



SÍNTESE DE CATALISADOR SAPO-5 UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS DE IMPREGNAÇÃO DE METAIS

M. I. B. Araújo¹; A. U. Antunes Júnior¹; K. R. O. Pereira²; M. W. N. C. Carvalho¹

1-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-140 – Campina Grande- PB – Brasil

Telefone: (83) 2101-1115 – Fax: (83) 2101-1114 – Email: isabel_dobu@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) 2101-1438.

RESUMO: Os silicoaluminofosfatos (SAPO) estão dentre os catalisadores que têm considerável potencial de uso no processo de Hidrocraqueamento Catalítico, devido a sua bifuncionalidade, representada por uma combinação de dois metais de transição e a 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 (IVU) e excesso de solução (IES). As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX e BET. Através dos resultados verificou-se a obtenção do suporte de acordo com o SAPO-5 padrão e após impregnação dos metais houve redução na cristalinidade, independente da metodologia utilizada. Em relação à determinação da área, a medida que o metal foi impregnado, a área foi reduzida, sendo o menor valor de 72,03 m²/g apresentado para amostra obtida pelo método IES. Pode-se concluir que os métodos utilizados foram satisfatórios.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocraqueamento; Impregnação de metais; Silicoaluminofosfato.

ABSTRACT: The silicoaluminophosphates (SAPO) are among the catalysts that have considerable potential for use in catalytic hydrocracking process because of its bifunctionality represented by a combination of two transition metals and the acid function represented by supporting. This study aims to evaluate two methods of impregnation of metals in silicoaluminophosphate support. We carried out the synthesis of support and impregnation of the metals Ni and Mo, by wet processing methods (IVU) and excess solution (IES). The samples were characterized by XRD, EDX and BET. From the results verified the obtainment of the support according to the standard SAPO-5 after impregnation of metals decreased crystallinity regardless of the methodology used. Regarding the determination of the area, as the metal was impregnated, the area was reduced, and the lowest value of 72.03 m²/g presented for sample obtained by IES method. It can be concluded that the methods used were satisfactory.

KEYWORDS: Hydrocracking; impregnation of metals; silicoaluminophosphate.

1. INTRODUÇÃO.

A presença de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas em moléculas de petróleo são indesejados, pois esses compostos diminuem a qualidade do petróleo e seus derivados, e são responsáveis pela desativação

dos catalisadores empregados em processos como: Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e Hidrocraqueamento Catalítico (HCC), que objetivam a conversão e o tratamento das moléculas de petróleo.

O Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) é um processo importante na indústria de refino, pois tem o objetivo de converter frações hidrocarbonéticas pesadas em frações de menor peso molecular e



maior valor agregado. Esse processo juntamente com o processo de hidrotreatamento, 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.

Com o crescente rigor das novas legislações ambientais por combustíveis de melhor desempenho e a necessidade de utilização de crus cada vez mais pesados, com alto teor de nitrogenados, é gerada uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de HCC, superiores aos empregados até o momento.

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 hydrogenante 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).

Os materiais silicoaluminofosfáticos (SAPO's) têm se mostrado como materiais potenciais para uso em processos como o HCC. São sintetizados sem cátions alcalinos presentes, usando-se aminas orgânicas e compostos de amônio quaternário como agentes direcionadores. Resultam em materiais com diferenças bastante acentuadas, levando-os a propriedades próprias (BRAGA e MORGON, 2007). Dentre estes materiais tem-se o SAPO-5 (padrão de difração apresentado na Figura 1), que é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos AIPO's (aluminofosfatos) (URBINA, 1997).

Para reações que requerem catalisadores ácidos, é vantajosa a síntese dos SAPO's com altos teores de sílica para aumentar o número dos sítios ácidos e vários compostos podem ser utilizados neste tipo de suporte para funcionar como centros ativos, a mais empregada nos catalisadores para

HCC é, usualmente, composta por sulfetos de metais de transição (Mo ou W) promovidos quimicamente com Co ou Ni, podendo ainda ser utilizados catalisadores a base de metais nobres. Silicoaluminofosfatos têm considerável potencial 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).

