

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SILICOALUMINOFOSFATOS NAS REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

AUTORES:

Thiago Dantas Santos, Maritza Montoya Urbina, Eledir Vitor Sobrinho, Euribes Sampaio Junior, Marcelo Almeida Soto, Everaldo Tibúrcio Marback de Oliveira da Silva.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Salvador - UNIFACS

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SILICOALUMINOFOSFATOS
NAS REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO**

Abstract

SAPO-11, SAPO-34 and SAPO-5, three molecular sieves, were synthesized from aqueous and non-aqueous media. The samples were characterized by different physico-chemical techniques: X-ray Diffraction (XRD), Spectrometry of X-ray Fluorescence by Energy Dispersive (EDX), Thermogravimetric Analysis (ATG), Spectroscopy in the Infrared (IR) and Specific Surface Area (BET). Samples synthesized from non-aqueous medium possess more acidity and higher activities than those obtained from aqueous medium. The synthesized materials presented structures homogeneous characteristics of SAPO's, and the catalytic activity is in strong dependence with the acidity of the material and the property of selectivity in way of the same. The first examples showed an activity to SAPO-11, produce the monomethyl isomers, the activity studies were carried out over Pt-loaded samples in the presence of H₂.

Introdução

Os catalisadores mais utilizados na indústria do refino de petróleo para a reação de hidroisomerização de alcanos lineares são aqueles que possuem propriedades bifuncionais (materiais que possuem duas funções; ácidas e desidrogenantes). Podem ser formados à base de alumina ou sílica impregnada com metais de transição. Ao mesmo tempo, outros catalisadores, podem chegar a utilizar materiais zeolíticos como suportes, substituindo o material amorfo por material cristalino. Resultados satisfatórios têm sido apresentados evidenciando o aumento da atividade e seletividade para catalisadores no tradicionais em reações de hidroisomerização [JORDÃO *et al.*, 2001; SÁNCHEZ *et al.*, 2006].

Nos últimos anos, com a descoberta, e posterior utilização de novos materiais, os silicoaluminofosfatos, SAPO's, também, têm sido utilizados para reações de hidroisomerização, com indicativo de excelentes resultados [ZHANG *et al.*, 2007]. Estes materiais apresentam estruturas cristalinas com diâmetros de poros similares às zeólitas.

De forma geral as pesquisas realizadas, até o presente momento, para a utilização dos SAPO's em reações de hidroisomerização, dão especial ênfase na topologia do material, concluindo que a natureza unidimensional dos poros no SAPO-11 e SAPO-34, o tamanho cristalino, e a acidez moderada contribui ao desempenho do excelentes comportamentos para reações ramificadas [CHECK *et al.*, 2003].

Embora a seletividade para a hidroisomerização e a extensão da isomerização seja controlada pelas dimensões e pela topologia dos poros, em princípio a atividade do catalisador deve ser relacionada ao número total de sítios ácidos ativos, contanto que todos estes locais sejam acessíveis. Desta forma, para otimizar a utilização de novos catalisadores para reações de hidroisomerização, o número de ácidos ativos disponíveis também deveria ser maximizado [JORDÃO *et al.*, 2001].

Visando dar continuidade na vertente desses trabalhos, esse estudo teve o intuito de sintetizar materiais silicoaluminofosfatos (SAPO's), catalisadores bifuncionais, monometálicos com a impregnação de metais nobres, para serem testados em reações de hidroisomerização.

