



ESTUDO DA APLICAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA NO SISTEMA CATALÍTICO DO PROCESSO DE HOCC

Raquel Bastiani

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Victor Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques
Lam Yiu Lau

Rio de Janeiro
Novembro de 2012

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA NO SISTEMA
CATALÍTICO DO PROCESSO DE HOCC

Raquel Bastiani

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Marcelo Maciel Pereira, D.Sc.

Prof. Evandro Brum Pereira, D.Sc.

Dr^a. Sonia Maria Cabral de Menezes, D.Sc.

Dr. Henrique Soares Cerqueira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2012

Bastiani, Raquel

Estudo da Aplicação da Zeólita Ferrierita no Sistema Catalítico do Processo de HOCC/ Raquel Bastiani. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVIII, 193 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henrique

Lam Yiu Lau

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 28-37, 49, 70-72, 113-116, 157-159, 181-182.

1. Processos de craqueamento catalítico de alta produção de olefinas. 2. Ferrierita. 3. Estabilização de sítios ácidos com espécies de fósforo. I. Teixeira da Silva, Victor et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA ZEÓLITA FERRIERITA NO SISTEMA CATALÍTICO DO PROCESSO DE HOCC

Raquel Bastiani

Novembro/2012

Orientadores: Victor Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques
Lam Yiu Lau

Programa: Engenharia Química

Este trabalho se propôs a aumentar a produção de olefinas leves utilizando a zeólita FER no sistema catalítico do processo de craqueamento catalítico de alta produção de olefinas (HOCC). Para que a FER possa ser utilizada neste processo é necessária a retenção da sua atividade catalítica após a desativação hidrotérmica. Com este propósito, dois métodos potenciais foram examinados: impregnação com fosfato e tratamento com aluminofosfatos (AIPO). Os resultados indicaram que ambos métodos são eficazes, sendo o tratamento com AIPO o melhor tratamento, aumentando em 2,4 vezes a atividade da zeólita FER no craqueamento catalítico do n-hexano a 550 °C em comparação com a zeólita não tratada. O craqueamento catalítico de gasóleo a 600 °C confirmou o potencial uso da zeólita FER no sistema catalítico do processo de HOCC, aumentando a olefinicidade dos produtos e dos rendimentos de propeno e de olefinas leves.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE APPLICATION OF FERRIERITE ZEOLITE IN THE CATALYTIC
SYSTEM OF THE HOCC PROCESS

Raquel Bastiani

Novembre/2012

Advisors: Victor Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Lam Yiu Lau

Department: Chemical Engineering

This study had the purpose of increasing the production of light olefins using the FER zeolite in catalyst system of the high-olefin catalytic cracking processes (HOCC). As FER can be used in this process, it is necessary to retain its catalytic activity after the hydrothermal deactivation. For the achievement of this purpose, two potential methods were studied: phosphate impregnation and aluminophosphates treatment (AIPO). The results indicated that both methods were effective, where AIPO was the better option, increasing 2.4 times the FER zeolite activity in the catalytic cracking of n-hexane at 550°C compared to untreated zeolite. The catalytic cracking of gasoil at 600 °C confirmed the potential use of FER zeolite in the HOCC process catalyst system, as it increases the products olefinicity and the yields of light olefins and propene.

AGRADECIMENTOS

A PETROBRAS/CENPES por ter propiciado o todo suporte necessário para a realização desta tese.

Aos meus orientadores Prof. Victor Teixeira da Silva, Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques e Dr. Lam Yiu Lau pela orientação desta tese.

Ao Oscar Rene Chamberlain Pravia e Raul Rawet por terem acreditado na relevância deste trabalho para a PETROBRAS.

A Sonia Maria Cabral de Menezes pela importantes discussões nas análises de RMN no estado sólido.

Ao Prof. Marcelo Maciel Pereira, a Bianca Guatiguaba e a Paula Rocha pelos testes de craqueamento catalítico do n-hexano apresentados nos Capítulos III, IV, V e VI.

A Rosana Wasserman pelo preparo das amostras.

A Ivanilda Barboza do Espírito Santos e Késia Freitas Ferreira pelos testes de craqueamento catalítico do gasóleo apresentados nos Capítulos III e VI.

Ao Leandro Correia da Silva pelas análises de PIANO e GC x GC-FID do efluente líquido dos testes de craqueamento catalítico do gasóleo.

A Gilmar Batista da Cruz Ledo Ferreira e a Bárbara Lima dos Santos Abade pelas análises de caracterização textural.

A Naira Machado da Silva Ruiz pela aquisição dos espectros de RMN apresentados nos Capítulos III, IV e V.

A todos os técnicos do CENPES/PDAB/TFCC que contribuíram na avaliação e caracterização dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Ao Rafael da Cunha Pellegrini, meus pais e irmãos pela compreensão, carinho, respeito e paciência.

A eterna companhia de Zeca e Jolie, os melhores cães do mundo, que permaneceram o tempo todo ao meu lado, ajudando a escrever esta tese.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	2
CAPÍTULO I – FUNDAMENTOS	4
1.1. PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES	4
1.1.1. Conceito de refinaria petroquímica	7
1.1.2. O processo de HOCC	8
1.1.2.1. Descrição do processo e rendimentos	9
1.1.2.2. Principais variáveis operacionais	13
1.1.2.3. Estágio de desenvolvimento	15
1.2. USO DA ZEÓLITA FERRIERITA (FER) EM SISTEMAS CATALÍTICOS DE PROCESSOS DE HOCC	15
1.2.1. A estrutura da ferrierita (FER)	15
1.2.2. Síntese	16
1.2.3. Aplicações da zeólita FER em reações catalíticas	17
1.3. AUMENTO DA RETENÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE ZEÓLITAS FRENTE A DESALUMINIZAÇÃO HIDROTÉRMICA	19
1.3.1. Estratégias para aumentar a retenção dos sítios ativos da zeólita FER frente a desaluminização hidrotérmica	20
1.3.1.1. Impregnação de zeólitas com compostos de fósforo	21
1.3.1.2. Tratamento de zeólitas com aluminofosfatos (AlPO)	21
1.4. MECANISMOS DE REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO EM ZEÓLITAS	22
1.4.1. Mecanismos de iniciação	22
1.4.1.1. Craqueamento de parafinas em sítios ácidos de Lewis	22
1.4.1.2. Craqueamento de parafinas em sítios ácidos de Brønsted	22
1.4.2. Mecanismos de propagação	23
1.4.2.1. Mecanismo monomolecular ou protolítico de propagação	23
1.4.2.2. Mecanismo bimolecular de propagação	25
1.4.2.3. Considerações à cerca dos mecanismos de propagação: monomolecular e bimolecular	25
1.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO	26
1.5.1. Técnicas de RMN aplicadas ao estudo de zeólitas	28
1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS	39
2.1. ZEÓLITAS	39
2.2. TRATAMENTOS PARA ESTABILIZAÇÃO DA H-FER	39
2.3. DESATIVAÇÃO DAS AMOSTRAS POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO	39
2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ZEÓLITAS ORIGINAIS E MODIFICADAS	41
2.4.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X	41
2.4.2. Análise textural	41
2.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ²⁷ Al (RMN-MAS), do ²⁹ Si (RMN-MAS) e do ³¹ P (RMN-MAS)	41
2.4.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	42
2.5. TESTES CATALÍTICOS	42
2.5.1. Craqueamento catalítico do n-hexano	42
2.5.2. Avaliação em condição de HOCC (High-Olefin Catalytic Cracking ou craqueamento catalítico de alta produção de olefinas)	44
2.6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	49
CAPÍTULO III – POTENCIAL DA ZEÓLITA FERRIERITA EM SISTEMAS CATALÍTICOS PARA HOCC	51
3.1 INTRODUÇÃO	51
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	54
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
3.3.1. Craqueamento catalítico do n-hexano	56
3.3.2. Avaliação em condição de HOCC	61
3.3.3. Discussões entre os testes catalíticos: craqueamento catalítico do n-hexano e avaliação em condição de HOCC	68
3.4. CONCLUSÕES	70
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
CAPÍTULO IV – ESTABILIZAÇÃO DA FERRIERITA PELA ADIÇÃO DE FÓSFORO	74
4.1. INTRODUÇÃO	74
4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	75
4.2.1. Desativação hidrotérmica da ferrierita	75

4.2.2. Conceitos de estabilidade térmica e hidrotérmica ao colapso da estrutura e retenção dos sítios ativos	77
4.2.3. Estratégias para aumentar a retenção dos sítios ativos da ferrierita frente a desaluminização hidrotérmica	77
4.2.3.1. Adição de Fósforo	78
4.2.3.1.1. Hipóteses para o efeito da estabilização com fósforo	83
4.3. PREPARO DAS AMOSTRAS	85
4.3.1. Estabilização de H-FER por impregnação de dihidrogenofosfato de amônio (NH ₄ H ₂ PO ₄)	85
4.3.2. Lavagem da P-FER com água quente	86
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.4.1. Propriedades da FER modificada com fósforo	87
4.4.2. Atividade da FER modificada com fósforo	89
4.4.2.1. Propriedades da FER modificada com fósforo e lavada com água	91
4.4.3. RMN-MAS do ²⁷ Al e do ²⁹ Si da FER modificada com fósforo	92
4.4.3.1. RMN-MAS do ²⁷ Al e do ²⁹ Si da P-FER C	92
4.4.3.2. RMN-MAS do ²⁷ Al e do ²⁹ Si da P-FER St	96
4.4.4. RMN-MAS do ³¹ P da FER modificada com fósforo (P-FER C e P-FER St)	101
4.4.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) da FER modificada com fósforo (P-FER C e P-FER St)	104
4.5. CONCLUSÕES	112
4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
CAPÍTULO V – ESTABILIZAÇÃO DA FERRIERITA PELA ADIÇÃO DE AIPO	118
5.1. INTRODUÇÃO	118
5.1.1. Tipos de AIPO	118
5.1.2. Uso de ligantes na produção de catalisadores	119
5.1.3. Uso de AIPO na produção de catalisadores zeolíticos extrudados	120
5.1.4. Uso de AIPO na produção de catalisadores zeolíticos para o processo de FCC	122
5.2. PARTE EXPERIMENTAL	126
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
5.3.1. Propriedades da FER tratada com AIPO (AP-FER)	128
5.3.2. Atividade da FER tratada com AIPO (AP-FER)	132

5.3.3. RMN-MAS do ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P da FER tratada com AIPO (AP-FER)	138
5.3.3.1. Influência da razão P/Al do AIPO na estabilização da FER pelo método impregnação com gel de AIPO	138
5.3.3.2. Comparação entre os métodos de estabilização AP-FER para o AIPO de razão P/Al de 1,33	149
5.4. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	156
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
CAPÍTULO VI – USO DA ZEÓLITA FERRIERITA ESTABILIZADA COM COMPOSTOS DE FÓSFORO EM SISTEMAS CATALÍTICOS PARA HOCC	161
6.1. INTRODUÇÃO	161
6.1.1. Efeito da adição de fósforo na seletividade das zeólitas ao craqueamento	161
6.2. PARTE EXPERIMENTAL	164
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	165
6.3.1. Avaliação em condição de HOCC	166
6.3.2. Comparação entre os testes catalíticos: zeólitas protônicas e zeólitas tratadas com compostos de fósforo e desativadas hidrotermicamente	178
6.4. CONCLUSÕES	180
6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	181
ANEXO I – DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE FÓSFORO POR RMN-MAS DO ^{31}P	187
ANEXO II – PREPARO DAS AMOSTRAS AP-FER M E AP-FER I	192

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura da FER. A primeira ilustração refere-se ao anel de dez membros e a segunda ao anel de oito membros [54].	16
Figura 1.2 – Esquema de reação para o craqueamento de uma parafina em um sítio ácido de Bronsted [92].	23
Figura 1.3 – Tipos de íons carbônio conforme a posição onde ocorre a protonação: (a) carbono-hidrogênio ou (b) carbono-carbono [93].	23
Figura 1.4 – Esquema de reação para o craqueamento do n-hexano considerando o mecanismo monomolecular (protolítico) [94].	24
Figura 1.5 – Esquema de reações envolvendo os íons carbênio formados a partir do craqueamento do n-hexano [94].	24
Figura 2.1 – Foto do forno tubular. Perspectiva frontal e lateral.	40
Figura 2.2 – Saturador para alimentação do vapor d'água e cadinhos para colocação das amostras.	40
Figura 2.3 – Unidade de teste catalítico de alto desempenho da Vinci Technologies.	44
Figura 2.4 – Unidade de teste catalítico ACE – FB.	49
Figura 3.1 – Mecanismo monomolecular de formação do iso-butano [18].	52
Figura 3.2 – Espectro de RMN-MAS do ^{27}Al : (A) H-FER; (B) H-ZSM-5.	55
Figura 3.3 – Espectro de RMN-MAS do ^{29}Si : (A) H-FER; (B) H-ZSM-5.	56
Figura 3.4 – Variação da seletividade a metano, eteno, propano, propeno, butanos e butenos em função da conversão (craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C). Zeólitas: ■ H-ZSM-5; ● H-FER; □ H-ZSM-5 (etano); ○ H-FER (etano).	58
Figura 3.5 – Variação da (a) razão parafina/olefina, (b) razão etano/eteno, (c) razão propano/propeno e (d) razão butanos/butenos como uma função da conversão (craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C). Zeólitas: ■ H-ZSM-5; ● H-FER.	59
Figura 3.6 – Razão CMR como uma função da conversão (craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C). Zeólitas: ■ H-ZSM-5; ● H-FER.	60
Figura 3.7 – Efeito do teor de zeólita sobre os rendimentos em metano, etano, eteno, propano, propeno, eteno+propeno, butanos e butenos. Catalisadores: ■ HZSM-5+E-cat; ● HFER+E-cat; ▲ HZSM-5+HFER (1:1)/E-cat; ◆ HZSM-5+HFER (1:2)/E-cat.	65
Figura 4.1 – Modelos propostos para a interação do fósforo com os sítios ácidos de Brönsted da ZSM-5 preparada por impregnação com ácido fosfórico ou fosfato de	

amônio e calcinação, como proposto por (a) VÉDRINE <i>et al.</i> [21] e KAEDING <i>et al.</i> [22], (b) VINEK <i>et al.</i> [23], (c) e (d) BLASCO <i>et al.</i> [9].	85
Figura 4.2 – Área BET corrigida pelo teor de P ₂ O ₅ versus P/Al nominal: ● P-ZSM-5 C [17]; ■ P-FER C; ■ P-FER St.	88
Figura 4.3 – Volume de microporos corrigido pelo teor de P ₂ O ₅ versus P/Al nominal: ■ P-FER C; ■ P-FER St.	89
Figura 4.4 – Variação da taxa de craqueamento do n-hexano em função da razão P/Al da zeólita. (■) P-FER C, a 500° C; (■) P-FER St, a 550° C.	90
Figura 4.5 – Variação da taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C para: ■ P-FER C; ● P-FER L (P/Al = 0,25) lavada uma e duas vezes com água quente; ● P-FER L (P/Al = 1,00) lavada uma e duas vezes com água quente.	92
Figura 4.6 – Espectros de RMN-MAS do ²⁷ Al para as amostras H-FER e P-FER C.	93
Figura 4.7 – Espectros de RMN-MAS do ²⁹ Si para as amostras H-FER e P-FER C.	94
Figura 4.8 – Espectros de RMN-MAS do ²⁷ Al para as amostras H-FER St e P-FER St.	99
Figura 4.9 – Espectros de RMN-MAS do ²⁹ Si para as amostras H-FER St e P-FER St.	100
Figura 4.10 – Espectros de RMN-MAS do ³¹ P para as amostras P-FER C (a) e P-FER St (b).	104
Figura 4.11 – Espectros gerais de XPS para as amostras H-FER e P-FER C.	105
Figura 4.12 – Espectros gerais de XPS para as amostras H-FER St e P-FER St.	106
Fig. 5.1 – Método mistura física AP-FER. Área BET corrigida pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER M (0,80, Y:Z) C; * AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,00, Y:Z) C; * AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,33, Y:Z) C; * AP-FER M (1,33, Y:Z) St.	130
Fig. 5.2 – Método mistura física AP-FER. Volume de microporos corrigido pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER M (0,80, Y:Z) C; * AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,00, Y:Z) C; * AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,33, Y:Z) C; * AP-FER M (1,33, Y:Z) St.	131
Fig. 5.3 – Método impregnação AP-FER. Área BET corrigida pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER I (0,20, Y:Z) C; * AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,67, Y:Z) C; * AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,80, Y:Z) C; * AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,00,	

Y:Z) C; * AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,33, Y:Z) C; * AP-FER I (1,33, Y:Z) St. 131

Fig. 5.4 – Método impregnação AP-FER. Volume de microporos corrigido pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER I (0,20, Y:Z) C; * AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,67, Y:Z) C; * AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,80, Y:Z) C; * AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,00, Y:Z) C; * AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,33, Y:Z) C; * AP-FER I (1,33, Y:Z) St. 132

Fig. 5.5 – Método mistura física AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ■ AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,33, Y:Z) St. 133

Fig. 5.6 – Método mistura física AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ● AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ● AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ● AP-FER M (1,33, Y:Z) St. 134

Fig. 5.7 – Método impregnação AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ■ AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,33, Y:Z) St. 135

Fig. 5.8 – Método impregnação AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ● AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ● AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ● AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ● AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ● AP-FER I (1,33, Y:Z) St. 135

Fig. 5.9 – Comparação entre os métodos: impregnação de FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (◆ P-FER); mistura física AP-FER (◆ AP-FER M (X, 1:1)); e impregnação AP-FER (◆ AP-FER I (X, 1:1)). 137

Fig. 5.10 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras: AP (X) C e AP (X) St. 140

Fig. 5.11 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras: AP (X) C e AP (X) St. 141

Fig. 5.12 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras: AP-FER I (X, 1:1) C e AP-FER I (X, 1:1) St. 144

Fig. 5.13 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras: AP-FER I (X, 1:1) C e AP-FER I (X, 1:1) St. 145