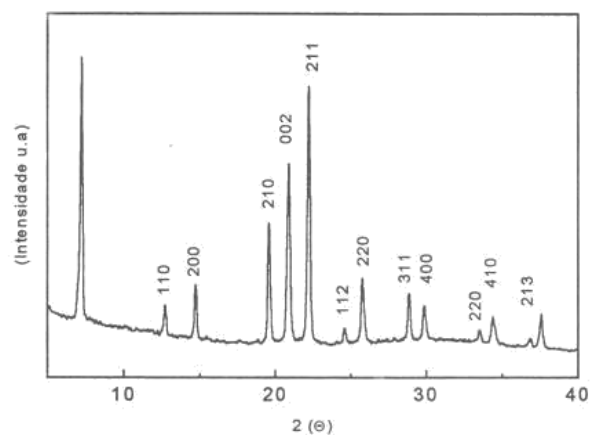


Figura 1 - Difratoograma de Raios-X da amostra padrão SAPO-5.

Fonte: Urbina (1997).

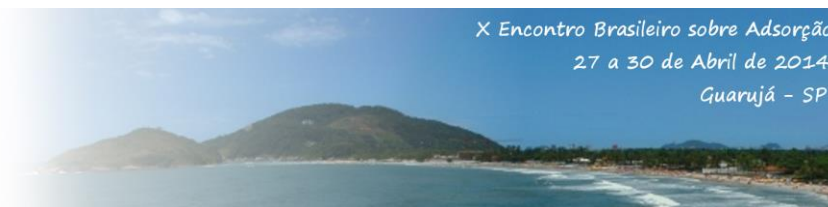
Diante o exposto este trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores do tipo SAPO-5 impregnados com Níquel e Molibdênio e propor uma metodologia de impregnação que seja eficiente para introdução destes metais na estrutura do catalisador, sem comprometimento da mesma.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do suporte os reagentes utilizados foram: Tetraetil Ortossilicato - TEOS (98%, Aldrich), Pseudoboehmita (cedida por empresa do setor), Trietilamina (Merck), Ácido fosfórico (85%, Merck), N-hexanol (Merck) e Brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTMABr (Merck).

2.1. Síntese do suporte SAPO-5

A síntese do suporte foi baseada em estudo desenvolvido por Urbina (1997), utilizando-se o meio bifásico. A composição química molar foi de 0,7 SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 0,072CTMABr: 4,40 HEXANOL: 40 H₂O.



Inicialmente adicionou-se pseudobohemita a água deionizada, sob agitação, até completa homogeneização. 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, novamente a mistura permaneceu sob agitação por mais duas horas. Preparou-se uma solução contendo tetraetilortossilicato (TEOS), Hexanol-1 e brometo de hexadeciltrimetilamônio, e esta foi acrescentada a mistura que estava sob agitação, permaneceu por mais duas horas. Ao término, a mistura foi colocada em autoclaves e acondicionada em estufa a 170 °C por 18 horas.

Após esse período as autoclaves foram retiradas e resfriadas até temperatura ambiente, o material foi transferido para funil de Büchner acoplado a bomba a vácuo e lavado sucessivamente com água destilada. O material foi transferido para um vidro de relógio e colocado em estufa a 70 °C por 15 horas para secagem.

2.2. Impregnação do suporte SAPO-5

Os catalisadores NiMo suportados em SAPO-5 foram preparados utilizando soluções aquosas precursoras de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para obter-se catalisadores suportados com 8% de MoO_3 e 1% de NiO , com base nos estudos desenvolvidos por Félix (2009).

Na impregnação destes metais foram utilizadas duas metodologias:

2.2.1. Via úmida (IVU): Para o emprego dessa metodologia preparou-se solução com água deionizada e a fonte do metal desejado, com auxílio de uma bureta a mesma foi gotejada lentamente sobre o suporte, de modo que o metal permanecesse disperso.