Metodologia

As sínteses dos silicoaluminofosfatos, foram realizadas utilizando-se o método aquoso e bifásico, conforme escrito em URBINA, 1997 pelos métodos aquoso e bifásico utilizando os seguintes reagentes: pseudo-bohemita, catapal B (74,6 wt%), ácido orto-fosfórico (85 wt%), tetraetil-ortossilicato, sílica fume, dipropilamina, trietilamina, morfolina, brometo de hexadeciltrimetilamônio, n-hexanol. No método aquoso foi realizada uma homogeneização da mistura reacional na medida em que eram adicionados os reagentes. O processo obedeceu à seguinte relação estequiométrica: $x\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:t\text{Direcionador}:w\text{H}_2\text{O}$, $x = 1$. Para uma síntese típica no sistema aquoso, catapal B, ácido orto-fosfórico (85 wt%) e a sílica fumê foram utilizadas como as fontes de alumínio, fósforo e silício, respectivamente. Para realizar a preparação do gel foi misturada a fonte de alumina, água deionizada e posteriormente adicionado o ácido orto-fosfórico. O sistema reacional foi mantido em agitação à temperatura ambiente por duas horas. Em seguida, o direcionador foi adicionado à mistura reacional formando-se um gel, a agitação foi mantida pelo mesmo período de tempo. Após essa etapa, a sílica fumê foi incorporada à mistura reacional. O gel formado foi adicionado a um cadinho de teflon com tampa e na sequência em autoclaves de aço inoxidável, deixando-o em estufa com circulação de ar por um período de 16 a 72 horas na temperatura de 195°C, após esse período, o material formado foi filtrado a vácuo e lavado para posteriormente ser levado à estufa para secagem a temperatura de 110°C por 12 horas. O método bifásico de síntese de silicoaluminofosfatos é oriundo de um gel formado com duas fases distintas, uma que contempla a parte alcoólica proveniente do n-hexanol e outra parte aquosa. Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo de calcinação, para retirada do componente orgânico. O sistema de calcinação era constituído de um forno com programação automática de temperatura com corrente de fluxo vertical. As amostras foram colocadas em um reator de vidro, aquecidas até 480°C, com um aumento gradativo da temperatura de 10°C/min, sob fluxo de N_2 a 150 mL/min. Após esse período o fluxo de N_2 era substituído por ar sintético (superseco) por 5 horas. Na Tabela 1, encontram-se apresentadas às condições utilizadas no processo de preparação dos géis.

Tabela 1.- Condições de preparação dos Silicoaluminofosfatos

CATAL. SAPO	MÉTODO	DIRECIONADOR	Si/Al	EQUAÇÃO	(°C)*	t(h)**
5 A	Bifásico	Trietilamina	0,2	0,2TEOS: Al_2O_3 : P_2O_5 :1,0TEA:40 H_2O :4,4 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$:0,072CTABr	195	38
5 B	Bifásico	Trietilamina	0,3	0,3TEOS: Al_2O_3 : P_2O_5 :1,5TEA:40 H_2O :4,4 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$:0,072CTABr	195	37
5 C	Aquoso	Trietilamina	0,3	0,3 SiO_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 :TEA:40 H_2O	195	24
5 D	Aquoso	Trietilamina	0,2	0,2 SiO_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 :TEA:40 H_2O	195	24
11 A	Bifásico	Dipropilamina	0,3	0,3TEOS: Al_2O_3 : P_2O_5 :DPA:40 H_2O :4,4 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$:0,072CTABr	195	41
11 B	Bifásico	Dipropilamina	0,2	0,2TEOS: Al_2O_3 : P_2O_5 :DPA:40 H_2O :4,4 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$:0,072CTABr	195	41
11 C	Aquoso	Dipropilamina	0,3	0,3 SiO_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 :1,0DPA:40 H_2O	195	41
11 D	Aquoso	Dipropilamina	0,2	0,2 SiO_2 : Al_2O_3 : P_2O_5 :1,0DPA:40 H_2O	195	41
34 A	Aquoso	Trietilamina	0,3	3,0 TEA: P_2O_5 : Al_2O_3 :0,3 SiO_2 :50 H_2O	195	24
34 B	Aquoso	Trietilamina	0,2	3,0TEA: P_2O_5 : Al_2O_3 :0,2 SiO_2 :50 H_2O	195	24

Na impregnação do catalisador foi utilizado 1% de platina, solução H_2PtCl_6 , 85°C. A isomerização do n-hexano foi realizada a 300°C, com WHSV (h^{-1}) = 1; $\text{H}_2/\text{n-hexano}$ (mol)= 5.