- Fig. 5.14 – Espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras: AP-FER I (X, 1:1) C e AP-FER I (X, 1:1) St. 146
- Fig. 5.15 – Correlação entre o SAR_{rede} (RMN-MAS do ^{29}Si) e a atividade da AP-FER I (X, 1:1) St, onde $X \leq 1$. ■ Taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C (taxa = $-0,0045 \times \text{SAR}_{\text{rede}} + 0,9721$; $R^2 = 0,92$); ● Taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C (taxa = $-0,0159 \times \text{SAR}_{\text{rede}} + 2,3224$; $R^2 = 0,76$). 149
- Fig. 5.16 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras: H-FER, AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) e AP-FER I (1,33, 1:1). 153
- Fig. 5.17 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras: H-FER, AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) e AP-FER I (1,33, 1:1). 154
- Fig. 5.18 – Espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras: H-FER, AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) e AP-FER I (1,33, 1:1). 155
- Figura 6.1 – Conversão em função do teor de zeólita na mistura. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat. 167
- Figura 6.2 – Curvas de rendimentos em gás combustível, GLP, nafta, LCO, fundos e coque. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat. 170
- Figura 6.3 – Curvas de rendimentos em metano, etano, eteno, propano, propeno, eteno+propeno, butanos e butenos. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+ E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat. 174
- Figura 6.4 – Rendimento em parafinas, iso-parfinas, olefinas, naftênicos, aromáticos e naftênico+aromático na fração nafta. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AD-ZSM-5+AP-FER (1:1)/E-cat; ◆ AD-ZSM-5+AP-FER (1:2)/E-cat.. 177
- Figura 6.5 – Rendimento em parafinas, iso-parfinas, olefinas, naftênicos, aromáticos e naftênico+aromático na fração LCO. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat. 178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Sumário das tecnologias para a produção de eteno e propeno.	5
Tabela 1.2 – Tipo de conversor, reator, carga e rendimento em olefinas leves por processo de HOCC.	11
Tabela 1.3 – Principais características e rendimentos dos processos de HOCC.	12
Tabela 2.1 – Caracterização química das zeólitas H-ZSM-5 e H-FER.	39
Tabela 2.2 – Características da carga processada.	47
Tabela 2.3 – Condições operacionais de teste na unidade ACE-FB.	48
Tabela 3.1 – Propriedades química e física do E-cat e das zeólitas.	55
Tabela 3.2 – Conversão e rendimentos em função do teor de zeólita no catalisador em condição de processo HOCC (600 °C; gasóleo).	64
Tabela 3.3 – Análise da fração nafta pela metodologia PIANO.	66
Tabela 3.4 – Análise da fração LCO por GC vs GC.	67
Tabela 4.1 – Deslocamentos químicos das espécies de P e Al observadas por RMN em ZSM-5 modificadas com P [17].	80
Tabela 4.2 – Composição química nominal das amostras impregnadas com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.	87
Tabela 4.3 – Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e SAR_{rede} calculado por RMN-MAS do ^{29}Si nas amostras H-FER e P-FER C.	95
Tabela 4.4 – Porcentagem relativa das espécies de Al presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e valores de SAR_{rede} calculados por RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras tratadas com vapor (H-FER St e P-FER St).	101
Tabela 4.5 – Energia de ligação dos elementos analisados por XPS.	107
Tabela 4.6 – Concentrações atômicas superficiais (%) dos elementos medidas por XPS.	108
Tabela 4.7 – Concentrações atômicas (%) do fósforo na superfície e nominal, acúmulo de fósforo na superfície ($\text{P}_{\text{s-n}}$) e razão $\text{P}_{\text{s}}/\text{P}_{\text{n}}$.	109
Tabela 4.8 – Concentrações atômicas (%) do alumínio.	111
Tabela 5.1 – Comparação entre os diferentes métodos de preparação de AIPO para uso na formulação de catalisadores: uso unicamente de AIPO.	124
Tabela 5.2 – Comparação entre diferentes métodos de preparo de AIPO para uso na formulação de catalisadores: uso conjugado de AIPO.	125
Tabela 5.3 – Composição química nominal das amostras AP-FER M C.	128

Tabela 5.4 – Composição química nominal das amostras AP-FER I C.	129
Tabela 5.5 – Espécies de alumínio presentes nos espectros de RMN-MAS do ²⁷ Al dos AIPOs preparados antes e após o tratamento com vapor.	142
Tabela 5.6 – Espécies de alumínio presentes nos espectros de RMN-MAS do ²⁷ Al e valores de SAR _{rede} calculados a partir dos espectros de ²⁹ Si para as amostras H-FER, AP (X), AP-FER I (X, 1:1).	148
Tabela 5.7 – Espécies de alumínio presentes nos espectros de RMN-MAS do ²⁷ Al e valores de SAR de rede calculados a partir dos espectros de ²⁹ Si para as amostras H-FER, AP M (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1), AP I (1,33) e AP-FER I (1,33, 1:1).	150
Tabela 6.1 – Propriedades química e física do E-cat, AD-ZSM-5 e AP-FER.	165
Tabela 6.2 – Teste do craqueamento do n-hexano a 500 °C.	166
Tabela 6.3 – Conversão e rendimentos em função do teor de zeólita no catalisador em condição de processo HOCC (600 °C; gásóleo).	169
Tabela 6.4 – Conversão e rendimentos em função do teor de zeólita no catalisador em condição de processo HOCC (600 °C; gásóleo).	173
Tabela 6.5 – Determinação da composição da fração nafta pelo método PIANO.	176
Tabela A.1 – Espécies de fósforo por análise de RMN-MAS de ³¹ P para as amostras P-FER.	188
Tabela A.2 – Espécies de fósforo por análise de RMN-MAS de ³¹ P para as amostras AP I (X), AP-FER I (X, 1:1) C, AP I (X) St e AP-FER I (X, 1:1) St.	189
Tabela A.3 – Espécies de fósforo por análise de RMN-MAS de ³¹ P para as amostras AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) C, AP-FER I (1,33, 1:1) C, AP (1,33) St e AP-FER I (1,33, 1:1) St.	190
Tabela A.4 – Quantidades de reagentes no preparo das amostras AP-FER M (X, Y:Z) C.	192
Tabela A.5 – Quantidades de reagentes no preparo das amostras AP-FER I (X, Y:Z) C.	193

LISTA DE SÍMBOLOS

^{27}Al - ^{31}P CP-HETCOR: RMN com polarização cruzada e heterocorrelação entre ^{27}Al e ^{31}P

ACE: *Advanced Catalytic Evaluation*

ACE-FB: *Advanced Catalytic Evaluation – Fix Bed*

Al_{inter} (20-50 ppm): alumínio em uma posição química intermediária

Al_{oct} (~0 ppm): alumínio octaédrico

Al_{pent} : alumínio pentacoordenado

AlPO: aluminofosfatos

$\text{Al}_{\text{tetra-dis}}$: alumínio tetraédrico distorcido

$\text{Al}_{\text{tetra-f}}$ (~56 ppm): alumínio tetraédrico localizado na estrutura da zeólita

BET: área BET

CP: polarização cruzada

CP/MAS: polarização cruzada com rotação no ângulo mágico

CPP *Catalytic Pyrolysis Process*

CTO: relação catalisador/óleo

DCC: *Deep Catalytic Cracking*

DS: destilação simulada

FCC: *Fluid Catalytic Cracking Process* ou processo de craqueamento catalítico fluido

FER: zeólita FER ou ZSM-35

GC x GC-FID: análise bidimensional de cromatografia gasosa

GLP: gás liquefeito de petróleo

HOCC: *High-Olefin Catalytic Cracking* ou processo de craqueamento catalítico de alta produção de olefinas

HS-FCC: *High-Severity Fluid Catalytic Cracking Process*

IV: espectroscopia de infra-vermelho

LCO: *Light Cycle Oil*

MAS: área de mesoporos

MFI: zeólita ZSM-5

MiPV: volume de microporos

MTO: *Methanol to Olefins Process* ou processo de metanol a olefinas

OD: óleo decantado

PFCC: processo de HOCC

RAT: resíduo atmosférico

REY: zeólita Y trocada com terras raras

RFCC: processo de craqueamento catalítico fluido de resíduo atmosférico

RMN do ^{129}Xe : análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{129}Xe

RMN-MAS do ^{27}Al : análise de espectroscopia ressonância magnética nuclear do ^{27}Al com rotação no ângulo mágico

RMN-MAS do ^{29}Si : análise de espectroscopia ressonância magnética nuclear do ^{29}Si com rotação no ângulo mágico

RMN-MAS do ^{31}P : análise de espectroscopia ressonância magnética nuclear do ^{31}P com rotação no ângulo mágico

SAR: relação molar sílica/alumina

TD: *topological density* ou densidade topológica rede

TPD de amônia: dessorção à temperatura programada de amônia

TPD de n-propilamina: dessorção à temperatura programada de n-propilamina

USY: zeólita Y ultraestabilizada

XPS: espectroscopia fotoelétrica de raio-X

Y: zeólita faujasita

INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma grande demanda por olefinas leves (eteno e propeno) em todo o mundo, sendo o abastecimento deste mercado feito principalmente pelas unidades de pirólise (*Steam Crackers*) e pelas unidades de FCC das refinarias. Enquanto o eteno é obtido basicamente através das unidades de pirólise, o fornecimento de propeno é garantido pelas unidades de pirólise (66%) e de FCC (32%).

A atratividade dos preços das olefinas leves frente aos dos combustíveis despertou o interesse dos refinadores para a produção de petroquímicos básicos, levando ao surgimento das refinarias petroquímicas. Neste cenário, além das unidades de pirólise existentes surge um novo processo, o HOCC (*High-Olefin Catalytic Cracking*). O HOCC produz basicamente propeno (17 a 48 %m/m) e, em menor quantidade, eteno (4 a 23 %m/m). O processo também produz uma nafta extremamente aromática (15 a 35 %m/m), que pode ter de 50 a 90% de aromáticos. A nafta aromática (C6-C9) passa por um complexo de recuperação de aromáticos e é convertida em benzeno e xilenos. Contudo, o preço desses aromáticos é em geral 15% menor do que o preço das olefinas leves (eteno e propeno). Diante deste cenário, o objetivo principal do HOCC é maximizar a produção de propeno e eteno.

Existem vários projetos de HOCC e todos têm em comum a alta severidade de operação: altas temperaturas de reação; altas relações catalisador/óleo; e grande quantidade de vapor utilizada no processo. A carga utilizada varia de acordo com o projeto, sendo empregadas desde cargas leves, como a nafta, a resíduos parafínicos. O catalisador empregado, em geral, é uma mistura de zeólita Y com zeólita ZSM-5, variando a proporção de acordo com a carga e o objetivo do processo. Este sistema catalítico, contudo, pode restringir a formação de olefinas leves com a formação de aromáticos. Sendo assim, o emprego de uma zeólita de poros menores do que a ZSM-5 poderia garantir uma maior produção de olefinas leves. Dentro desta concepção a FER é uma zeólita promissora.

Porém, o sucesso da utilização da zeólita FER no processo de HOCC requer que a mesma possua alguma retenção dos seus sítios catalíticos frente à desaluminização provocada pela severidade do processo, que pode atingir temperaturas de até 750 °C na presença de vapor. Neste sentido, justifica-se um estudo sobre métodos de tratamento da FER que possam aumentar a retenção dos sítios catalíticos frente à desaluminização em relação a FER original.

OBJETIVOS

O presente trabalho se propõe a estudar o potencial da zeólita FER em sistemas catalíticos para a sua aplicação em processos de HOCC e métodos que possam aumentar a retenção dos seus sítios ativos frente à desativação hidrotérmica inerente ao processo. Foram selecionados métodos de estabilização com fósforo e aluminofosfatos, que são métodos conhecidos e de eficácia comprovada quando utilizados para outras zeólitas.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I – FUNDAMENTOS

1.1. PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES

A produção de petroquímicos básicos compreende, entre outros, a produção de olefinas leves (eteno e propeno). Atualmente, a demanda anual de propeno cresce mais do que a de eteno, sendo observadas taxas de crescimento de 4,9 e 4,3 % ao ano, respectivamente [1]. Muito desta demanda é devida ao crescimento do mercado de polipropileno, que consome mais de 60% de todo o propeno produzido atualmente. O propeno também é utilizado na fabricação de acrilonitrilo, óxi-álcoois, óxido de propeno, ácido acrílico, cumeno e outros.

A produção de eteno provém principalmente das unidades de pirólise (*Steam Crackers*), enquanto que o propeno é um sub-produto tanto das unidades de pirólise (*Steam Crackers*) como das unidades de FCC das refinarias [1-3].

A tendência das unidades de pirólise é utilizar cada vez mais cargas mais leves, tais como o etano, visando à produção de eteno, que por sua vez produz menos propeno. Se esta tendência continuar, haverá falta de propeno, e, portanto, se justifica a necessidade de novas soluções tecnológicas para a produção do mesmo. Isto é especialmente verdade no Oriente Médio, onde a maioria das unidades de pirólise processa frações gasosas derivadas do gás natural. Também poderá haver falta de propeno na Ásia, onde mesmo existindo muitas unidades de pirólise à base de correntes líquidas, a demanda por propeno continua crescendo mais rapidamente do que a por eteno; além disso, muitas refinarias asiáticas não possuem unidades de FCC [2].

Existem várias opções de processos para a produção de eteno e propeno incluindo tecnologias via rota térmica e catalítica que são descritas a seguir. Estes processos utilizam diversos tipos de cargas, sendo a escolha do processo vinculada ao tipo de carga a ser processada e ao rendimento a olefinas leves desejado. O preço da carga é também um determinante na viabilidade da implantação de cada processo. A Tabela 1.1 mostra um sumário das tecnologias para a produção de eteno e propeno em função da carga utilizada no processo.

Tabela 1.1 – Sumário das tecnologias para a produção de eteno e propeno.

Carga	Processo	Status	Rendimento em eteno (%m/m)	Rendimento em propeno (%m/m)
Metano	Metanol a olefinas (MTO)	Unidade de demonstração	17 – 20	25 – 40
Eteno+butenos	Metátese	Comercializado pela Lyondell	-	90 – 95
Propano	Desidrogenação	Muitas plantas operando, porém o custo do propano pode inviabilizá-las	-	80 – 85
Parafinas (C2 a C12)	Pirólise (Steam Crackers)	O propeno é um sub-produto; é a principal fonte produtora de propeno	20 – 80	3 – 16
Gasóleos	FCC convencional	Segunda maior fonte produtora de propeno	1 – 2	4 – 8
Correntes C4-C10 olefínicas, Gasóleos, RAT	HOCC	Vários tipos de acordo com a licenciadora da tecnologia. Já existem unidades operando	4 – 23	17 – 48

Metanol a olefinas (MTO)

Não existe uma rota econômica para converter diretamente metano a olefinas leves, contudo existem duas rotas indiretas. Ambas as rotas usam uma carga intermediária, o metanol ou o dimetiléter (DME), que é convertida em olefinas leves. Portanto, a viabilidade comercial do processo metanol a olefinas (*Methanol to Olefins* (MTO)) depende do preço do gás natural [2].

Metátese

O processo metátese compreende a reação do eteno com o 2-buteno produzindo propeno. Apesar desse processo ser comercial, ele deve ser considerado com ressalvas. Como predicativo econômico, este processo só é viável quando o preço do eteno é inferior ao do propeno. Historicamente isto não ocorre, exceto recentemente em alguns mercados da Ásia. Entretanto, existem situações onde o eteno é produzido em excesso (pela baixa demanda do mercado ou por capacidade ociosa da unidade) tornando o processo de metátese atrativo. Para as novas plantas que empregam este processo, a unidade de eteno deverá ser maior que a sua capacidade nominal para suprir o eteno necessário ao processo de metátese [2].

Desidrogenação de propano

A viabilidade econômica do processo de desidrogenação do propano a propeno depende fortemente do preço do propano. Este processo está centrado hoje no Oriente Médio onde a estrutura de preço do propano permite que o processo seja atrativo. Existem várias unidades de desidrogenação de propano na Ásia, porém algumas destas unidades sofrem economicamente nos meses de inverno quando o preço do propano aumenta. Em grande parte, o preço do propano se manterá baixo a longo prazo, e esta tecnologia é uma opção em várias partes da Ásia [2].

Pirólise (Steam Crackers)

Atualmente, as unidades de pirólise são as principais produtoras de eteno e propeno. O processo pode utilizar várias cargas parafínicas de etano a diesel. Quanto menor o número de carbonos na carga, maior o rendimento a eteno e menor rendimento a propeno [2].

FCC convencionais

As unidades de FCCs são responsáveis por 32 %m/m da produção mundial de propeno. Entretanto, estas unidades têm como objetivo produzir combustível e a quantidade de eteno e propeno produzida é pequena. O rendimento em eteno máximo observado neste processo é em torno de 2 %, enquanto o rendimento máximo de propeno é de 8% de acordo com o modo de operação da mesma. O aumento da produção de olefinas leves está relacionado com a severidade de operação da unidade e a utilização de aditivos a base de ZSM-5 na formulação do catalisador [2].

HOCC

Várias tecnologias do processo de craqueamento catalítico de alta produção de olefinas (*HOCC – High-Olefin Catalytic Cracking*) foram desenvolvidas. Na sua grande maioria, os processos de HOCC convertem naftas, gasóleos e resíduos a olefinas leves (eteno, propeno e butenos). O processo também produz uma nafta extremamente aromática. Segundo os licenciadores, o rendimento a eteno nestes processos varia entre 3,5 a 22,5 %m/m, enquanto que o de propeno varia entre 17 a 48 %m/m de acordo com a carga processada e a tecnologia utilizada [1-49].

1.1.1. Conceito de refinaria petroquímica

O conceito de refinaria petroquímica surgiu a partir do momento que os refinadores passaram a ter como objetivo a otimização da sua planta para produzir grandes quantidades de olefinas leves (eteno e propeno) e BTX (benzeno, tolueno e xilenos). Neste conceito, o objetivo da refinaria é produzir petroquímicos a partir do petróleo e não mais combustíveis. A escolha das tecnologias que irão compor a planta

da refinaria petroquímica depende do tipo de carga que esta irá processar e dos produtos desejados. Dentro desta concepção vários esquemas de refino poderão ser contemplados com a inserção tanto de processos catalíticos (HOCC) quanto de processos de conversão térmica (pirólise). Sendo que a combinação dos mesmos mostra-se mais interessante conforme sugerido por um estudo realizado pela KBR (*Kellogg Brown & Root*) [2]. Além destas unidades, deverá ser contemplada uma unidade de recuperação de aromáticos, visto que a nafta proveniente do processo de HOCC possui altíssimo teor de aromáticos, principalmente BTX. Assim, a partir deste esquema de refino é possível converter de 40 a 50 %m/m do petróleo em produtos petroquímicos (eteno, propeno e BTX) [2].