2.2.2. Excesso de solução (IES): Essa metodologia consistiu na imersão do suporte em uma solução contendo a fonte precursora do metal. A mistura foi agitada por 2 horas em um agitador magnético, em seguida transferido para estufa a 65 °C, para que a fase líquida fosse totalmente evaporada

Posterior ao processo de impregnação, de cada um dos metais, o material foi calcinado por seis horas, obedecendo a rampa de calcinação, representada na Figura 2.

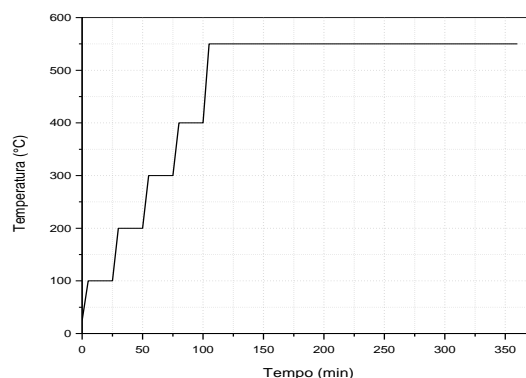


Figura 2 - Rampa de calcinação do material impregnado com os metais Mo e Ni.

As amostras foram codificadas de acordo como é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Identificação das amostras em estudo.

Sigla	Descrição amostra
SNC	Suporte Não Calcinado
SC	Suporte Calcinado
8Mo-IVU	Suporte Impregnado com 8% de Mo pelo método de Impregnação por Via Úmida
NiMo8-IVU	Suporte Impregnado com 8% de Mo e 1% de Ni pelo método de Impregnação por Via Úmida
8Mo-IES	Suporte Impregnado com 8% de Mo pelo método de Impregnação por Excesso de Solução
NiMo8-IES	Suporte Impregnado com 8% de Mo e 1% de Ni pelo método de Impregnação por Excesso de Solução

2.3. Caracterização

O suporte e os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

2.3.1. Difração de Raios X (DRX): nesta caracterização foi utilizado equipamento da



marca Shimadzu, modelo XRD 600 com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ/\text{min}$ e faixa de varredura de $2\theta = 5$ a 40° .

A cristalinidade relativa foi calculada de acordo com a Equação 1, proposta por Miotto e Machado (2006):

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

Em que:

$\sum \text{Cris}$ – Cristalinidade relativa;

$\sum I_a$ – Somatório dos picos da amostra;

$\sum I_p$ – Somatório dos picos da amostra padrão.

2.3.2. 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 μA . As amostras foram analisadas na forma de pó em uma atmosfera a vácuo, com canais Na-Sc e Ti-U.

2.3.3. Análise textural por BET: A análise textural foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. As amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150°C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300°C por 6 horas. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P0) de 0,05 a 0,30.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas para as amostras de SAPO-5 antes e depois da calcinação estão apresentados na Figura 3.

Através da análise da Figura 3 observa-se que o suporte foi obtido e que após a calcinação a estrutura foi mantida, pois os difratogramas apresentam os picos característicos da estrutura AFI, estando de acordo com o padrão apresentado na Figura 1.

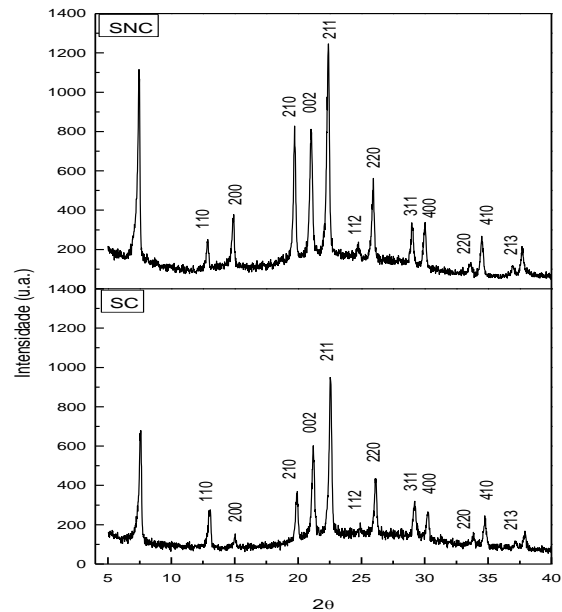


Figura 3 - Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 não calcinado e calcinado.

