdenum trioxide, or tungsten trioxide, *Zeolites*, v. 13, p. 269-275, 1993.

URBINA, M. M. *Síntese do silico-alumino-fosfato SAPO-5 em meio aquoso e bifásico, sua caracterização e avaliação catalítica*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1997.

WARD, J. W. Hydrocracking processes and catalysts. *Fuel Proc. Tech.*, v. 35, p. 55-85, 1993.

## 6. AGRADECIMENTOS

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao Programa de Recursos Humanos (PRH-25) pela bolsa de graduação concedida.

Aos professores Carlos Heber Ferreira e Gelmires Neves de Araújo do Laboratório de Caracterizações da UAEMa/UFCG pelas caracterizações das amostras.