1.1.2. O processo de HOCC

A SINOPEC foi a pioneira no desenvolvimento de processos de HOCC. Os primeiros processos desenvolvidos por ela foram o DCC (*Deep Catalytic Cracking*) [1,4-18] e o CPP (*Catalytic Pyrolysis Process*) [1,7,19-23]. Atualmente, estes processos são licenciados pela SINOPEC na China e pela Stone & Webster no resto do mundo. A UOP desenvolveu o processo PetroFCC [1,3,24-31]. Já a KBR desenvolveu os processos MAXOFIN FCC [32-35] e, em conjunto com a Lyondell Chemical Company, os processos SUPERFLEX [2,27,28,33,34,36-41] e SUPERFLEX Plus [33]. A *King Fahd University of Petroleum and Minerals* (KFUPM), juntamente com o *Japan Petroleum Energy Center* (JPEC) e a Saudi Aramco, desenvolveu o processo HS-FCC (*High-Severity Fluid Catalytic Cracking Process*) [42-48], enquanto o processo FCC Plus [1,49] foi desenvolvido pela PETROBRAS. Todos esses processos [1-49] têm em comum a alta severidade de operação: altas temperaturas de reação; altas relações catalisador/óleo; e grande quantidade de vapor utilizada no processo. A carga utilizada varia de acordo com o projeto, sendo empregadas de cargas leves a resíduos parafínicos. O catalisador empregado, em geral, é uma mistura de zeólita Y com zeólita ZSM-5, variando a proporção de acordo com a carga e o objetivo do processo. Em geral, os processos são balanceados termicamente [4-23,32,33,35,42-48], a exceção dos processos PetroFCC e do SUPERFLEX que necessitam de uma fonte externa de suprimento de energia [3, 24-25, 33, 36-38]. A seguir, será apresentada uma descrição genérica do processo, incluindo rendimentos, sistemas catalíticos utilizados e os estágios de desenvolvimento de cada tecnologia.

1.1.2.1. Descrição do processo e rendimentos

O processo HOCC é similar ao FCC, porém operando com uma severidade muito maior. É possível ainda, identificar dentre os processos de HOCC aqueles que operam com uma severidade superior em relação aos demais, como é o caso dos processos CPP, SUPERFLEX e FCC Plus.

O processo HOCC consiste em uma unidade de reação-regeneração (conversor) e uma de fracionamento. O tipo de conversor depende do licenciador (Tabela 1.2). Da mesma forma, o tipo de reator (Tabela 1.2), que pode ser em *riser* (reator de fluxo ascendente), o mais usual, *riser*/leito (parte da reação em *riser* e parte em leito), como é o caso dos primeiros projetos do processo DCC, ou ainda em *downer* (reator de fluxo descendente), como é o caso do processo HS-FCC. Em todos os processos, a exceção do processo SUPERFLEX [33,36], a carga é dispersa com vapor e é injetada no reator [4,6,8-13,16,20,24-25,33-34,43-45]. A carga entra em contato com o catalisador quente regenerado na base do reator e craqueia. O catalisador e o efluente são separados de forma eficiente com o auxílio de ciclones. O efluente segue para uma fracionadora e o catalisador coqueificado é primeiramente retificado com vapor e conduzido ao regenerador onde é feita a remoção do coque por combustão. O catalisador regenerado quente retorna ao reator. Portanto, a diferença do processo de HOCC para o processo de FCC é que para atingir o rendimento de olefinas leves desejado é necessário um aumento da severidade de reação com aumento da temperatura de reação e da circulação do catalisador [1-25,27-28,32-34,36-38,42-48]. Além disso, o catalisador utilizado possui um maior teor de ZSM-5 do que o catalisador de FCC tradicional [4,5,10].

Existem, também, algumas particularidades de cada projeto. No caso do CPP, por exemplo, existe um desaerador de catalisador regenerado entre o regenerador e a base do *riser*, o objetivo é retificar o catalisador regenerado com uma pequena quantidade de vapor para diminuir o arraste de gases de combustão do regenerador para o reator [19]. Já o processo PetroFCC prevê um vaso na base do reator com o objetivo de misturar parte do catalisador não regenerado com o catalisador regenerado, assim é possível aumentar a razão catalisador/óleo e, conseqüentemente, a conversão da unidade [24-26].

Os processos HOCC utilizam uma ampla quantidade de cargas dependendo da concepção de cada projeto. De uma forma geral, estes processos processam correntes C4, naftas, diesel, gasóleos e resíduos parafínicos (Tabela 1.2) [1-49]. Em alguns

processos (DCC, SUPERFLEX) é contemplado também o reciclo de correntes na faixa de C4 a C8, com o objetivo é aumentar o rendimento a olefinas leves [2,12,16,23,33-34,36-38]. No caso específico do processo DCC é relatado o reciclo da corrente C5 – C8 olefínica com o intuito de diminuir o teor de olefinas na nafta do DCC [13].

A demanda térmica da unidade HOCC é maior do que a de um FCC convencional. Para contornar esta maior demanda térmica, os licenciadores usaram estratégias diferentes. A SINOPEC e a Stone & Webster (processos DCC e CPP) optaram por utilizar um processo que produza um maior rendimento em coque. Neste caso, a estratégia utilizada foi a conjugação dos seguintes fatores: aumento de processamento de resíduo, uso de reciclo de óleo decantado a extinção, uso de formulação específica de catalisador, aumento da temperatura da reação e aumento do tempo de residência do catalisador no reator [4,19]. Já a UOP, para o processo PetroFCC, e a KBR, para o processo SUPERFLEX, citam modificações no conversor e implantação de um sistema específico visando garantir o suprimento da demanda térmica [3,24-25,33,36-38].

A minimização das reações de transferência de hidrogênio, que diminuem o rendimento em olefinas e aumentam o rendimento em saturados, é feita através da redução da pressão parcial dos hidrocarbonetos. Desta forma, o projeto contempla uma menor pressão na região de reação [4,6,7-11,15,16,19-20] e um aumento na quantidade de vapor injetado em relação a um FCC convencional [1,3,4,6-11,16,17,19-20,23-25] (Tabela 1.3).

Do ponto de vista de projeto, o aumento da severidade do processo de HOCC acarretou em um aumento nas dimensões do projeto do mesmo (Tabela 1.3). O processo de HOCC possui um soprador e um regenerador equivalente a um FCC de resíduo (RFCC) e *riser*, vaso separador e compressor de gás úmido de tamanho superior [49].

Os processos de HOCC que operam com menor severidade produzem em torno de 16 a 25 %m/m de propeno e de 4 a 6 %m/m de eteno (Tabela 1.2). Já os processos de alta severidade como o CPP e o SUPERFLEX atingem rendimentos tanto a eteno quanto a propeno superiores a 18 %m/m (Tabela 1.2). Em ambos os processos, o alto rendimento em eteno é consequência do aumento da severidade de reação (600 a 650 °C), sendo que para ambos foram desenvolvidos um sistema catalítico apropriado [19,27-28]. Deve-se observar que o processo SUPERFLEX sugere rendimento a propeno muito superior em relação a todos os demais, de 40 a 50 % (Tabela 1.2), que pode ser uma consequência da carga utilizada (corrente C4-C8 olefínica) ou tratar-se de

valores estimados através de modelos e não de dados experimentais em planta piloto ou planta de demonstração.

Tabela 1.2 – Tipo de conversor, reator, carga e rendimento em olefinas leves por processo de HOCC.

Processo	Tipo de conversor	Reator	Carga	Eteno (%m/m)	Propeno (%m/m)
DCC (SINOPEC S&W) [1,4-18]	Side-by-side	Riser e leito	Gasóleos e resíduo parafínico	4 – 5	17 – 19
CPP (SINOPEC S&W) [1,7,19-23]	Side-by-side	Riser	Gasóleos e resíduo parafínico	20	18
PetroFCC (UOP) [1,3,24-31]		Riser	Nafta, Diesel, gasóleos e UCO	6 – 9	21 – 22
MAXOFIN FCC (KBR) [32-35]	ORTHOFLOW (reator sobre o regenerador)	1 ou 2 Risers	Gasóleos e naftas	4	18
SUPERFLEX (Lyondell/KBR) [2,27,28,33,34,36-41]	ORTHOFLOW	Riser	C4 – C11	20 – 23	39 – 48
SUPERFLEX-PLUS (Lyondell/ KBR) [33]	ORTHOFLOW	2 Risers	Gasóleos e naftas	-	-
HS-FCC (JPEC/KFUPM/ Saudi Aramco) [42-48]	-	Downer	Gasóleo leve hidrotratado	4	20 – 25
FCC Plus (PETROBRAS)[49]	PAC ^{PCh} (side-by-side)	-	Gasóleos	-	-

Tabela 1.3 – Principais características e rendimentos dos processos de HOCC.

Processos	FCC	HOCC de Baixa Severidade	HOCC de Alta Severidade
Tipos de processo	FCC convencional	DCC, PetroFCC, MAXOFIN FCC, HS-FCC	CPP, SUPERFLEX, FCC PLUS
Variáveis			
Temperatura de reação (°C)	500 a 550	550 a 600	600 a 650
Relação catalisador/carga	Base	1,5 a 2 vezes	3 a 4 vezes
Tempo de residência	Base	Maior	Base
Pressão	Base	Menor	Menor
Vapor de diluição (% vol/vol)	5 a 8%	10 a 30%	30 a 50%
Pressão parcial dos hidrocarbonetos	Base	Menor	Muito Menor
Regenerador	Base	Maior	Maior
Temperatura de regeneração (°C)	690 a 730	Similar	Similar
Fracionadora principal	Base	Maior relação vapor/líquido	Maior relação vapor/líquido
Absoverdora	Base	Maior	Maior
Compressor	Base	Maior	Maior
Rendimentos principais			
Eteno (%m/m)	1 – 2	4 – 9	20 – 23
Propeno (%m/m)	4 – 8	17 – 20	18 – 48
Gás combustível (%m/m)	3 – 5	10 – 13	34 – 37
GLP (%m/m)	15 – 20	40 – 42	29 – 54
Nafta craqueada (%m/m)	30 – 50	20 – 35	15 – 23
LCO (%m/m)	15 – 25	8 – 11	0 – 8
Óleo decantado (%m/m)	9 – 15	3 – 7	-
Coque (%m/m)	5 – 6	5 – 10	11

1.1.2.2. Principais variáveis operacionais

O rendimento em olefinas leves no HOCC depende das seguintes variáveis principais:

1. Composição da carga;
2. Temperatura;
3. Relação catalisador/óleo;
4. Vazão de vapor em relação à vazão de carga processada;
5. Sistemas catalíticos

A composição da carga dos processos HOCC varia de acordo com o projeto de cada licenciador. De uma forma geral, pode-se afirmar que as cargas são constituídas de parafinas normais, parafinas ramificadas, cicloparafinas ou naftênicos e aromáticos. As parafinas e as isoparafinas craqueiam facilmente a olefinas leves e são as cargas com melhor desempenho [4,5,10]. Cargas naftênicas são as mais refratárias e produzem uma menor quantidade de olefinas leves [4]. As cargas aromáticas são as que possuem pior desempenho, pois a estabilidade do anel aromático permite apenas o craqueamento da cadeia lateral ao anel [4]. Seguindo este princípio, os projetos do DCC, CPP, PetroFCC, MAXOFIN, SUPERFLEX Plus e HS-FCC contemplam a utilização de gasóleos e resíduos parafínicos que podem ser hidrotratados ou não [1-35,42-49]. O craqueamento de nafta é contemplado também nos processos PetroFCC, MAXOFIN e SUPERFLEX Plus (KBR) [6]. No caso do Petro FCC, a nafta é oriunda de uma outra unidade de FCC [24,25] e, no caso do MAXOFIN e do SUPERFLEX Plus, a nafta produzida no primeiro *riser* é craqueada no segundo *riser* [32,34]. Especificamente, o processo SUPERFLEX utiliza como carga unicamente correntes olefínicas na faixa de C4-C11 [2,27-28,33-34,36-39].

As reações globais nos processos de HOCC são endotérmicas. O calor de reação requerido pelo processo de HOCC é de duas a três vezes maior que o requerido pelo processo de FCC. Isto se deve ao fato do processo de HOCC operar com conversões mais altas e uma grande quantidade de gases ser produzida. Desta forma, para que as reações secundárias de craqueamento ocorram é necessária maior quantidade de calor e maior temperatura de reação do que para as reações primárias. As reações exotérmicas de transferência de hidrogênio são minimizadas em temperaturas de reação maiores. A

temperatura ótima dos processos de HOCC depende da sua severidade. No caso dos processos que operam com menor severidade (DCC, PetroFCC, MAXOFIN FCC, HS-FCC) [1-18,24-25,27-28,32-34,42-48] são praticadas temperaturas cerca de 50 °C superiores às de uma unidade de FCC, já nos processos que operam em alta severidade (CPP e SUPERFLEX) [1,2,17,19,20,22,23,27,28,33,34,36,42-48], as temperaturas são aproximadamente 100 °C superiores às de uma unidade de FCC (Tabela 1.2) . Além disso, o aumento na temperatura de reação aumenta as reações de craqueamento térmico e resulta num indesejável aumento no rendimento de gás combustível [4]. As maiores temperaturas de reação praticadas resultam também em um aumento da relação catalisador/óleo (CTO) em relação ao processo convencional de FCC [1-20,23-25,27-28,33,34,36,42-48].

Os processos de HOCC utilizam maiores vazões de vapor em relação à vazão de carga processada do que os processos de FCC. O objetivo é reduzir a pressão parcial dos hidrocarbonetos, deslocando o equilíbrio das reações de maneira a favorecer as reações de craqueamento e restringindo as reações secundárias, tais como as de transferência de hidrogênio. Desta forma, é possível atingir altos rendimentos de olefinas leves. É importante ressaltar que embora o processo de HOCC utilize uma maior vazão de vapor do que o processo de FCC, esta vazão é ainda muito menor do que a empregada no processo de pirólise. A vazão de vapor pode variar no processo de HOCC de acordo com o seu objetivo, obedecendo ao balanço entre ganho de olefinas e consumo de energia [1,3,4,6-11,16,17,19-20,23-25].

Os sistemas catalíticos utilizados em processos de HOCC são catalisadores e aditivos comercialmente consagrados. Entretanto, a proporção de catalisador convencional de FCC com zeólita USY, REY ou REUSY e os aditivos a base de zeólita ZSM-5 variam de acordo com a carga e os rendimentos desejados. Processos que utilizam um maior processamento de resíduo necessitam maior quantidade de matriz e zeólita Y, enquanto os processos que utilizam cargas mais leves, tal como o SUPERFLEX, utilizam um sistema catalítico com maior concentração da zeólita ZSM-5 ultra-estabilizada em combinação com uma matriz [27,28]. Além disso, é desejável que o catalisador possua uma baixa atividade a transferência de hidrogênio e uma excelente estabilidade térmica e hidrotérmica [19].

Quanto à inovação nos sistemas catalíticos utilizados pelos processos de HOCC, apenas a SINOPEC desenvolveu um catalisador com base na zeólita ZSM-5, com o intuito de melhorar a performance do catalisador do processo CPP. Neste caso, a

literatura cita a utilização de fósforo, cálcio e magnésio, com o intuito de aumentar a estabilidade hidrotérmica da zeólita, e a impregnação de níquel sobre a zeólita, com o intuito de obter uma função desidrogenante [20,21].

1.1.2.3. Estágio de desenvolvimento

O processo DCC foi o primeiro HOCC a ser implantado comercialmente e, atualmente, existem doze unidades DCC em operação ou em construção no mundo [1]. Já para o processo CPP existem alguns testes industriais realizados em uma unidade DCC modificada [7,19] e, atualmente, existe uma unidade CPP comercial pertencente a Shenyang Paraffin Wax Chemical Co em operação na China. Existe também uma unidade comercial com a tecnologia SUPERFLEX, que foi instalada na África do Sul pela SASOL, e entrou em operação no início do ano de 2007 [40,41]. O processo HS-FCC possui apenas uma unidade de demonstração na Arábia Saudita, próxima a uma refinaria da Saudi Aramco [48]. Para todos os demais processos não existem dados sobre testes nem em unidade comercial nem em unidade de demonstração.

1.2. USO DA ZEÓLITA FERRIERITA (FER) EM SISTEMAS CATALÍTICOS DE PROCESSOS DE HOCC

O uso de sistemas catalíticos convencionais contendo mistura das zeólitas Y e ZSM-5 no processo de HOCC pode restringir a formação de olefinas leves devido à formação de aromáticos. Sendo assim, o emprego de uma zeólita de poros menores do que a ZSM-5 poderia garantir uma maior produção de olefinas leves. Dentro desta concepção a ferrierita é uma zeólita promissora.

1.2.1. A estrutura da ferrierita (FER)

A zeólita ferrierita (FER), ou ZSM-35, é uma zeólita de poros médios de estrutura ortorrômbica contendo cadeias de anéis de cinco membros que, interligadas, originam unidades poliédricas do tipo 5^4 , resultando em uma estrutura tridimensional. A FER contém um sistema de poros formados por canais retos com abertura definida por anéis de dez membros ($4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) interconectados perpendicularmente por canais com abertura definida por anéis de oito membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$) (Figura 1.1). Os canais de dez

membros estão na direção [0 0 1] e os canais de oito na direção [0 1 0] [50-53].

Segundo a classificação de BRECK, a FER pertence ao grupo VI. A célula unitária da FER é composta por 36 átomos T, onde T pode ser tanto átomo de silício quanto de alumínio. A relação Si/Al de síntese típica para esta zeólita está na faixa de 3,2 a 6,2, correspondendo a cerca de 5 a 8,6 átomos de alumínio por célula unitária. A FER possui abertura de poros um pouco menor do que a ZSM-5 (MFI). Ela se distingue de outras zeólitas por não possuir anéis de quatro membros presentes na sua estrutura e pela sua maior densidade topológica de rede TD N1-N10¹ (1021), quando comparada com a faujasita (579), a mordenita (938) ou a ZSM-5 (960). A FER é conhecida pela sua alta estabilidade a tratamentos térmicos/hidrotérmicos e químicos [50-53].