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas das amostras impregnadas pela técnica via úmida.

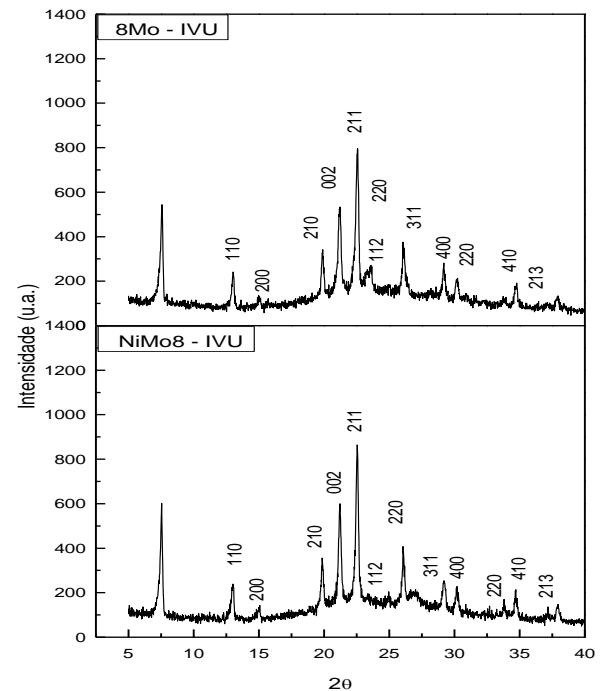


Figura 4 - Difratogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 impregnado pela técnica via úmida.



Na Figura 5 são apresentados os resultados de DRX obtidos pelas amostras impregnadas pela técnica de excesso de solução.

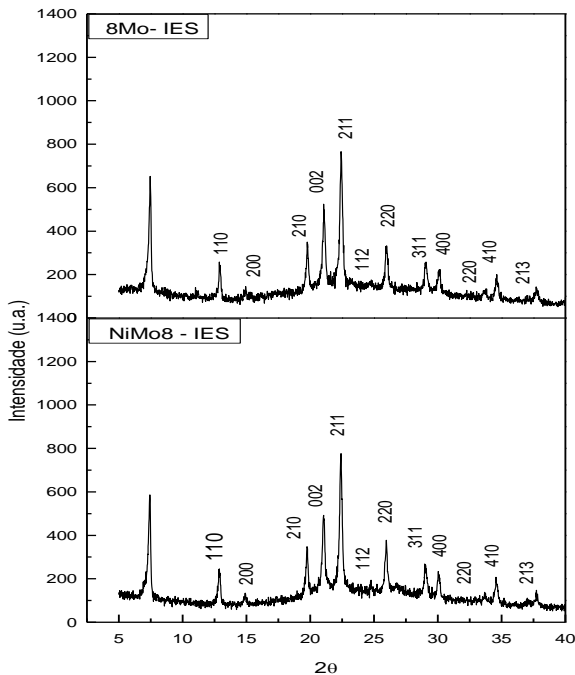


Figura 5 - Difratomogramas de Raios-X do suporte SAPO-5 impregnado pela técnica excesso de solução.

Os difratogramas apresentados nas Figuras 4 e 5 mostraram coerência na formação dos picos característicos da estrutura AFI, porém observa-se redução na cristalinidade dos materiais com a redução na intensidade dos picos característicos em relação a amostra de partida SC.