Resultados e Discussão

De forma geral os sólidos obtidos na etapa de cristalização apresentaram nos difratogramas de raios-X, somente os picos de difração característicos das estruturas SAPO-34, SAPO-11 e SAPO-5. Na figura 1 mostra-se os difratogramas de raios-X correspondente a amostras típicas dos resultados obtidos, não foram obtidas modificações da estrutura ou amostras com grãos de heterogeneidade superior a um 5% para os casos de maiores teores de Si e modificação nos tempos de envelhecimento da mistura reacional.

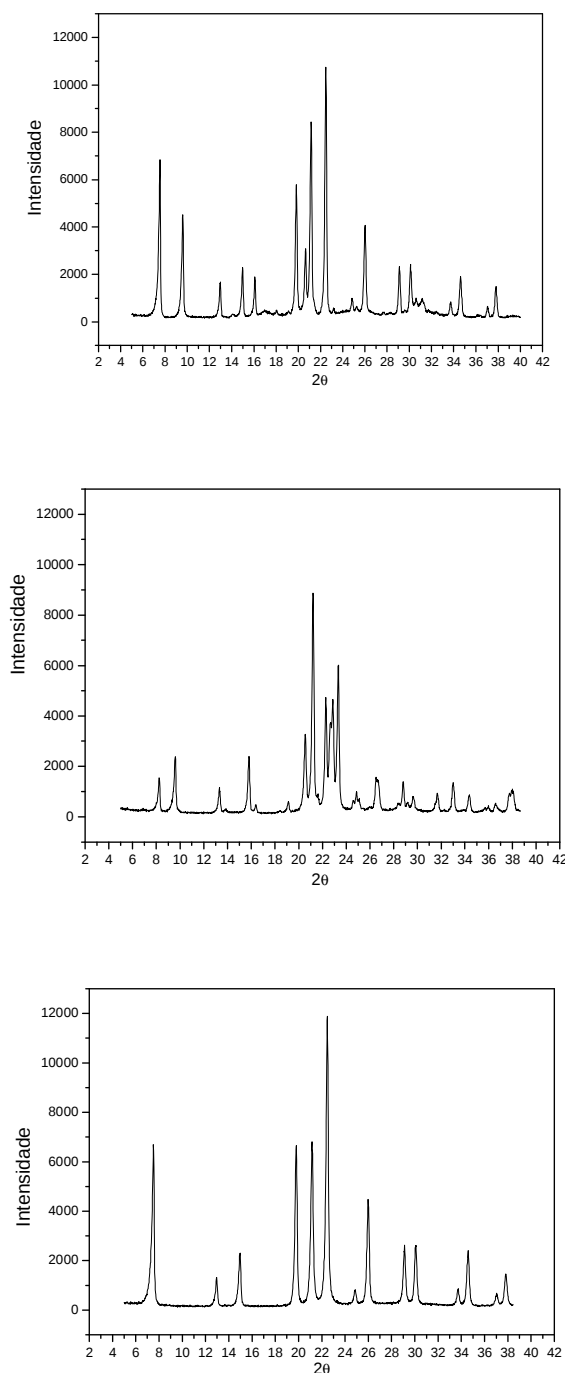


Figura 1 – Diagramas de Difração de Raios-X para amostras características de SAPO-34, SAPO-11 e SAPO-5

A determinação da composição metálica das amostras foi realizada através da análise qualitativo de EDX. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição metálica dos catalisadores determinados por EDX