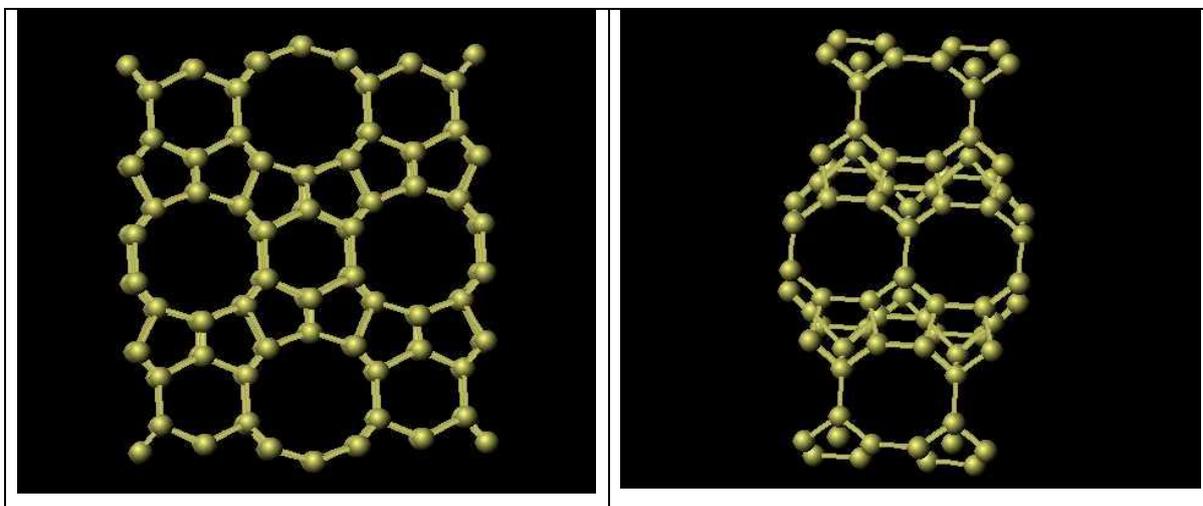


Figura 1.1 – Estrutura da FER. A primeira ilustração refere-se ao anel de dez membros e a segunda ao anel de oito membros [54].

1.2.2. Síntese

A zeólita FER ficou conhecida em 1964 e foi descoberta na natureza por GRAMAM no lago de Kamloops em British Columbia, Canadá [50]. Em 1966, BARRER e MARSHALL sintetizaram pela primeira vez uma zeólita FER cristalina. A síntese foi conduzida sob condições hidrotérmicas utilizando estrôncio como cátion inorgânico. Este processo requeria uma alta temperatura (340 °C) e um longo tempo de reação (dez dias) [53].

¹A densidade topológica de rede (topological density – TD) significa a média do número de ligações de átomos T. Por exemplo, TD N1-N10 da H-FER é 1021, enquanto que para a faujasita é 579, a mordenita é 938 e a ZSM-5 é 960.

Vários métodos de síntese hidrotérmica são citados na literatura, variando em geral o direcionador de estrutura orgânico: hidróxido de tetrametilamônio, pirrolidina, 1,4-diaminobutano, hidróxido de trimetilcetilamônio, alquenos-poliaminas, 1,4-diaminociclohexano, colina, piperidina e cicloexanamina [53,55].

1.2.3. Aplicações da zeólita FER em reações catalíticas

A zeólita FER é empregada industrialmente no processo de isomerização de butenos. A literatura cita estudos de emprego desta zeólita nas seguintes reações catalíticas: craqueamento de nafta e moléculas nesta faixa tais como: n-pentano, iso-pentano, ciclohexano, n-pentenos e n-heptano; isomerização de 1-buteno; remoção de NO_x; e desidrogenação oxidativa de propano [56-63].

O presente trabalho tem um particular interesse nas reações catalíticas de craqueamento de moléculas na faixa de C-4 a C-30, faixa esta correspondente às cargas usuais dos processos de HOCC (reciclos de correntes C4, naftas e gasóleos), além disso, é desejável aumentar a seletividade a eteno e propeno. A literatura cita poucos estudos onde foi considerada a FER no plano experimental [56-60]. Em particular, a UOP patenteou um processo de craqueamento de nafta nos moldes de um processo de HOCC utilizando a FER como catalisador [56]. A temperatura do processo é bastante elevada (600 a 675 °C) e o balanço térmico desta unidade seria concebido com uma temperatura do regenerador de 15 a 25°C superior à do reator. A estabilidade hidrotérmica requerida pelo processo em relação ao catalisador é garantida com o emprego de uma FER com SAR entre 40 e 400. Entretanto, a desativação hidrotérmica não é garantida para temperaturas superiores a 700 °C. Os exemplos apresentados na patente [56] foram conduzidos em unidade de laboratório do tipo MAT (leito fixo), utilizando nafta como carga e temperatura de reação de 650 °C. Os vários exemplos demonstram alta atividade e seletividade a eteno e a propeno da zeólita FER no craqueamento de nafta; além disso, foi observada uma baixa formação de aromáticos. A comparação foi feita com várias zeólitas: Beta, Omega, Mordenita, EU-1, ZSM-22, ZSM-23, SUZ-4 e MFI. Em relação a zeólita MFI (SAR=44), a FER mostrou-se superior em termos de seletividade a eteno (25 – 30 %m/m) e com uma igual ou maior seletividade a propeno (22 – 35 %m/m), dependendo da sua relação sílica/alumina (SAR). A FER de baixo SAR (17) é menos ativa do que a FER de alto SAR (74), este fenômeno acontece porque a FER de baixo SAR é menos estável às condições reacionais, sendo verificada desaluminização da rede

da zeólita durante a reação. Ambas as zeólitas FER mostraram um baixo rendimento a aromáticos, entretanto a FER de baixo SAR foi mais seletiva a eteno, enquanto que a FER de alto SAR foi mais seletiva a propeno [56].

O bom desempenho da zeólita FER foi também constatado em um outro estudo [57]. Os testes de craqueamento de nafta, n-pentano, iso-pentano e ciclohexano foram conduzidos com as zeólitas Y, Beta, ZSM-22, ZSM-23, FER e EU-1. Todas as reações de craqueamento foram estudadas a 650 °C, com um baixo tempo de reação (1 a 2 segundos), em uma unidade de laboratório não especificada. Todas as zeólitas mostram um bom nível de atividade para todas as reações, entretanto a FER de menor relação sílica-alumina (19) apresentou uma baixa atividade ao craqueamento de ciclohexano, o que não foi observado para uma FER de maior relação sílica-alumina (71), fato que não foi explicado pelos autores [57]. O estudo também demonstrou, para o craqueamento de nafta, que a FER possui uma seletividade a eteno e ao propeno superior em relação às demais zeólitas. Além disso, a FER de relação sílica-alumina igual a 71 mostrou-se mais seletiva a eteno (28 %m/m) e a propeno (31 %m/m) do que a FER de relação sílica-alumina de 19 para a iso-conversão da nafta de 85%. Este resultado pode ser explicado pela maior seletividade a coque observada para a FER (SAR=19), que diminuiu a seletividade da FER a olefinas leves. O craqueamento catalisado pela zeólita FER também proporcionou uma redução na formação de aromáticos [57].

Segundo ABREVAYA *et al.* [56], a alta seletividade da FER a olefinas leves no craqueamento de nafta se deve à forma elíptica de seus poros com dimensões 4,2 x 5,4 Å e 3,5 x 4,8 Å, que permite o acesso de moléculas na faixa da nafta ou menores. Além disso, a FER não possui estrutura 3-d de poros interconectados como a MFI, restringindo a formação de aromáticos indesejáveis ao processo.

A completa restrição da formação de aromáticos foi observada por KOMATSU *et al.* [58]. Segundo os autores, a modificação da zeólita FER pela introdução dos cátions Ca^{+2} (Ca-FER) e Ba^{+2} (Ba-FER) possibilitou uma completa eliminação da formação de aromáticos no craqueamento do n-heptano a 500 °C. A ausência da formação de aromáticos na Ca-FER restringiu também a formação de coque, mantendo a atividade da zeólita por um longo tempo de reação (200 min). A Ca-FER também se mostrou mais seletiva a eteno e propeno do que a FER. Esta restrição na formação de aromáticos foi atribuída à localização do cátion cálcio na FER, que restringiu o espaço necessário para a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio. O cátion cálcio poderia estar localizado no canal do anel de dez membros, estreitando o espaço

intraporos do canal principal. A outra localização provável do cátion cálcio seria na interseção dos canais de dez membros com os de oito membros, impedindo a difusão da molécula do canal de oito membros para o de dez membros ou estreitando o espaço da interseção [58].

Entretanto, o estudo conduzido por BORTNOVSKY *et al.* [59], que contemplou o craqueamento de n-pentenos a 500 °C sobre zeólitas com diferentes topologias (ZSM-5, mordenita, FER, ZSM-11, CoAlPO-11 e SAPO-11) e diferentes concentrações de sítios ácidos sugeriu que a FER é pouco ativa. Segundo os autores [59], os sítios ácidos da FER estão localizados em sua grande maioria nos poros com abertura definida por anel de oito membros, o que não permite a formação de oligômeros de íons carbênios terciários por não haver espaço suficiente, explicando assim a baixa atividade da FER.

ANDERSON *et al.* [60] também relataram uma baixa atividade para a zeólita FER. O estudo contemplou o craqueamento de n-heptano a 550 °C sob as zeólitas mordenita, ZSM-5, ZSM-22 e FER. Os autores [60] relataram que a ZSM-5 apresentou o melhor desempenho em termos de rendimento para a produção de olefinas leves (C₂-C₄), conforme sugerido pelo estudo de BORTNOVSKY *et al.* [59]. A zeólita ZSM-5 apresentou também maior atividade do que a FER e a ZSM-22 para a temperatura de reação estudada (550 °C), o que foi relacionado à sua maior capacidade de adsorção do n-hexano. Entretanto, é necessário ressaltar, com base nos resultados apresentados no estudo, que a FER mostrou maior seletividade a eteno e propeno. Para o nível de conversão estudado, inferior a 50 %, não foi observada formação de aromáticos em nenhuma das estruturas zeolíticas empregadas.

1.3. AUMENTO DA RETENÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS DE ZEÓLITAS FRENTE A DESALUMINIZAÇÃO HIDROTÉRMICA

A aplicação de qualquer zeólita ou matriz nos processos de FCC e HOCC requer que a mesma seja estável hidrotermicamente, de modo a garantir a retenção dos sítios catalíticos frente à desaluminização provocada pela severidade destes processos. Atualmente, métodos de estabilização foram empregados com sucesso para as zeólitas Y e ZSM-5, e permitiram que o catalisador e, portanto, as zeólitas suportassem temperaturas de até 800 °C na presença de vapor. A atividade dos catalisadores cai drasticamente após os mesmos sofrerem vários ciclos de reação e regeneração, atingido uma atividade de estado estacionário. A perda da atividade do catalisador está

relacionada com o processo de desaluminização da estrutura da zeólita e com decréscimo correspondente da acidez de Brönsted.

Especificamente a literatura não cita estudos onde a zeólita FER tenha sido desativada hidrotermicamente em condições representativas dos processos de FCC e HOCC. Um único estudo com tratamento hidrotérmico brando de uma zeólita FER (SAR de 17,6) foi realizado por XU *et al.* [55]. Os autores observaram os efeitos clássicos de desaluminização provocado pelo tratamento hidrotérmico de zeólitas, isto é: redução da cristalinidade sugerindo um colapso parcial da estrutura; contração do volume de célula unitária; desaluminização da estrutura, com remoção de parte dos alumínio tetraédricos da rede cristalina da zeólita (Al_{tet-F}) para a forma de alumínio octaédricos extra-rede (Al_{oct-EF}) e formação de alguns defeitos do tipo grupos silanóis; e redução dos sítios ácidos de Brönsted. Todos estes efeitos foram tanto maiores quanto maior a severidade do tratamento hidrotérmico, isto é, o quanto maior a temperatura e a pressão de vapor.

1.3.1. Estratégias para aumentar a retenção dos sítios ativos da zeólita FER frente a desaluminização hidrotérmica

Os estudos reportados pela literatura [56-60] foram feitos com zeólitas FER sem qualquer tratamento hidrotérmico e, portanto, não garantem a retenção dos sítios ativos da zeólita FER frente à desativação hidrotérmica em condições equivalentes às encontradas nos processos de FCC e HOCC. Sendo assim, justifica-se um estudo dos tratamentos que possam garantir uma retenção dos sítios ativos da zeólita FER.

Classicamente, uma forma de se aumentar a retenção dos sítios ativos da zeólitas de baixo SAR, tais como as zeólitas Y e X, é o tratamento hidrotérmico das mesmas com vapor [64]. Outra forma de se aumentar à retenção dos sítios ativos da zeólita Y é o uso da troca iônica da zeólita na forma sódica ou protônica com cátions de terras raras [65]. Já no caso das zeólita ZSM-5, Beta, Mordenita, Y, USY e REY, o aumento da retenção dos sítios ativos pode ser feito através de tratamentos por impregnação com compostos de fósforo [65-80] e aluminofosfatos [85-91] ou combinação dos mesmos [91]. A seguir, estes tratamentos serão descritos, pois eles poderão ser potencialmente aplicados no aumento da retenção dos sítios ativos da zeólita FER.

1.3.1.1. Impregnação de zeólitas com compostos de fósforo

O tratamento de zeólitas pela impregnação com compostos de fósforo aumenta a retenção de sítios ácidos (sítios ativos ao craqueamento) frente à desativação hidrotérmica para as zeólitas Y [66], ZSM-5 [65,67-79], Beta e Mordenita [80].

A hipótese mais aceita para esta estabilização consiste no fato da impregnação da zeólita com espécies de fósforo acarretar uma interação dos compostos de fósforo com parte dos sítios ácidos da zeólita resultando na formação de espécies de aluminofosfatos amorfos (AIPO). Os AIPOs formados não possuem atividade catalítica, porém os estudos sugerem que eles são os responsáveis pela prevenção da desaluminização da rede da zeólita provocada pela desativação hidrotérmica [65,73-74]. Desta maneira, a atividade catalítica resultante da zeólita tratada e desativada hidrotermicamente está correlacionada com a presença de alumínios tetraédricos da rede zeólita (Al_{tet-F}) (sítios ácidos de Brönsted) [65,73,74]. A seguir, alguns problemas deste tipo de tratamento são reportados:

1. Neutralização parcial ou total dos sítios ácidos, a depender da quantidade de fósforo impregnada e da quantidade de sítios ácidos disponíveis [65,70,71];
2. Redução nos sítios ácidos de Brönsted devida a uma possível desaluminização da estrutura zeolítica promovida pela fonte ácida do composto de fósforo [66-68]. A presença de ácidos pode desaluminizar zeólitas e este efeito é maior para as zeólitas de baixa razão silício/alumínio, tais como a zeólita Y [66];
3. Enriquecimento de fósforo e aluminofosfato tanto na superfície da zeólita como nos seus poros, bloqueando assim o acesso aos sítios ácidos [67,76].

No Capítulo IV é apresentada uma ampla abordagem a respeito deste método de estabilização.

1.3.1.2. Tratamento de zeólitas com aluminofosfatos (AIPO)

Os problemas apresentados pela impregnação com compostos de fósforo podem ser contornados com o uso dos próprios aluminofosfatos (AIPO). De fato, os AIPO com razão P/Al em torno de 1 possuem propriedades neutras [81], diminuindo assim o efeito do ataque ácido a estrutura da zeólita. Além disso, o uso direto do AIPO pode também reduzir os problemas de bloqueio dos poros, ocasionados durante o processo de

impregnação, e garantir, assim, a maior acessibilidade aos sítios ácidos.

Outra vantagem do uso de aluminofosfatos se deve ao fato de que alguns tipos de AIPOs possuem propriedades ligantes, conferindo, portanto, resistência mecânica na fabricação de catalisadores [82-85,87], podendo substituir total ou parcialmente outros ligantes típicos, tais como sílicas e aluminas.

Vários estudos citam a eficácia do tratamento das zeólitas USY, REY, Beta e ZSM-5 com o uso de AIPO no aumento da retenção da atividade das mesmas durante a desativação hidrotérmica [85-91].

No Capítulo V é apresentada uma ampla abordagem a respeito deste método de estabilização.

1.4. MECANISMOS DE REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO EM ZEÓLITAS

1.4.1. Mecanismos de iniciação

1.4.1.1. Craqueamento de parafinas em sítios ácidos de Lewis

O craqueamento de parafinas em sítios ácidos de Lewis considera a hipótese de que um sítio ácido forte de Lewis (alumínio tricoordenado) pode abstrair um íon hidreto de um hidrocarboneto saturado para formar um íon carbênio. Embora existam controvérsias sobre este tipo de mecanismo, em geral, concorda-se que os sítios ácidos de Lewis não são fortes iniciadores de reações de craqueamento. Antigamente, acreditava-se a formação dos íons carbênio proviam da protonação de olefinas, que poderiam ter origem térmica ou impurezas na carga [92].

1.4.1.2. Craqueamento de parafinas em sítios ácidos de Brønsted

No caso do craqueamento de parafinas em um sítio ácido de Brønsted é amplamente aceito que a protólise é a etapa inicial do craqueamento (Figura 1.3). A etapa intermediária (propagação) é a criação do íon carbônio, que se dissocia formando uma parafina e um íon carbênio [92].



Figura 1.2 – Esquema de reação para o craqueamento de uma parafina em um sítio ácido de Bronsted [92].

1.4.2. Mecanismos de propagação

1.4.2.1. Mecanismo monomolecular ou protolítico de propagação

O craqueamento catalítico de parafinas via mecanismo monomolecular ocorre pela protonação direta da parafina, com o catalisador funcionando como um superácido (sítio ácido de Brønsted), transferindo um próton para a molécula do alcano e formando um íon carbônio pentacoordenado como intermediário. Este mecanismo protolítico é denominado de Haag-Dessau, em homenagem aos seus propositores. A protonação pode ocorrer na ligação carbono-carbono ou na ligação carbono-hidrogênio (Figura 1.3) [93]:

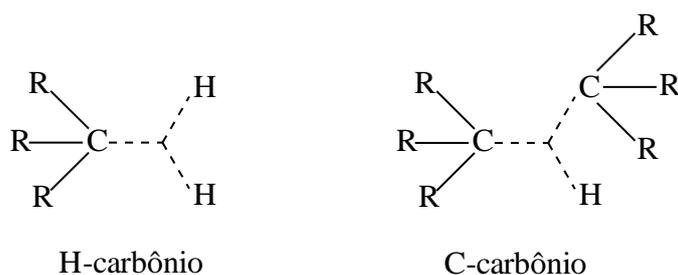


Figura 1.3 – Tipos de íons carbônio conforme a posição onde ocorre a protonação: (a) carbono-hidrogênio ou (b) carbono-carbono [93].