A partir dos difratogramas calculou-se a cristalinidade relativa das amostras, os resultados são apresentados na Tabela 2.

Através dos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que a amostra calcinada apresentou redução de 24,8 % na intensidade dos picos característicos.

Em relação às amostras impregnadas, verifica-se que o processo de impregnação causou danos a estrutura do material, confirmando o verificado nos difratogramas. Porém a estrutura foi mantida.

Em relação ao suporte a redução para as amostras impregnadas pelo método via úmida, com molibdênio e posteriormente com níquel, a redução foi de 35,97 % e 30,12 %, respectivamente.

Observa-se que as amostras obtidas pelo método de impregnação por excesso de solução, apresentaram redução de 36,65 % quando foi introduzido o metal molibdênio e 35,73 % ao incorporar o níquel.

Tabela 2 - Cristalinidade relativa das amostras.

Amostra	Σ Cristalinidade	Cristalinidade relativa(%)
SNC	5519,09	100
SC	4150,55	75,2
8Mo-IVU	3534,18	64,03
NiMo8-IVU	3856,64	69,88
8Mo-IES	3496,31	63,35
NiMo8-IES	3546,98	64,27

Na Tabela 3 são apresentados os resultados de composição química obtidos por Espectroscopia de Raios X para as amostras sintetizadas.

Através da análise dos resultados apresentados na Tabela 3, é possível verificar, tanto na amostra não calcinada quanto calcinada, a predominância dos elementos característicos do silicoaluminofosfático, ou seja, SiO_2 , Al_2O_3 e P_2O_5 .

Em relação aos catalisadores obtidos por impregnação via úmida, observa-se que a amostra impregnada com molibdênio possui 7,59 % deste metal e 1,50 % de níquel.

Ao se verificar os resultados obtidos pela amostra preparada via impregnação por excesso de solução, observa-se que os valores experimentais estão próximos dos valores teóricos, 7,18 % para molibdênio e 1,08 % para o 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.

Tabela 3 – Composição química das amostras analisadas.

Amostra	Composição química (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MoO ₃	NiO	Outros
SNC	28,92	35,79	35,25	-	-	0,04
SC	29,50	37,64	32,86	-	-	0,00
8NiMo -IVU	26,34	33,05	31,41	7,59	1,50	0,11
8NiMo -IES	21,72	35,38	34,70	7,18	1,08	0,01

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de área superficial obtido pelo método BET.

Tabela 4 – Área superficial do suporte e catalisadores.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)
SC	135,20
8Mo-IVU	95,30
8NiMo-IVU	80,42
8Mo-IES	78,15
8NiMo-IES	72,03

De acordo com Cabral (2008), a área superficial é uma propriedade extremamente importante para materiais com potencial catalítico para a indústria do refino, pois quanto maiores estas propriedades do catalisador, mais espaço terão as moléculas hidrocarbônicas para reagirem.

Wang et al., (2003) sintetizaram suportes SAPO-5 com razão SiO₂/Al₂O₃ 0,25 e obtiveram material com área de 359 m²/g. Os autores ainda citam que com o aumento da incorporação do silício no suporte a área diminui, indicando que os canais uniformes do AlPO₄ são severamente distorcidos com o aumento da incorporação do silício na estrutura. Esse fato foi verificado neste estudo e comprova a redução da área apresentada pelo suporte de 135,20 m²/g, pois o material foi sintetizado com razão SiO₂/Al₂O₃ de 0,7.

Ao avaliar os resultados obtidos pelas amostras impregnadas, verifica-se que com a impregnação dos óxidos metálicos, as propriedades texturais são afetadas, diminuindo-se a área superficial. A amostra 8Mo-IVU foi o catalisador que apresentou o melhor resultado para esta caracterização, obtendo área de 95,30 m²/g.

Para o catalisador 8NiMo-IES a redução foi mais acentuada, chegando a obter uma área de 72,03 m²/g.