Amostra	Si (%)	Al (%)	P (%)	Al/P	Pt (%)
5-A	7.447	43.770	48.589	0,9	
5-B	10.797	42.595	46.440	0,91	
5-C	7.977	44.238	47.784	0,92	
11-A	19.719	36.509	43.594	0,84	
11-B	6.545	43.235	50.091	0,863	
11-C	6.800	45.210	47.990	0,94	
11-D	5.830	44.766	49.404	0,906	
11-D-I	5.241	41.044	50.353	0,815	3.177
11-B-I	6.245	42.323	49.538	0,854	1.730
34A	9,781	45,369	44,85	1,01	
34-B	7,681	46,69	46,16	1,01	

Comparando-se as tabelas 1 e 2, é possível observar que as amostras obtidas, apresentaram, de forma geral, para o SAPO-5 e SAPO-11 uma deposição maior do teor de Si, presente na mistura reacional, no sistema aquoso que as apresentadas para o sistema bifásico. Já a amostra de SAPO-11, amostra A, apresentou um teor maior de Si, devido, provavelmente, a Si, depositado na superfície do material, como uma consequência do tempo de envelhecimento para esta amostra. Ao realizar o processo de impregnação do material, o mesmo apresentou uma diminuição do teor de Al do material, compensado com a Platina, o que poderia ser indicativo da utilização da vacância do Al pelo Pt.

Os teores obtidos para a incorporação de metal na amostra encontrou-se acima dos esperados, podendo sinalizar uma acomodação preferencial do cátion Si nos sítios do Al com a consequente deposição do material devido ao tempo de envelhecimento, este fato poderia ter influenciado nos resultados de atividade catalítica obtidos.

Tabela 3. Atividade Catalítica dos SAPO-s para a reação de Isomerização do n-hexano

% Conversão	SAPO-34 B	SAPO-11 B	SAPO-5 A
0,2 % Pt	24	15	6
0,3 % Pt	28	18	8

Na tabela 3, encontram-se apresentados os resultados iniciais dos testes de atividade catalítica. Os resultados obtivos são indicativos que atividade catalítica do material é fortemente dependente da estrutura do SAPO's testado. O teor de Si presente na amostra possui um papel fundamental no processo de avaliação do material devido a presença de ilhas de Si, formadas durante o processo de envelhecimento.

Conclusões

Todos os precursores dos catalisadores preparados apresentaram as estruturas do SAPO 34-11 e 5. Os catalisadores preparados de SAPI-11 e SAPO-34 mostraram-se ativos para as reações de isomerização do n-hexano, sendo que os mesmos são fortemente dependentes da composição obtida no processo de

cristalização. Já as amostras de SAPO-5 apresentaram-se com uma atividade menor em comparação com os outros materiais, o que seria um indicativo da influencia dos sítios ácidos obtidos na amostra.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do CNPq EDITAL CNPQ/MCT Nº 02/2006 - UNIVERSAL, PRH-23 ANP/UNIFACS e ao Departamento de Engenharia e Arquitetura da Universidade Salvador - UNIFACS, Brasil por possibilitarem a execução deste trabalho.

Referências Bibliográficas

JORDÃO, M.; **Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt Suportados na Zeólita HY**. São Paulo, Universidade Federal de São Carlos, 2001.

SÁNCHEZ, P.; DORADO, F.; RAMOS, M.; ROMERO, R.; JIMÉNEZ, V.; VALVERDE, J., **Hydroisomerization of C₆-C₈ n-alkanes, cyclohexane and benzene over palladium and platinum beta catalysts agglomerated with bentonite**. Applied Catalysis A: General 314 (2006) 248-255.

ZHANG, S.; CHEN, S.; DONG, P.; JI, Z.; ZHAO, J.; XU, K.; **Synthesis, characterization and hydroisomerization catalytic performance of nanosize SAPO-11 molecular sieves**. Catalysis Letters, Vol. 118, Nº 1-2, 2007.

CHECK, M.; CALERO, S.; MAESEN, T.; VLUGT, T.; VAN BENTHEM, L.; VERBEEK, G.; SCHNELL, B.; **Interplay of entropic and memory effects in diffusion of methane in silicalite zeolites**. J. Catal. 214 (2003) 88.