A seguir segue um esquema de reação considerando o mecanismo monomolecular de craqueamento do n-hexano (Figura 1.4).

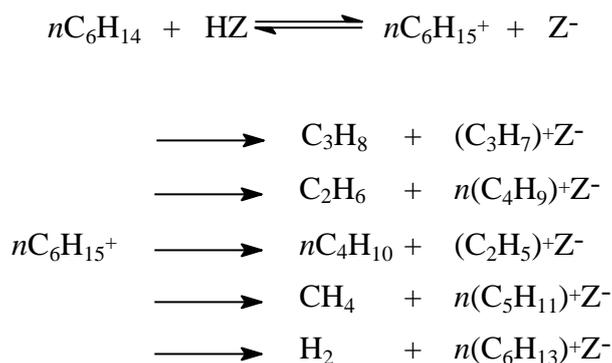


Figura 1.4 – Esquema de reação para o craqueamento do n-hexano considerando o mecanismo monomolecular (protólítico) [94].

O íon carbônio pentacoordenado formado, sendo instável, sofre colapso, produzindo um íon carbênio, um alcano (quebra da ligação C–C) e algumas vezes H₂ (quebra da ligação C–H). Como a etapa determinante deste mecanismo envolve a interação de uma molécula de alcano com o sítio ativo, este é classificado como monomolecular [95].

Os íons carbênio podem então sofrer desidrogenação, transferência de hidreto, isomerização, craqueamento por β-cisão e outras reações [94]:

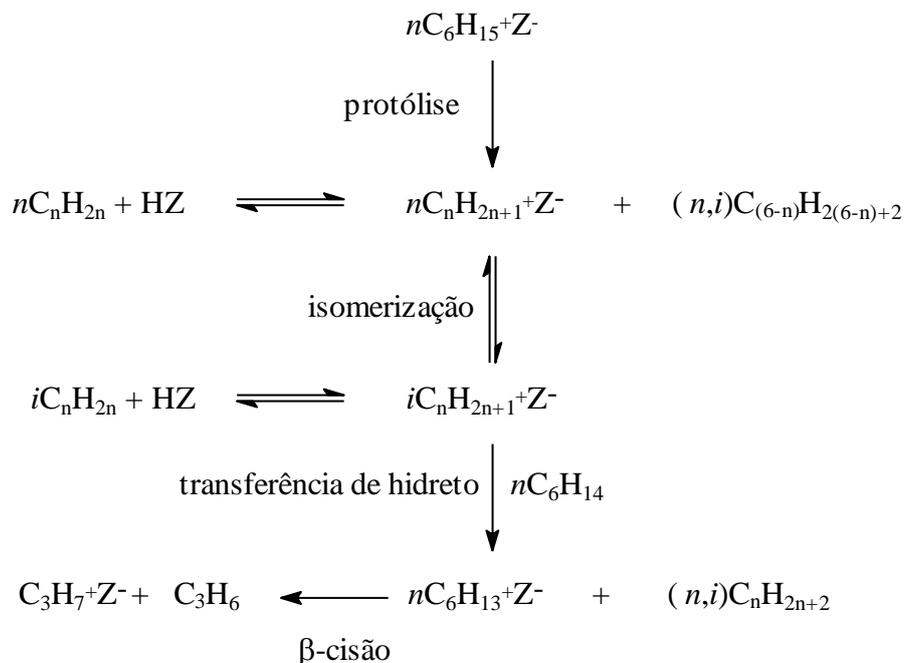


Figura 1.5 – Esquema de reações envolvendo os íons carbênio formados a partir do craqueamento do n-hexano [94].

O mecanismo monomolecular de propagação favorece a formação de metano, etano, eteno, olefinas e produtos não-ramificados [96].

1.4.2.2. Mecanismo bimolecular de propagação

O mecanismo de craqueamento bimolecular de propagação consiste na interação entre um íon carbênio tricoordenado e uma molécula reagente com formação de uma parafina [92]. Desta forma, o íon carbênio adsorvido na superfície do catalisador pode então: (i) sofrer isomerização, alterando a posição da carga positiva; (ii) sofrer isomerização esqueletal; (iii) sofrer craqueamento via β -cisão; (iv) abstrair um hidreto de uma outra molécula de alcano reagente, desorvendo-se como parafina e gerando um novo íon carbênio adsorvido que pode craquear-se via cisão β -cisão (mecanismo de reações em cadeia).

1.4.2.3. Considerações à cerca dos mecanismos de propagação: monomolecular e bimolecular

O craqueamento catalítico de parafinas ocorre através da combinação dos mecanismos monomolecular e bimolecular. A participação de um ou de outro mecanismo preferencialmente dependerá das condições de reação. Seguem abaixo algumas delas:

1. O mecanismo monomolecular de craqueamento (mecanismo protolítico) é favorecido em zeólitas de poros pequenos e médios, tais como a FER e a ZSM-5. Em geral, acredita-se que, devido à limitação estérica exercida por estes tipos de poros, ocorra a restrição à formação dos estados de transição volumosos associados às reações bimoleculares como: transferência de hidrogênio, ciclização e isomerização, caracterizando o efeito de “seletividade de forma por restrição ao estado de transição” [60, 95].
2. O aumento de temperatura favorece o mecanismo monomolecular, pois a energia de ativação para o craqueamento protolítico é maior do que para o craqueamento por β -cisão [95].

3. O mecanismo de craqueamento protolítico é favorecido sob condições onde a concentração de alcenos é pequena, visto que estes são melhores aceptores de prótons do que os alcanos [60].
4. A maior densidade de sítios ácidos (baixa relação Si/Al) favorece o mecanismo bimolecular, pois a transferência de hidrogênio é facilitada pela presença de dois sítios próximos [95].
5. As reações de craqueamento pelo mecanismo bimolecular produzem um número maior de isoalcanos do que as reações de craqueamento pelo mecanismo monomolecular, em virtude da isomerização esquelética dos íons carbênio adsorvidos, formando os íons terciários mais estáveis. Este tipo de mecanismo é favorecido a pressões parciais de hidrocarbonetos elevadas e altas conversões [99].
6. A formação de íons carbênio volumosos, que interajam mais fortemente com a superfície do catalisador, pode aumentar a taxa de transferência de hidreto (mecanismo bimolecular).
7. As reações através do mecanismo bimolecular são limitadas pela difusão nos microporos [100]. Portanto, estas são favorecidas em zeólitas de poros maiores.

1.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SÓLIDO

O espectro de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido é constituído das seguintes principais interações:

1. Interação Zeeman (Z): interação do núcleo com o campo magnético principal;
2. Interação dipolar (D): interação direta com outros núcleos através do espaço;
3. Interação de deslocamento químico (DQ): interação que envolve a blindagem magnética provocada pelos elétrons ao redor do núcleo;
4. Interação de acoplamento ecalar spin – spin (AE); interação com os núcleos através das ligações;
5. Interações quadrupolares (Q): interações presentes somente quando o núcleo estudado possui spin (I) maior ou igual a 1 ($I \geq 1$).

De todas estas interações, a interação Zeeman é a única que depende de um campo magnético. Todas as demais são internas e podem ser consideradas como perturbações da interação Zeeman. Entretanto, estas perturbações alargam o espectro de RMN para os sólidos. Em termos de magnitude (Hz) a interação Zeeman é a

preponderante no espectro de RMN, a exceção das interações quadrupolares nos espectros de RMN de núcleos com $I \geq 1$ que geralmente são dominantes.

Estas interações podem ser descritas genericamente através do hamiltonianos que têm a fórmula genérica:

$$H = C \cdot A(\theta, \phi) \cdot T(I^1, I^2) \quad (1.1)$$

onde C é uma constante do núcleo, $A(\theta, \phi)$ é um operador definido sobre as variáveis geométricas e $T(I^1, I^2)$ é um operador sobre o spin nuclear.

Em comum os hamiltonianos que descrevem as interações dependem do fator geométrico $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o ângulo da interação em questão e o campo magnético principal. A exceção é interação Zeeman, que não depende deste fator geométrico. Assim para anular estes efeitos $(3\cos^2\theta - 1 = 0)$, o ângulo $54,7$ satisfaz esta relação e anula estas interações. Este ângulo ficou conhecido como ângulo mágico de rotação (MAS). Assim, todas as interações que dependem do fator geométrico $(3\cos^2\theta - 1 = 0)$ serão, em princípio, anuladas e um espectro com alta resolução no estado sólido pode ser obtido, quando a amostra é girada em torno do MAS, com um velocidade igual ou superior ao alargamento do espectro estático desta amostra em Hz [73].

Muitas vezes a interação dipolar não é eliminada pela rotação no MAS. Nestes casos a irradiação da radiofrequência deve ser superior a 20 vezes a empregada no RMN de líquidos. Normalmente, o desacoplamento com alta potência é utilizado juntamente com rotação no MAS e, assim, quase todas as interações que afetam os sólidos podem ser minimizadas nos espectros RMN-MAS [73].

A interação quadrupolar ocorre com núcleos que possuam número de spin maior do que 1 e múltiplo de $\frac{1}{2}$, como é o caso do ^{27}Al ($I = 5/2$). Estes núcleos possuem momento quadrupolar e, portanto, também interagem com o gradiente de campo elétrico originado pela distribuição assimétrica dos elétrons em torno do núcleo, gerando a chamada interação quadrupolar. Dependendo do grau de distorção das cargas locais, a interação quadrupolar resultante pode alcançar valores comparáveis, ou até maiores, do que a interação Zeeman.

Para minimizar este efeito foram desenvolvidas as técnicas específicas de RMN aplicadas a núcleos quadrupolares. A técnica DOR consiste na simultânea dupla rotação da amostra a $54,74^\circ$ e $30,56^\circ$, desta forma é possível anular anisotropia e se obtém um

espectro de alta resolução. Outra técnica aplicada é a DAS (*Dynamic Angle of Spinning* – DAS) que consiste na rotação em dois ângulos, mas não simultaneamente. Primeiramente, a amostra gira no ângulo $37,38^\circ$ em um tempo t_1 , e em seguida, após a magnetização, o ângulo de rotação é alterado para $79,19^\circ$ e o sinal é então detectado durante a segunda rotação. A técnica MQMAS (transição múltiplo quanta com rotação no ângulo mágico) consiste de um experimento em duas dimensões, onde para um ângulo fixo, os spins evoluem entre o tempo inicial e final do experimento, sob o efeito de duas diferentes ordens de transição m_1 e m_2 . Esta técnica permite obter um sinal puramente isotrópico e, portanto, um espectro de RMN de alta resolução [73].

1.5.1. Técnicas de RMN aplicadas ao estudo de zeólitas

Os estudo de RMN aplicados ao estudo de zeólitas estão concentrados na observação dos núcleos de ^{29}Si e ^{27}Al . A análise de RMN do ^{29}Si é bastante simples, pois o núcleo possui spin $\frac{1}{2}$ com abundância natural razoável (4,7%), e dos deslocamentos químicos só dependem do número de átomos de Al vizinhos. Pelos espectros de RMN-MAS e de RMN-CP/MAS determina-se, em alguns casos, a razão molar Si/Al (SAR) da estrutura da rede da zeólita e os defeitos na rede cristalina [73].

Os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al permitem distinguir, em princípio, as seguintes espécies: espécies de alumínio em coordenação tetraédrica localizadas na estrutura da zeólita ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$) com deslocamento químico entre 55 a 60 ppm; espécies alumínio em uma posição química intermediária (Al_{inter}) com deslocamento químico entre 50 a 20 ppm, que pode ser atribuída a alumínios tetraédricos distorcidos ($\text{Al}_{\text{tet-dis}}$) e alumínio penta-coordenado (Al_{pent}); e, espécies de alumínios octaédricos clássicos ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) com deslocamento químico entre 10 a 0 ppm [73].

1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TULLO, A. H. “Business – Refining Chemicals. Petrochemical makers are looking beyond the ethylene steam cracker as a source of olefins”, *Chemical & Engineering News*, v. 85, n. 17, pp. 27-29, Abr. 2007.
- [2] ENG, C., TALLMAN, M.J., ORRISS, R., et al. “Report: Economic routes to propylene”, *Hydrocarbon Asia*, v. 14, n. 4, pp. 36-46, Ago. 2004.

- [3] J.M., HEMLER, C.L., PITTMAN, R.M., et al. “Developing a process for the new century”, *Petroleum Technology Quarterly*, v. 6, n. 1, pp. 141,143-144,146-147, 2001.
- [4] LI, Z., SHI, W., WANG, X., et al. “Deep Catalytic Process for Light-Olefins Production”. In: *ACS Symposium Series*, v. 571, pp. 33-42, 1994.
- [5] LI, Z., SHI, W. “Versatility of petrochemical production by novel refining technology – DCC”. In: *Proceedings of 15th World Petroleum Congress*, v. 2, pp. 803-805, Beijing, Jun. 1998.
- [6] RES INST PETROLEUM PROCESSING. Z. Li et al. **Production of Gaseous Olefins by Catalytic Conversion of Hydrocarbons**. US 4, 980, 053. Dez. 25, 1990.
- [7] DHARIA, D., LETZSCH, W., KIM, H., et al., “Increase light olefins production”, *Hydrocarbon Processing*, v. 83, n. 4, pp. 61-64, 66, Abr. 2004.
- [8] FU, A., HUNT, D., BONILLA, J. A., et al., “Deep catalytic cracking plant produces propylene in Thailand”, *Oil&Gas Journal International Petroleum News and Technology*, v. 96, n. 2, pp. 49-53, Jan. 1998.
- [9] LI, Z., JIANG, F., XIE, C., et al. “DCC technology and its commercial experience”, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, v. 0, n. 4, pp. 16- 22, Dez. 2000.
- [10] CHAPIN, L., LETZSCH, W., “Deep Catalytic Cracking Maximize Olefin Production”. In: *1994 NPRA Annual Meeting*, pp. 1-14, Santo Antonio, Mar. 1994.
- [11] FU, A. H. C., MYAING, A., “DCC to convert heavy oil to light olefins”, *Hydrocarbon Asia*, v. 12, n. 1, pp. 43-48, Jan. 2002.
- [12] YU, D., ZHANG, Z., “Commercial practice on technology for high-temperature cracking of C4 fraction to increase propylene yield”, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, n. 3, pp. 29-32, 2003.
- [13] YONG, L., “Commercial test on technology for high-temperature cracking of C5 fraction to decrease olefin content of gasoline in DCCU”, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, n. 1, pp. 43-48, 2005.
- [14] CHINA PETROCHEMICAL CORP. X. Chang et al. **Catalytic cracking process for reducing content of olefin in gasoline**. CN 1, 356, 372A. Jul. 3, 2002.
- [15] LI, Z., “DCC update”, *China Petroleum Processing and Petrochemicals Technology*, n. 1-2, pp. 43-45, Set. 1999.

- [16] DHARIA, D., CHAPIN, L., “Propylene through deep catalytic cracking”, *Chemical Engineer*, n. 757, pp. 24-25, Jul. 2004.
- [17] XIE, C., LI, Z., HUO, Y., et al. “FCC family technology bridging petroleum refining with petrochemical industry” In: *16th World Petroleum Congress*, v. 4, pp. 215-217, Alberta, Jun. 2000.
- [18] DENG, R., WEI, F., JIN, Y., et al., “Experimental study of Deep Catalytic Cracking process in a downer reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 24, pp. 6015-6019, Oct. 2002.
- [19] XIE, C., WANG, X., GUO, Z., et al. “Commercial trial Catalytic Pyrolysis Process for manufacturing ethylene and propylene” In: *17th World Petroleum Congress Proceedings*, v. 3, pp. 547-554, Rio de Janeiro, Jul. 2002.
- [20] CHINA PETROCHEMICAL CORP, RES INST PETROLEUM PROCESSING. C. Xie et al. **Process for production of ethylene and propylene by catalytic pyrolysis of heavy hydrocarbons**. US 6, 210, 562B1. Apr. 3, 2001.
- [21] CHINA PETROCHEMICAL CORP, RES INST PETROLEUM PROCESSING. W. Shi et al. **Catalyst for catalytic pyrolysis process for the production of light olefins and the preparation thereof**. US 6, 211, 104B1. Apr. 3, 2001.
- [22] ANÔNIMO, “Novel process upgrades heavy ends into olefins”. *Hydrocarbon Processing*, v. 81, n. 8, pp. 31, Ago. 2002.
- [23] ANÔNIMO, “Whole set of catalytic Pyrolysis Process for increased output of ethylene and propylene”, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, n. 3, pp. 26, Set. 2001.
- [24] GREER, D., HOUDEK, M., PITTMAN, R., et al., “Maximizing propylene yields in Fluid Catalytic Cracking and related technologies – solutions for increasing propylene production”. In: *DGMK-conference “Creating Value from Light Olefins – Production and Conversion”*, pp. 31-43, Hamburg, Oct. 2001.
- [25] GREER, D., HOUDEK, M., PITTMAN, R., et al. “Maximizing propylene yields in Fluid Catalytic Cracking and related Technologies”, *Erdöl Erdgas Kohle*, v. 118, n. 5, pp. 242-246, Maio 2002.
- [26] PUJADÓ, P., GREER, D., ANDERSEN, J., et al., “The role of new technology in

- the light olefins industry”. In: *2002 Spring National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers (AIChE)*, pp. 4-13, New Orleans, Mar. 2002.
- [27] LESEMANN, M., CHENG, W. C., NEE, J. R. D., et al., “Increasing FCC propylene” *Petroleum Technology Quarterly*, v. 11, n. 1, p. 53-57, 2006.
- [28] LESEMANN, M., CHENG, W.-C., NEE, J. R. D., et al. “Technology: Propylene maximization in FCC units: Pushing the operational limits with advanced catalyst Technologies”, *Hydrocarbon Asia*, v.16, n. 3, pp. 34-44, Mai. 2006.
- [29] ANÔNIMO, “UOP: Process technology in demand”, *Hydrocarbon Engineering*, v. 11, n. 3, pp. 5, Mar. 2006.
- [30] JACKSON, K. M. “HPIIn construction: Asia-Pacific: UOP LLC” *Hydrocarbon Processing*, v. 85, n. 4, pp. 29, Abr. 2006.
- [31] ANÔNIMO, “World review - Asia & Pacific rim: Philippines” *Hydrocarbon Engineering*, v. 11, n. 5, pp. 65, Mai. 2006.
- [32] NICCUM, P., MILLER, R. B. “Making Petrochemicals and Fuels with a flexible cat”. In: *KBR ExxonMobil 2003 FCC Licensee Symposium*, pp. 1-7, San Diego, Ago. 2003.
- [33] *KBR Fluid Catalytic Cracking for Olefins SuperflexSM, MaxofinTM, and SuperflexSM-Plus*. Disponível em: www.halliburton.com. Acesso em: 2004.
- [34] NICCUM, P., K., GILBERT, M. F., TALLMAN, M. J., et al. “Future refinery – FCC’s role in refinery/petrochemical integration”, In: *2001 NPRA ANNUAL MEETING*, pp. 1-11, New Orleans, Mar. 2001.
- [35] ANÔNIMO, “Processing trends: Innovation to meet demand: Efficient light olefins and aromatics production”, *Petroleum Technology Quarterly*, v. 10, n. 1, pp. 18, 2005.
- [36] TALLMAN, M. J., ENG, C., “KBR’s SUPERFLEXSM Process to significantly upgrade Fisher-Tropsch liquids at Sasol”. In: *5th EMEA Petrochemicals Technology Conference*, n. 1782, Paris, Jun. 2003.
- [37] ONDREY, G. “A flexible route to propylene and ethylene will make its commercial debut”, *Chemical Engineering*, pp. 17, Maio 2004.
- [38] ENG, C., MILLER, R., ORRISS, R., et al., “Producing propylene”, *Hydrocarbon Engineering*, v. 9, n. 7, pp. 69-72, Jul. 2004.
- [39] TALLMAN, M. J., GILBERT, M. F., “Using superflex as a revamp strategy to increase propylene production”. In: *AIChE Ethylene Producers Conference*

Proceedings, v. 10, pp. 502-508, Houston, Abr. 2001.