Alguns autores atribuem o fato da redução na área superficial de catalisadores, em relação ao seu suporte, devido à destruição parcial da estrutura do suporte após a impregnação do MoO₃ e a calcinação entre 350-450 °C (THORET et al., 1993; OKAMOTO, 1998; CAMBLOR et al., 1998).

Por meio da análise desses resultados observa-se que a impregnação dos metais ocasionou uma diminuição da área superficial e que esta foi mais acentuada no material impregnado pelo método de excesso de solução.

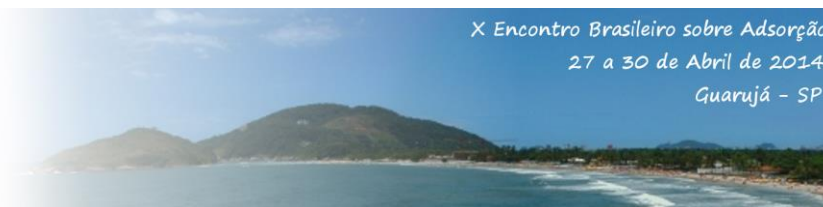
4. CONCLUSÃO

O suporte do tipo SAPO-5, foi obtido pela metodologia utilizada.

A calcinação e posterior impregnação dos metais, por meio das duas metodologias propostas, influenciaram na cristalinidade do material obtido.

O suporte foi impregnado com êxito através da impregnação por via úmida e também através da impregnação por excesso de solução.

Os suportes impregnados pelo método de via úmida apresentaram resultados melhores, pelo fato desses catalisadores possuírem uma maior área superficial.



5. AGRADECIMENTOS

Ao PRH-25/ANP pela concessão da bolsa de iniciação científica.

Ao Professor Dr. Gelmires de Araújo Neves e ao Professor Dr. Heber Carlos Ferreira, coordenadores do LCM/UAEMa/UFCG por viabilizarem a realização das análises de DRX e EDX.

A Professora Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, coordenadora do LabSMaC/UAEMa/UFCG por viabilizar a realização das análises de BET.

6. 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.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 178-188, 2007.

CABRAL, R. P. B., Síntese e avaliação de NiMo/Beta e NiMo/SAPO-5 no hidrocrackeamento do cumeno com piridina. 247f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 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. *Journal of Catalysis*, v. 179, n. 2, p. 537-547, 1998.

FÉLIX, C. R. O. Avaliação de catalisador mesoporoso na reação de Hidrocrackeamento do Cumeno. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande. 2009.

MIOTTO, D. M. M.; MACHADO, N. R. C. F. Utilização de xisto retornado como matéria prima em síntese de zeólitas. *Acta Science Technology*, v. 28, n.1, p. 39-45, 2006.

OKAMOTO, Y.; ARIMA, Y.; NAKAI, K.; UMENO, S.; KATADA, N.; YOSHIDA, H.;

TANAKA, T.; YAMADA, M.; AKAI, Y.; SEGAWA, K.; NISHIJIMA, A.; MATSUMOTO, H.; NIWA, M.; UCHIJIMA, T. A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena-alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina. *Applied Catalysis A: General*, v. 170, n. 2, p. 315-328. 1998.

SEELAN, S.; SINHA, A. K. Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 215, n. 1-2, p. 149-152, 2004.

THORET, J.; MARCHAL, C.; DOREMIEUX-MORIN, C.; MAN, P. P.; GRUIA, M.; FRAISARD, J. Solid-state interaction between NaY zeolite and vanadium pentoxide, molybdenum trioxide, or tungsten trioxide. *Zeolites*, v. 13, n. 4, p. 269-275, 1993.

URBINA, M M. Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica. *Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)*, São Carlos. 1997. 225f.

WANG, L.; GUO, C.; YAN, S.; HUANG, X.; LI, Q. High-silica SAPO-5 with preferred orientation: synthesis, characterization and catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 64, n. 1-3, p. 63-68, 2003.