- [40] ANÔNIMO, "Processing - Quick takes: KBR technology chosen for China propylene plant" *Oil and Gas Journal*, v. 105, n. 7, pp. 10, Fev. 2007.
- [41] ANÔNIMO, "KBR lands propylene contract", *ICIS Chemical Business*, v. 2, n. 54, pp. 26, Fev. 2007.
- [42] MA'ADHAH, A., ABUL-HAMAYEL, M., AITANI, A., et al. "Down-flowing FCC reactor increases propylene and gasoline make", *Oil & Gas Journal*, n. 33, pp. 66-70, Ago. 2000.
- [43] ABUL-HAMAYEL, M. A. "Comparison of downer and riser based fluid catalytic cracking process at high severity condition: A pilot plant study", *Petroleum Science and Technology*, v. 22, n. 5&6, pp. 475-490, Jan. 2004.
- [44] OKUHARA, T., INO, T., ABDUL-HAMAYEL, M., et al., "Effect of ZSM-5 addition on product distribution in a high severity FCC mode", *Petroleum Science and Technology*, v. 19, n. 5&6, pp.685-695, Jan. 2001.
- [45] ABUL-HAMAYEL, M. A. "Atmospheric residue as feedstock to high-severity fluid catalytic cracking", *Petroleum Science and Technology*, v. 20, n. 5&6, pp. 497-506, Jan. 2002.
- [46] ANÔNIMO, "Chementator: "Downer" FCC process enhances the yield of light olefins and high-octane gasoline", *Chemical Engineering*, v. 108, n. 13, pp. 21, Dez. 2001.
- [47] ABUL-HAMAYEL, M. A., SIDDIQUI, M. A., INO, T., et al. "Experimental determination of high-severity fluidized catalytic cracking (HS-FCC) deactivation constant", *Applied Catalysis A: General*, v. 237, n. 1-2, pp. 71-80, Mai. 2002.
- [48] REDHWI, H., INO, T., FUJIYAMA, Y., et al., "Meeting olefins demand in a novel FCC Technology". In: *18th World Petroleum Congress*, pp. 1-8 Johannesburg, Set. 2005.
- [49] PINHO, A. R., RAMOS, J. G. "Avances en el FCC Petroquímico" In: *6^o Encuentro Sulamericano de Craqueo Catalítico*, pp. 1-8, Gramado, Set. 2005.
- [50] RAKOCZY, R.A., TRAA, Y., KORTUNOV, P., VASENKOV, S., KARGER, J., WEITKAMP, J. "Synthesis of large crystals of all-silica zeolite ferrierite", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 104, n. 1, pp. 179-184, 2007.
- [51] WLOCH, E., LUKASZCZYK, A., ZUREK, Z., SULIKOWSKI, B. "Synthesis of

- ferrierite coatings on the FeCrAl substrate”, *Catalysis Today*, v. 114, n. 2, pp. 231-236, 2006.
- [52] ONYESTYÁK, G., PÁL-BORBÉLY, G., REES, L.V.C. “Dynamic and catalytic studies of H-ferrierites made by hydrothermal and dry state syntheses”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 43, n. 1, pp. 73-81, 2001.
- [53] KHOMANE, R.B., KULKARNI, B.D., AHEDI, R.K. “Synthesis and Characterization of Ferrierite-Type Zeolite in the Presence of Nonionic Surfactants”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 236, n. 2, pp.208-213, Dez. 2001.
- [54] ANÔNIMO, Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC). Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: 23 jan. 2009, 09:36:30.
- [55] XU, W.-Q., YIN, Y.-G., SUIB, S.L., EDWARDS, J.C., O'YOUNG, C.-L. “Modification of Non-template Synthesized Ferrierite/ZSM-35 for n-Butene Skeletal Isomerization to Isobutylene”, *Journal of Catalysis*, v. 163, n. 2, pp. 232-244, Mai. 1996.
- [56] UOP LLC. H. Abrevaya et al. **Catalytic Naphtha Cracking Catalyst and Process**. WO 2006/098712 A1. Set. 21, 2006.
- [57] ABREVAYA, H., ABDO, S. “Catalytic Naphtha Cracking”. In: *20th North American Catalysis Society Meeting*, pp. 1-2, Houston, Jun. 2007.
- [58] KOMATSU, T., ISHIHARA, H., FUKUI, Y., YASHIMA, T. “Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca²⁺-exchanged ferrierite”, *Applied Catalysis A: General*, v. 214, n.1, pp.103-109, 2001.
- [59] BORTNOVSKY, O., SAZAMA, P., WICHTERLOVA, B. “Cracking of pentenes to C2–C4 light olefins over zeolites and zeotypes - Role of topology and acid site strenght and concentration”, *Applied Catalysis A: General*, v. 287, n. 2, pp. 203-213, 2005.
- [60] ANDERSON, B.G., SCHUMACHER, R.R., VAN DUREN, R., SINGH, A.P., VAN SANTEN, R.A. “An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181, n. 1, pp. 291-301, 2002.
- [61] FINELLI, Z.R., QUERINI, C.A., FGOLI, N.S., COMELLI, R.A. “Skeletal isomerization of 1-butene on ferrierite: deactivation and regeneration

- conditions”, *Applied Catalysis A: General*, v. 187, n. 1, pp.115-125, 1999.
- [62] KUBACKA, A., JANAS, J., WŁOCH, E., SULIKOWSKI, B. “Selective catalytic reduction of nitric oxide over zeolite catalysts in the presence of hydrocarbons and the excess of oxygen”, *Catalysis Today*, v. 101, n. 2, pp. 139-145, 2005.
- [63] CORTÉS CORBERÁN, V., VALENZUELA, R. X., SULIKOWSKI, B., DEREWISKI, M., OLEJNICZAK, Z., KRYCIAK J. “Gallium oxide promoted zeolite catalysts for oxidehydrogenation of propane”, *Catalysis Today*, v. 32, n. 1-4, pp. 193-204, 1996.
- [64] RABO, J. A., SCHERZER, J. “Dealuminated faujasite-type structures with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios over 100”, *Journal of Catalysis*, v. 54, pp. 285-288, 1978.
- [65] BLASCO, T., CORMA, A., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. “Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 267-277, 2006.
- [66] CORMA, A., FORNÉS, V., KOŁODZIEJSKI, W., MARTÍNEZ-TRIGUERO, L. J. “Orthophosphoric acid interactions with ultrastable zeolite Y: infrared and RMN studies”, *Journal of Catalysis*, v. 145, pp. 27-36, 1994.
- [67] CARO, J., BÜLOW, M., DEREWINSKI, M., HABER, J., HUNGER, M., KÄRGER, J., PFEIFER, H., STOREK, W., ZIBROWIUS, B. “NMR and IR Studies of Zeolite H-ZSM-5 Modified with Orthophosphoric Acid”, *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 367-375, 1990.
- [68] SEO, G., RYOO, R. “ ^{31}P , ^{27}Al , and ^{129}Xe NMR Study of Phosphorus-Impregnated HZSM-5 Zeolite Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 224-230, 1990.
- [69] HLMANN, G.Ö, JERSCHKEWITZ, H.-G., LISCHKE, G., ECKELT, R., PARLITZ, B., SCHREIER, E., ZIBROWIUS, B., LÖFFLER, E. “Catalysis on ZSM-5 Zeolites Modified by Phosphorus”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 65, pp.1-20 1991.
- [70] LISCHKE, G., ECKELT, R., JERSCHKEWITZ, H. -G., PARLITZ, B., SCHREIER, E., STOREK, W., ZIBROWIUS, B., ÖHLMANN, G. “Spectroscopic and physicochemical characterization of P-Modified H-ZSM-5”, *Journal of Catalysis*, v. 132, pp. 229-243, 1991.
- [71] XUE, N., OLINDO, R., LERCHER, J. A. “Impact of forming and modification with phosphoric acid on the acid sites of HZSM-5”, *Journal of Physical*

Chemistry C, v. 114, n. 37, pp. 15763-15770, 2010.

- [72] ZHUANG, J., MA, D., YANG, G., YAN, Z., LIU, X., LIU, X., HAN, X., BAO, X., XIE, P., LIU, Z. “Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking”, *Journal of Catalysis*, v. 228, pp. 234-242, 2004.
- [73] MENEZES, S. M. C., 2003. *Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido para caracterização de zeólitas industriais*. Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- [74] MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., DAMODARAN, K., PRUSKI, M. “Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. Identification of aluminum species by ^{27}Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, pp. 286-295, Jul. 2006.
- [75] DAMODARAN, K., WIENCH, J. W., MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., TREBOSC, J., AMOUREUX, J.-P., PRUSKI, M. “Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, pp. 296-305, Jul. 2006.
- [76] CARDOSO, M. J. B, ROSAS, D. O., LAU, L. “Surface P and Al Distribution in P-modified ZSM-5 Zeolites”, *Adsorption*, v. 11, pp. 577-580, 2005.
- [77] VÉDRINE, J., AUROUX, A., DEJAIFVE, P., DUCARME, V., HOSER, H., ZHOU, S. “Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 147-160, 1982.
- [78] KAEDING, W. W., BUTTER, S. A. “Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins”, *Journal of Catalysis*, v. 61, pp. 155-164, 1980.
- [79] VINEK, H., RUMPLMAYR, G., LERCHER, J. A. “Catalytic Properties of Postsynthesis Phosphorus-Modified H-ZSM-5 Zeolites”, *Journal of Catalysis*, v. 115, pp. 291-300, 1989.
- [80] COSTA, A. F., CERQUEIRA, H. S., FERREIRA, J. M. M., RUIZ, N. M. S., MENEZES, S. M. C. “BEA and MOR additives for light olefins production”, *Applied Catalysis A: General*, v. 319, pp. 137-143, 2007.
- [81] IWAMOTO, R., GRIMBLOT J. “Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina Based Hydrotreating Catalysts”, *Advances in Catalysis*, v. 44, n. 1,

pp. 417-503, 1999.

- [82] FREIDING, J., PATCAS, F.-C. KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. “Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix”, *Applied Catalysis A: General*, v. 328, n.2, pp. 210-218, 2007.
- [83] FREIDING, J., KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. “Novel extruded fixed-bed MTO catalysts with high olefin selectivity and high resistance against coke deactivation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 391, n.1-2, pp. 254-260, 2011.
- [84] LEE, K.-Y., LEE, H.-K., IHM, S.-K. “Influence of Catalyst Binders on the Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites for Methanol-to-Propylene (MTP) Process: Single and Binary Binder System”, *Topics in Catalysis*, v. 53, n.3-4, pp. 247-253, 2010.
- [85] LEE, Y.-J., KIM, Y.-W., VISWANADHAM, N., JUN, K.-W., BAE, J. W. “Novel aluminophosphate (AIPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction”, *Applied Catalysis A: General*, v. 374, n. 1, pp. 18-25, 2010.
- [86] PHILLIPS PETROLEUM Co. Walker et al. **Cracking Catalysts and Process**. US4765884. Aug. 23, 1988.
- [87] W. R. GRACE & CO.-CONN. Roberie et al. **Catalyst compositions**. US5194412. Mar. 16, 1993.
- [88] SHELL INTERNATIONALE RESEARCH. Corma et al. **Catalyst composition comprising a molecular sieve and an aluminium phosphate containing matrix**. WO9902260 (A1). Jan. 21, 1999.
- [89] YANG, S.-J., CHEN, Y.-W. “Effect of Matrix on the Metal Poisoning of REY Catalysts”, *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 34, n. 4, pp. 1126-1131, 1995.
- [90] GULF R & D Co. Swift et al. **Magnesia-alumina-aluminum phosphate-zeolite catalyst**. US4222896. Sep. 16, 1980.
- [91] EXXON CHEMICAL PATENTES INC. G. Cao et al. **Aumento da atividade do catalisador zeólito pelo fosfato de alumínio e pelo fósforo**. PI 9908630-1 A. Nov. 14, 2000.
- [92] SEDRAN, U., “Reacciones en el craqueo catalítico - evaluación en el laboratorio”, *Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.*, Santa Cruz, Rio de Janeiro, Brasil, 1-2 Octubre 2012.

- [93] MARTENS, J.A., JACOBS, P.A., “Studies in Surface Science and Catalysis”. In: van Bekkun, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J. C (eds), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 1 ed., chapter 14, Houston, USA, Elsevier, 2001.
- [94] JOLLY, S., SAUSSEY, J., BETTAHAR, M. M., LAVALLEY, J. C., BENAZZI E. “Reaction mechanisms and kinetics in n-hexane cracking over zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 156, n.1, pp. 71-96, 1997.
- [95] FERNANDES, L. D., *Influência de desaluminizações cíclicas sobre as propriedades da mordenita*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1992.
- [96] CORMA, A. “Reaction mechanisms and kinetics in n-hexane cracking over zeolites”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 49, n. C, pp. 49-67, 1989.
- [97] DECROOCQ, D., “Physico-chemical characteristics of hydrocarbon cracking”. In: Decroocq, D. (ed), *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, 1 ed., chapter 2, Houston, USA, Gulf Publishing Company, 1984.
- [98] SCHERZER, J., “Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 31, n. 3, pp. 215-354, 1989.
- [99] BABITZ, S. M., WILLIAMS, B. A., MILLER, J. T., SNURR, R. Q., HAAG, W. O., KUNG, H. H. “Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 179, pp. 71-86, 1999.
- [100] HOPKINS, P. D., MILLER, J. T., MEYERS, B. L., RAY, G. J., ROGINSKI, R. T., KUEHNE, M. A., KUNG, H. H. “Acidity and cracking activity changes during coke deactivation of ultrastable Y zeolite”, *Applied Catalysis A: General*, v. 136, n. 1, pp. 29-48, 1996.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ZEÓLITAS

No presente estudo foram utilizadas uma zeólita ferrierita (H-FER) fornecida pela Zeolyst International (CP914C) e uma zeólita H-ZSM-5 sintetizada no CENPES/PETROBRAS que foi utilizada como material de referência. A Tabela 2.1 mostra a composição química destas duas zeólitas analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X.

Tabela 2.1 – Caracterização química das zeólitas H-ZSM-5 e H-FER.

Zeólita	H-ZSM-5	H-FER
Na₂O (%m/m)	0,02	0,00
Al₂O₃ (%m/m)	5,93	7,9
SiO₂ (%m/m)	93,3	91,5
SAR (mol/mol)	26,4	21,7

2.2. TRATAMENTOS PARA ESTABILIZAÇÃO DA H-FER

Um plano experimental foi elaborado visando investigar o efeito das diferentes metodologias de estabilização da ferrierita por tratamentos com fósforo e compostos relacionados. As metodologias empregadas serão descritas nos capítulos específicos juntamente com a identificação das técnicas de caracterização físico-química e os testes catalíticos realizados. A seguir serão descritos todos os procedimentos realizados referentes a estas caracterizações físico-químicas e os testes catalíticos.

2.3. DESATIVAÇÃO DAS AMOSTRAS POR TRATAMENTO HIDROTÉRMICO

A amostra de H-FER original e as suas formas estabilizadas pela incorporação de fósforo (P-FER) e pelo tratamento com AlPO (AP-FER) foram desativadas hidrotermicamente em forno tubular na presença de vapor da água na pressão de 101,32 kPa, a 750 °C por 3 h . As Figuras 2.1 e 2.2 detalham o forno tubular utilizado neste

trabalho.

Para a realização do tratamento, 1 g da zeólita foram colocados em cadinhos de porcelana de forma alta (Figura 2.2), os quais foram colocados no interior do forno tubular (Figura 2.1) mantido a 750 °C. A alimentação do vapor d'água se dava pelo aquecimento de uma massa de água a 100 °C com o auxílio de uma placa de aquecimento conforme indicado na Figura 2.2. O vapor d'água gerado pelo aquecimento da água foi então alimentado diretamente ao forno tubular, nenhuma corrente de gás auxiliar foi utilizada, e assim se garantiu uma atmosfera de 100% de vapor (pressão de vapor de 101,32 kPa).



Figura 2.1 – Foto do forno tubular. Perspectiva frontal e lateral.

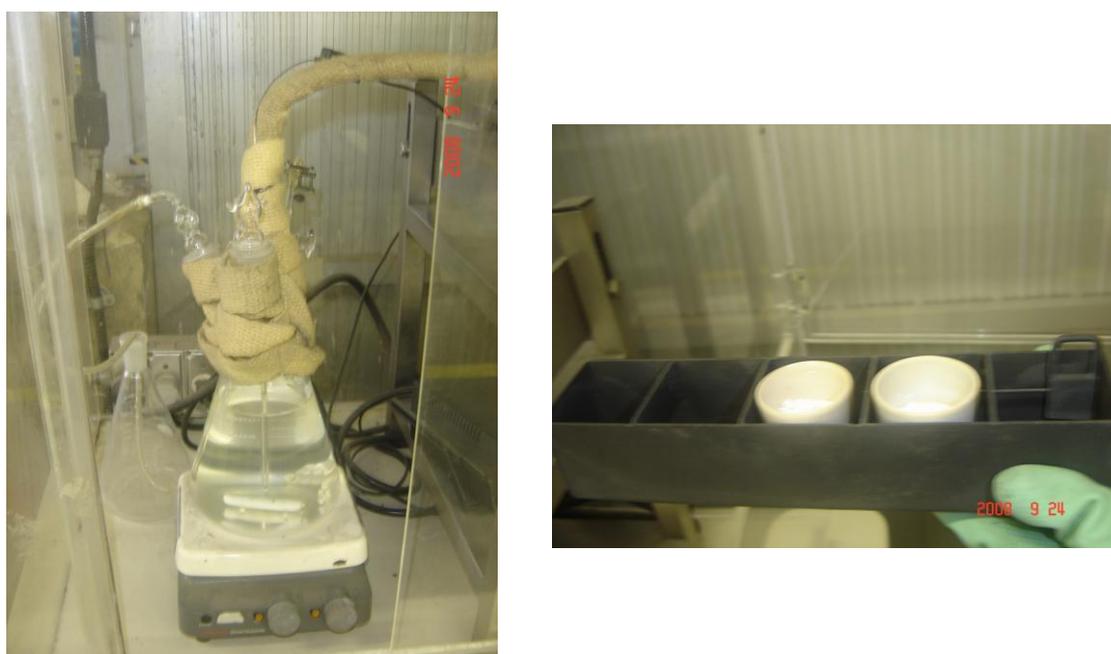


Figura 2.2 – Saturador para alimentação do vapor d'água e cadinhos para colocação das amostras.

2.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS ZEÓLITAS ORIGINAIS E MODIFICADAS

2.4.1. Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X. O equipamento empregado foi um espectrômetro PANalytical modelo PW 2400. Num procedimento típico, 1,5 g de amostra foi fundida com uma mistura de tetraborato de lítio, metaborato de lítio e iodeto de lítio, na proporção 66/33/1 (6 g), formando uma pastilha vítrea homogênea. A pastilha foi introduzida no equipamento e realizou-se a análise. Os elementos de interesse (Si, Al, P, Na) foram determinados usando calibração externa. O teor de cada um desses elementos foi calculado a partir da comparação entre a intensidade da radiação emitida pela amostra num determinado comprimento de onda característico do elemento e a intensidade da radiação emitida no mesmo comprimento de onda por um padrão de composição conhecida. Este método usa correções para eliminar os efeitos de interferências interelementos.

2.4.2. Análise textural

A análise textural foi realizada no equipamento Micromeritics TriStar 3000 V6.08 A. Este equipamento fornece, a partir das medidas de adsorção e dessorção do N₂ a -196 °C, a área específica BET, a área e o volume de microporos pelo método t (usando a equação de Harkins e Jura) e a área, o volume e a distribuição de mesoporos pelo método BJH.

2.4.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ²⁷Al (RMN-MAS), do ²⁹Si (RMN-MAS) e do ³¹P (RMN-MAS)

As medidas de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) foram efetuadas no equipamento VARIAN INFINITY-PLUS-400 (9,4 T de campo magnético) equipado com sondas VT/CPMAS de 4 mm e uma velocidade de rotação da amostra de 10 kHz.

Os espectros de RMN-MAS do ²⁷Al foram adquiridos a 104,2 MHz usando

pulsos de RF (radiofrequência) de 1,0 μs ($\pi/20^\circ$) em seqüência para obter os resultados quantitativos. A aquisição dos espectros foi conduzida com um intervalo entre os pulsos de 0,5 s e com 5000 transientes. Todos os espectros foram referenciados ao $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0 ppm). Todas as amostras foram hidratadas antes de serem analisadas para minimizar o efeito quadrupolar característico do alumínio.

Os espectros de RMN-MAS do ^{29}Si foram adquiridos a 79,2 MHz usando pulsos de 5,5 μs (90°) em seqüência para obter os resultados quantitativos. A aquisição dos espectros foi conduzida com intervalos entre os pulsos de 20 s e com 500 transientes. Todos os espectros foram referenciados ao caulim (-91,5 ppm).

Os espectros de RMN-MAS do ^{31}P foram adquiridos a 161,4 MHz usando pulsos de 5,5 μs (90°) em seqüência para obter os resultados quantitativos. A aquisição dos espectros foi conduzida com um intervalo entre os pulsos de 20 s e com 1024 transientes. Todos os espectros foram referenciados ao ácido fosfórico 85% (0 ppm).

2.4.4. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A composição química de superfície de algumas amostras foi determinada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). As análises foram realizadas em um espectrômetro VG ESCALAB MKII utilizando a radiação não-monocromática de $\text{Al K}\alpha$ (1.486,6 eV). Foram registrados o espectro geral com energia de passagem (*pass energy*) de 100 eV e os espectros em alta resolução com energia de passagem de 50 eV. A raia do $\text{C}1\text{s}$ a 284,8 eV foi utilizada como referência.

2.5. TESTES CATALÍTICOS

2.5.1. Craqueamento catalítico do n-hexano

O craqueamento catalítico do n-hexano foi selecionado como reação modelo para avaliação da atividade catalítica das amostras. A atividade dos catalisadores foi comparada a partir dos valores das taxas de reação, definidas como o número de 10^{-6} mols de n-hexano convertido por grama de catalisador por minuto. A reação foi estudada à 500 °C e à pressão atmosférica em uma unidade de teste catalítico de alto desempenho da Vinci Technologies modelo 42134, que possui oito micro-reatores de aço (Figura 2.3). O n-hexano era alimentado por meio de uma corrente de nitrogênio

que borbulhava primeiramente em um saturador contendo o hidrocarboneto e mantido à temperatura de 25 °C; em seguida, esta corrente passava por um segundo saturador, mantido à temperatura de 20 °C. A razão molar n-hexano/nitrogênio empregada em todos os experimentos foi igual a 0,16. As condições de reator diferencial e conversão de até 10% foram mantidas através de modificações na massa de catalisador ou na vazão de alimentação do reagente. Os produtos da reação foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás 20/10 Shimazu, equipado com uma coluna de Al₂O₃/KCl Plot (0,32 mm x 50 m x 5 μm).

Os produtos foram analisados após 120, 1020 e 1920 segundos de reação. O valor da taxa de reação (10⁻⁶ mol de n-hexano por g de zeólita por segundo) foi considerado como a média dos valores correspondentes aos tempos de reação de 1020 e 1920 segundos, e determinada pela equação a seguir:

$$Taxa = \frac{X \times F \times x_{n\text{-hexano}} \times V_{molar}}{W} = 0,119 \times \left(\frac{X \times F}{W} \right)$$

Onde:

X é a conversão, definida como a razão entre o número de átomos de carbono nos produtos hidrocarbonetos e o número de átomos de carbono na carga (n-hexano).

F é o fluxo em ml/min;

x_{n-hexano} é a fração molar de n-hexano no fluxo;

V_{molar} é o volume molar de um gás ideal, que nas CNTP (273,15 K; 101 325 Pa) é igual a 22413,968 ± 0,020 ml/mol;

e, W é a massa de zeólita em g.

Além das taxas de reação, a seletividade aos produtos foi também determinada, como indicado a seguir:

$$Seletividade_i = \frac{m_i}{\sum_1^j m_i - m_{n\text{-hexano}}} \times 100$$

onde:

m_i é a massa do componente i.

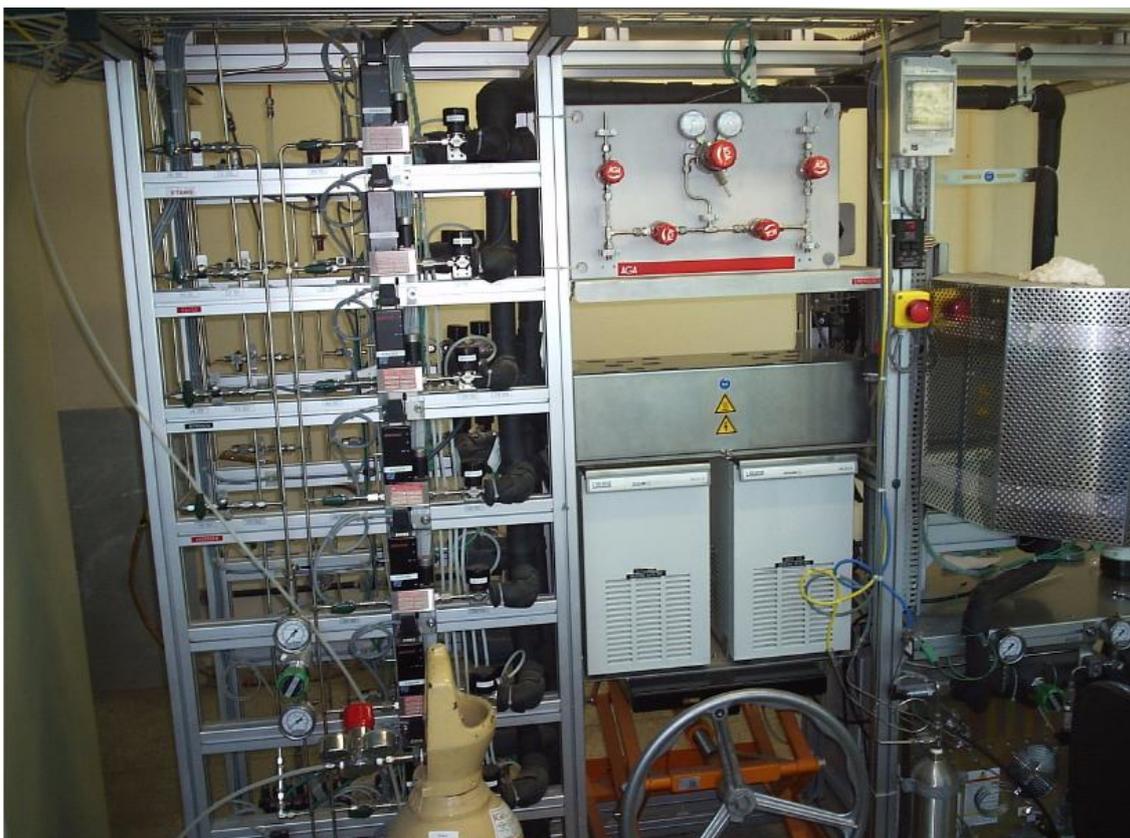


Figura 2.3 – Unidade de teste catalítico de alto desempenho da Vinci Technologies.

2.5.2. Avaliação em condição de HOCC (High-Olefin Catalytic Cracking ou craqueamento catalítico de alta produção de olefinas)

A reação de craqueamento catalítico do gasóleo foi estudada em unidade automatizada dotada de reator de leito fixo do tipo ACE-FB (*Advanced Catalytic Evaluation – Fixed Bed*), ilustrada na Figura 2.4, e que permite o estudo da reação de craqueamento da carga em frações mais leves simulando a performance dos catalisadores em condições representativas dos processos de FCC e HOCC.

Para a realização do teste catalítico, 9 g de catalisador eram colocados no interior do reator. A carga reacional, um gasóleo brasileiro com características típicas de gasóleo de processo HOCC (Tabela 2.2), era aquecida a 80 °C para aumentar a sua fluidez, facilitando a sua alimentação ao reator que ocorria por intermédio de uma bomba e com auxílio de um fluxo descendente de N₂. Iniciava-se o aquecimento do leito e, quando a temperatura de reação (600 °C) era alcançada, ocorria a introdução da carga reacional no reator.

A quantidade de carga introduzida foi determinada de acordo com a CTO (razão

catalisador/óleo) desejada, já que a massa de catalisador foi mantida fixa. Nos experimentos realizados, a injeção foi feita a uma taxa constante (0,02 g/s) durante 90 s de modo a alcançar uma razão catalisador/óleo (CTO) de 5, mantida constante em todos os experimentos.

Assim que se iniciava a injeção da carga, os produtos reacionais passavam a ser recolhidos. A fração de produtos líquidos correspondeu à parte dos compostos que eluíam do reator em fase gasosa e eram condensados e armazenados em ampolas mantidas submersas em um banho de água / etileno glicol na proporção 1/1 em volume a uma temperatura de aproximadamente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, para evitar a sua volatilização. Esta fração era formada por hidrocarbonetos com número de carbonos maior que 6. Ao término do teste catalítico, a fração de produtos líquidos recolhida era pesada e analisada por cromatografia em fase gasosa (Agilent 6890) por meio da técnica de destilação simulada (DS). A DS quantifica os produtos de acordo com o seu ponto de ebulição. Eles são identificados em três grupos, a nafta ($<216,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), o *Light Cycle Oil* ou LCO ($216,4\text{ }^{\circ}\text{C} < \text{LCO} < 344\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o resíduo ($> 344\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A fração de produtos gasosos era composta pela parte não condensada e correspondeu à fração de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, com um número máximo de 6 carbonos por molécula. Esta fração era medida pelo deslocamento de água, ou seja, à medida em que ia sendo formado, o gás era recolhido em um vaso e um volume igual de água era deslocado para outro vaso. Essa massa de água era medida e utilizada para o cálculo do volume de gás formado. A composição da fração gasosa foi analisada simultaneamente por cromatografia em fase gasosa (Agilent 3000A Micro GC).

Ao final da reação, o catalisador coqueificado era retirado do reator e o teor de coque quantificado por meio do analisador de carbono – LECO CS-244. Neste equipamento o coque é queimado até ser totalmente convertido a CO_2 e este é analisado através de um analisador infravermelho.

Uma vez identificados e quantificados os produtos formados, foram realizados os cálculos do balanço material, da conversão e dos rendimentos aos produtos.

$$\text{Balanço Material} = \frac{\sum_i^j \text{massa}_i}{\text{massa}_{\text{carga}}} \times 100 = \frac{\sum_i^j \text{massa}_i}{Q_{\text{carga}} \times \text{tempo}} \times 100$$

onde:

massa_i é a massa do componente i ;

massa_{carga} é a quantidade de carga (gasóleo) injetado no teste;

Q_{carga} é a vazão de carga;

tempo é o tempo de injeção da carga.

$$\text{Conversão (\%m/m)} = 100 - \text{LCO} - \text{OD}$$

onde:

LCO é o rendimento do LCO (%m/m);

OD é o rendimento do óleo decantado (%m/m);

$$\text{Rendimento}_i (\%m/m) = \frac{\text{massa}_i}{\sum_1^n \text{massa}_i} \times 100$$

A fração líquida foi também analisada pelas análises de PIANO (ASTM D5134) [1] e análise bidimensional de cromatografia gasosa (GC x GC-FID). A análise PIANO determina na fração C5 a C12, correspondente a fração nafta, a quantidade de n-parafina, iso-parafina, aromáticos, naftênicos, iso-olefinas e n-olefinas. Nesta análise foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Agilent 6890N) equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna PONA metil silicone.

A análise da fração LCO (C12-C22) foi realizada por GC x GC-FID (Agilent 6890N). Esta análise permite identificar e quantificar os não aromáticos (n-parafina, iso-parafina, naftênicos, iso-olefinas e n-olefinas), monoaromáticos, diaromáticos e triaromáticos. O equipamento consiste da combinação de duas colunas sendo uma coluna capilar apolar SBP-1 (15 m x 0,25 mm x 1,0 mm) e uma coluna polar BPX-50 (1 m x 0,1 milímetros x 0,1 mm). O equipamento possui um modulador criogênico ZOEX.

A qualidade da carga utilizada nos testes encontra-se na Tabela 2.2, e na Tabela 2.3 encontra-se um resumo das condições operacionais da unidade.

Tabela 2.2 – Características da carga processada.

Propriedade	Valor
Densidade a 20/4 °C	0,8899
Índice de refração a 20 °C	1,4965
Viscosidade à 20 °C (cSt)	19,66
Viscosidade à 40 °C (cSt)	9,441
Viscosidade à 50 °C (cSt)	7,049
Teor de Enxofre Antek (ppm)	5433
Teor de Nitrogênio Total Antek (ppm)	1870
Teor de Nitrogênio Básico Total (ppm)	892
Ponto de Anilina (°C)	65,2
Resíduo de Carbono-10% finais (%m/m)	0,56
Destilação Simulada ASTM D-2887	
PIE / 2% (°C)	174,0 / 203,5
5 / 8% (°C)	224,0 / 237,5
10 / 20% (°C)	246,5 / 278,0
30 / 40% (°C)	305,5 / 329,5
50 / 60% (°C)	350,5 / 370,0
70 / 80% (°C)	387,5 / 406,5
90 / 92% (°C)	430,0 / 435,0
95 / 98% (°C)	445,0 / 462,0
PFE (°C)	488,0
Cromatografia Supercrítica	
Saturados (%m/m)	57,4
Olefinas (%m/m)	4,9
Monoaromáticos (%m/m)	23,4
Diaromáticos (%m/m)	8,9
Poliaromáticos (%m/m)	5,4
Aromáticos Totais (%m/m)	37,7

Tabela 2.3 – Condições operacionais de teste na unidade ACE-FB.

Parâmetro	Valor
Temperatura de reação	600 °C
Massa de catalisador	9 g
Tempo de estripagem do catalisador	360 s
Tempo de estripagem do líquido	630 s
Fluxo de N₂ na linha de carga⁽¹⁾	20 cm ³ /min
Fluxo de N₂ na injeção⁽²⁾	20 cm ³ /min
Fluxo auxiliar de N₂ na injeção⁽³⁾	60 cm ³ /min
Taxa de injeção de carga	0,02 g/s
Relação catalisador/carga	5
Tempo de injeção	90 s
Massa de carga injetada	1,80 g

⁽¹⁾ Injeção de N₂ junto com a carga (fluxo descendente)

⁽²⁾ Injeção de N₂ auxiliar para não coquear o injetor de carga (fluxo descendente)

⁽³⁾ Fluxo descendente



Figura 2.4 – Unidade de teste catalítico ACE – FB.

2.6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] ASTM D5134 – Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III – POTENCIAL DA ZEÓLITA FERRIERITA EM SISTEMAS CATALÍTICOS PARA HOCC

3.1 INTRODUÇÃO

O Capítulo I descreveu os processos de HOCC [1-7], e estes processos têm em comum a alta severidade de operação: altas temperaturas de reação, elevadas razões catalisador/óleo e grande quantidade de vapor utilizada no processo. A carga processada varia de acordo com o projeto, podendo ser nafta, gásóleo parafínico (VGO) e resíduo atmosférico parafínico (ATB). A maioria dos processos são balanceados termicamente. Classicamente, estes processos utilizam catalisadores à base de zeólitas Y e ZSM-5, variando a sua concentração em função da carga e do objetivo do processo. No melhor dos casos, o processo de HOCC produz aproximadamente 20 %m/m de eteno e 24 %m/m de propeno, porém uma quantidade significativa de compostos aromáticos é também formada (18 %m/m). Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores é uma alternativa promissora para aumentar o rendimento de olefinas leves, juntamente com a redução da formação de aromáticos, já que a alternativa de alcançar estes objetivos através do aumento da severidade do processo parece ter atingido o seu limite.

Ganhos significativos na produção de olefinas leves são obtidos quando as reações de craqueamento protolítico predominam sobre as reações clássicas de craqueamento por β -cisão. Uma forma de quantificar a importância relativa dos dois mecanismos pode ser feita utilizando a razão CMR (*cracking mechanism ratio*) conforme definida por WIELERS *et al.* [17]:

$$\text{CMR} = (C_1 + \sum C_2) / i\text{-C}_4^0 \quad (3.1)$$

onde C_1 , C_2 , e $i\text{-C}_4^0$ denotam as seletividades molares de metano, etano e eteno, e *i*-butano, respectivamente.

Um valor elevado do CMR (> 1) indica uma contribuição importante da rota de craqueamento protolítico, enquanto um valor baixo (< 1) indica a predominância do mecanismo clássico de craqueamento por β -cisão. O valor CMR aumenta com o decréscimo do diâmetro dos poros e da densidade de sítios ácidos para a reação de craqueamento do *n*-hexano sob zeólitas a 450 °C.

A razão CMR é apenas uma forma relativa de se medir a contribuição dos mecanismos de craqueamento, pois o iso-butano pode ser formado tanto pelo mecanismo monomolecular [18] (Figura 3.1) como pelo mecanismo bimolecular [17]. Entretanto, o mecanismo proposto por Eglisia *et al.* [18] sugere a formação de um estado volumoso, que poderia encontrar restrições a sua formação em zeólitas de poros pequenos. Desta forma, o valor CMR é um índice que pode identificar as zeólitas com um maior potencial para a produção de olefinas leves.

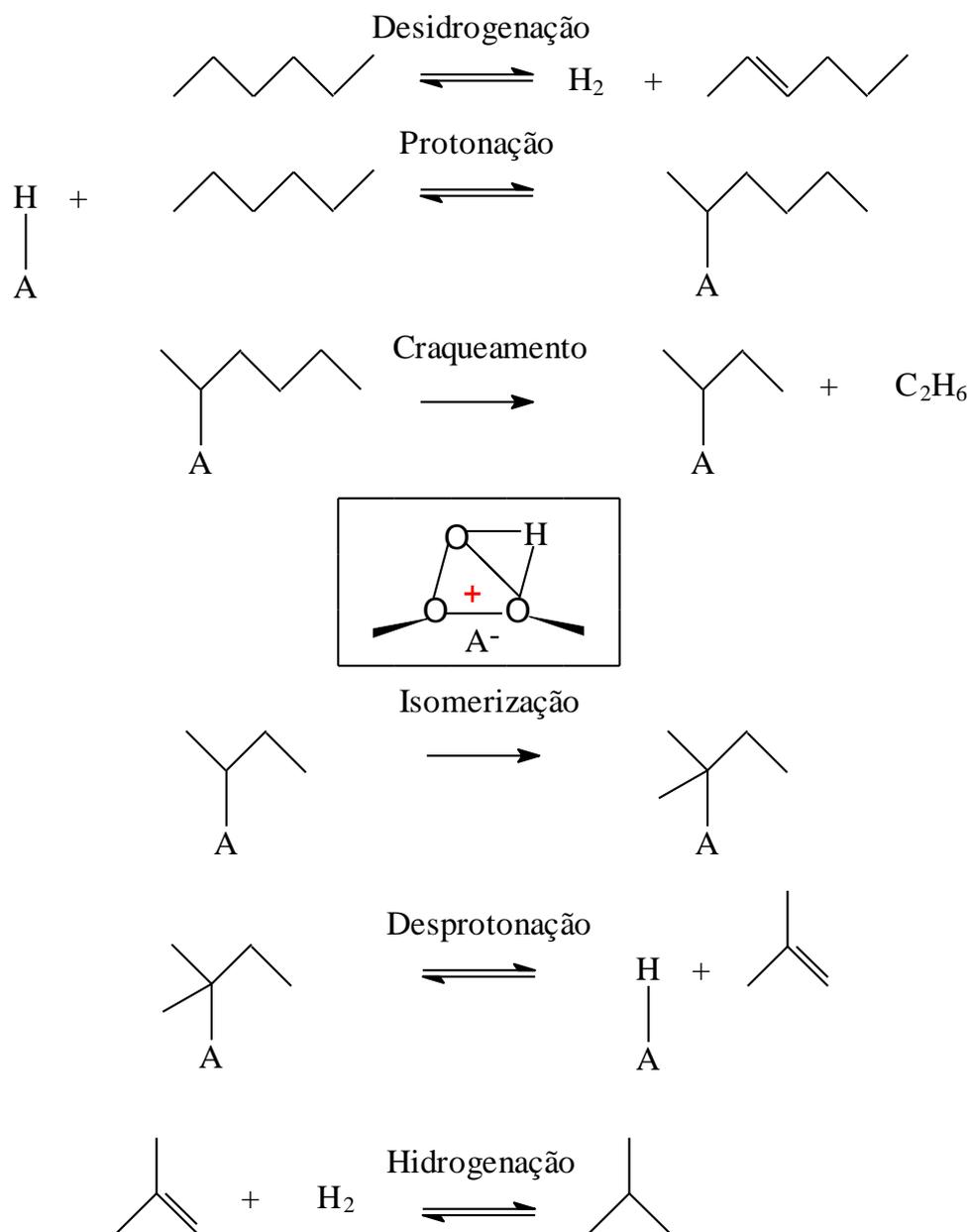


Figura 3.1 – Mecanismo monomolecular de formação do iso-butano [18].

A utilização de uma zeólita como a ferrierita (FER), cuja estrutura porosa é formada por dois sistemas de canais interconectados com dimensões 5,5 X 4,3 Å (10 MR) e de 5,5 x 3,4 Å (8-MR), sendo, portanto, mais restrita do que a ZSM-5 (dois sistemas de poros com dimensões 5,6 x 5,3 Å e 5,5 x 5,1 Å, ambos 10-MR), pode ser uma estratégia útil para aumentar a produção de olefinas leves, restringindo a formação de aromáticos.

Atualmente, a zeólita FER é utilizada industrialmente na isomerização de 1-buteno [8]. Alguns outros trabalhos também mencionam a utilização de FER na produção de olefinas leves (eteno, propeno e butenos) a partir do craqueamento de nafta [9-12] e compostos na faixa da nafta (n-pentano, isopentano, ciclohexano, n-pentenos, e n-heptano) [13-17]. Nestes casos, a FER mostrou-se mais seletiva à produção de olefinas do que outras zeólitas, tais como a ZSM-5. No entanto, dadas as suas propriedades ácidas e estrutura porosa, a FER apresenta uma menor atividade catalítica, comprometendo assim uma possível aplicação prática.

Este capítulo se propõe a investigar o potencial dos catalisadores contendo a zeólita FER em sua formulação e compará-los com os sistemas catalíticos tradicionais que utilizam ZSM-5, em condições de operação de processos de HOCC. As zeólitas FER e ZSM-5 foram avaliadas em dois diferentes testes: craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C e craqueamento catalítico de gasóleo a 600 °C. Ambas as reações abrangem uma ampla faixa de tamanho molecular (C_6 a C_{30}), faixa esta correspondente as típicas cargas empregadas em processos de HOCC (nafta e gasóleo). A adequação do sistema catalítico ao processo tem como objetivo aumentar os rendimentos em eteno e propeno. A reação modelo de craqueamento do n-hexano foi examinada quanto à seletividade aos produtos, razão parafina/olefina, razão etano/eteno, razão propano/propeno, razão butano/butenos e razão CMR visando explicar a contribuição de ambas zeólitas na seletividade. Em sequência, as zeólitas FER e ZSM-5 foram avaliadas puras e misturadas com um catalisador comercial de FCC de equilíbrio (E-cat) no craqueamento catalítico de um gasóleo brasileiro típico, em condições de alta severidade (600° C), objetivando melhorar a seletividade a olefinas leves e investigar um possível efeito sinérgico entre as duas zeólitas.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

As zeólitas H-FER (Zeolyst International) e H-ZSM-5 (CENPES/PETROBRAS) utilizadas, descritas no capítulo II, foram empregadas na sua forma protônica, livres de sódio. Um catalisador comercial equilíbrio FCC (E-cat) foi fornecido por unidade de FCC da PETROBRAS e foi utilizado como referência.

As zeólitas estudadas foram caracterizadas por espectrometria de fluorescência de raios X, fisissorção de N₂ a -196 °C e por espectrometria de RMN-MAS do ²⁷Al e do ²⁹Si, técnicas estas também descritas no Capítulo II.

O craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C foi realizado com as zeólitas puras, segundo procedimento descrito no Capítulo II. Uma ampla faixa de conversão foi alcançada variando-se a massa de zeólita (12 e 40 mg) e a vazão de N₂ que passava pelo saturador (0,083 a 0,5 mL/s).

O craqueamento catalítico do gasóleo a 600 °C, simulando uma condição de processo de HOCC, foi realizado em unidade ACE-FB (Capítulo II). As zeólitas puras e misturas de H-FER/H-ZSM-5 (1:1 e 1:2 m/m) foram misturadas com um catalisador de equilíbrio de FCC (E-cat). O teor de zeólita H-FER, H-ZSM-5 ou misturas de ambas variou entre 0,5 e 8 %m/m.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As principais características das zeólitas e do E-cat são apresentadas na Tabela 3.1. A distribuição das espécies de alumínio foi obtida através da decomposição dos picos nos espectros de RMN-MAS do ²⁷Al (Figura 3.2). O cálculo da razão sílica/alumina de rede (SAR_{rede}) foi determinado através dos valores quantitativos dos picos decompostos dos espectros de RMN-MAS do ²⁹Si (Figura 3.3). Observa-se que a H-FER possui um SAR_{rede} um pouco menor do que a H-ZSM-5.

O espectro de RMN-MAS do ²⁷Al da H-FER (Figura 3.2) apresenta um pico principal em 54,3 ppm, que é característico de alumínio tetraédrico localizado na estrutura da zeólita (Al_{tet-F}) e que corresponde a cerca de 62% do alumínio presente. A amostra também apresenta alumínio em uma posição química intermediária (entre 50 a 20 ppm), que pode ser atribuída a alumínios tetraédricos distorcidos (Al_{tet-dis}) e alumínio penta-coordenado (Al_{pent}). É também observado um pico a 0,4 ppm atribuído a

alumínios octaédricos clássicos (Al_{oct-EF}). Já a zeólita H-ZSM-5 apresenta apenas um único pico a 55,6 ppm, característico de alumínio tetraédrico (Al_{tet-F}).

Tabela 3.1 – Propriedades química e física do E-cat e das zeólitas.

Catalisador/zeólitas	E-cat (referência)	H-ZSM-5	H-FER
Ni (mg/kg)	1013	0	0
V (mg/kg)	1391	0	0
P ₂ O ₅ (mg/kg)	6116	0	0
SAR (mol/mol) ⁽¹⁾	-	26,4	21,7
Área BET (m ² /g)	148	375	330
Volume de microporos (cm ³ /g)	0,0457	0,128	0,135
RMN-MAS do ²⁷Al			
Al _{tet-F} (~56 ppm)	-	100,0	61,6
Al _{inter} (20-50 ppm)	-	-	31,8
Al _{oct-EF} (~0 ppm)	-	-	6,7
RMN-MAS do ²⁹Si			
SAR _{rede}	-	31,2	27,2

⁽¹⁾ SAR razão molar sílica/alumina.

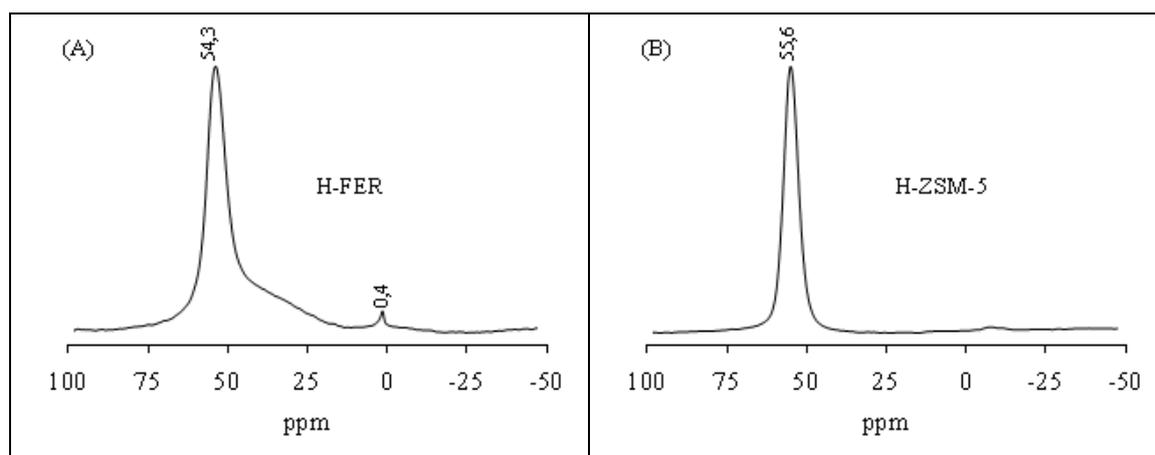


Figura 3.2 – Espectro de RMN-MAS do ²⁷Al: (A) H-FER; (B) H-ZSM-5.

A Figura 3.3 apresenta os espectros de RMN-MAS do ²⁹Si para a H-FER e H-ZSM-5. No espectro de RMN-MAS do ²⁹Si para da H-FER (Figura 3.3A) o ombro em torno de -107 ppm é atribuído a espécies Si(OSi)₃(OAl) [19], enquanto que os picos a

-112,0 ppm e - 115,3 ppm são atribuídos a espécies do tipo $\text{Si}(\text{OSi})_4$ [19]. No espectro de RMN-MAS do ^{29}Si para a H-ZSM-5 (Figura 3.3B) o ombro em torno de -105 ppm e o pico a -112,7 ppm foram atribuídos a $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$ e $\text{Si}(\text{OSi})_4$, respectivamente [19]. O SAR_{rede} foi estimado através do cálculo da área de cada pico (I_n) e pela equação abaixo, onde n é o número de alumínio vizinhos ao silício.

$$\text{SAR}_{\text{rede}} = 2 \times \left(\frac{\sum_{n=0}^4 nI_n}{\sum_{n=0}^4 I_n} \right) \quad (3.1)$$

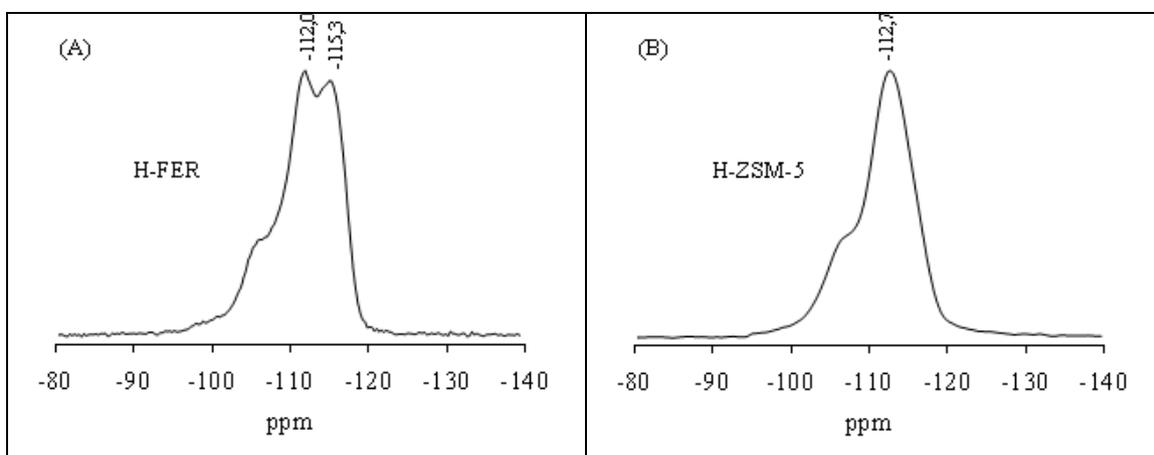


Figura 3.3 – Espectro de RMN-MAS do ^{29}Si : (A) H-FER; (B) H-ZSM-5.

3.3.1. Craqueamento catalítico do n-hexano

Embora a H-FER possua menor SAR_{rede} (medido por RMN-MAS do ^{29}Si) e, consequentemente, uma maior quantidade de alumínio na rede, os quais estão principalmente associados ao número de sítio ácidos das zeólitas, a taxa de craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C para a zeólita H-FER ($6,2 \cdot 10^{-6}$ mol de n-hexano $\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$) foi quase a metade da observada para a H-ZSM-5 ($16 \cdot 10^{-6}$ mol de n-hexano $\text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$). A maior taxa de craqueamento catalítico do n-hexano para a zeólita H-ZSM-5 pode ser atribuída, ao menos em parte, à maior abertura de poros, uma vez que é bem conhecido que para zeólitas que não somente a sua estrutura porosa, mas o número de sítios ácidos e a sua força influenciam a atividade catalítica.

As seletividades aos produtos de reação para a H-ZSM-5 e a H-FER foram comparadas para um amplo intervalo de valores de conversão, como mostram as

Figuras 3.4 e 3.5. A menor atividade catalítica da zeólita H-FER juntamente com limitações experimentais impediu a comparação das duas zeólitas em níveis de conversão superiores a 50%. Em comparação com a H-ZSM-5, a H-FER apresenta uma maior seletividade a metano, etano (não apresentado), propeno e butenos, enquanto que a H-ZSM-5 mostrou-se mais seletiva a propano, eteno e butanos (Figura 3.4). É importante destacar que a H-ZSM-5 apresenta uma elevada seletividade a propano e butanos (Figura 3.4), a qual aumenta com a conversão, o que sugere um favorecimento às reações de transferência de hidrogênio envolvendo as frações C3 e C4 que são inibidas na H-FER. Entretanto, a razão etano/eteno é superior para a H-FER (Figura 3.5).

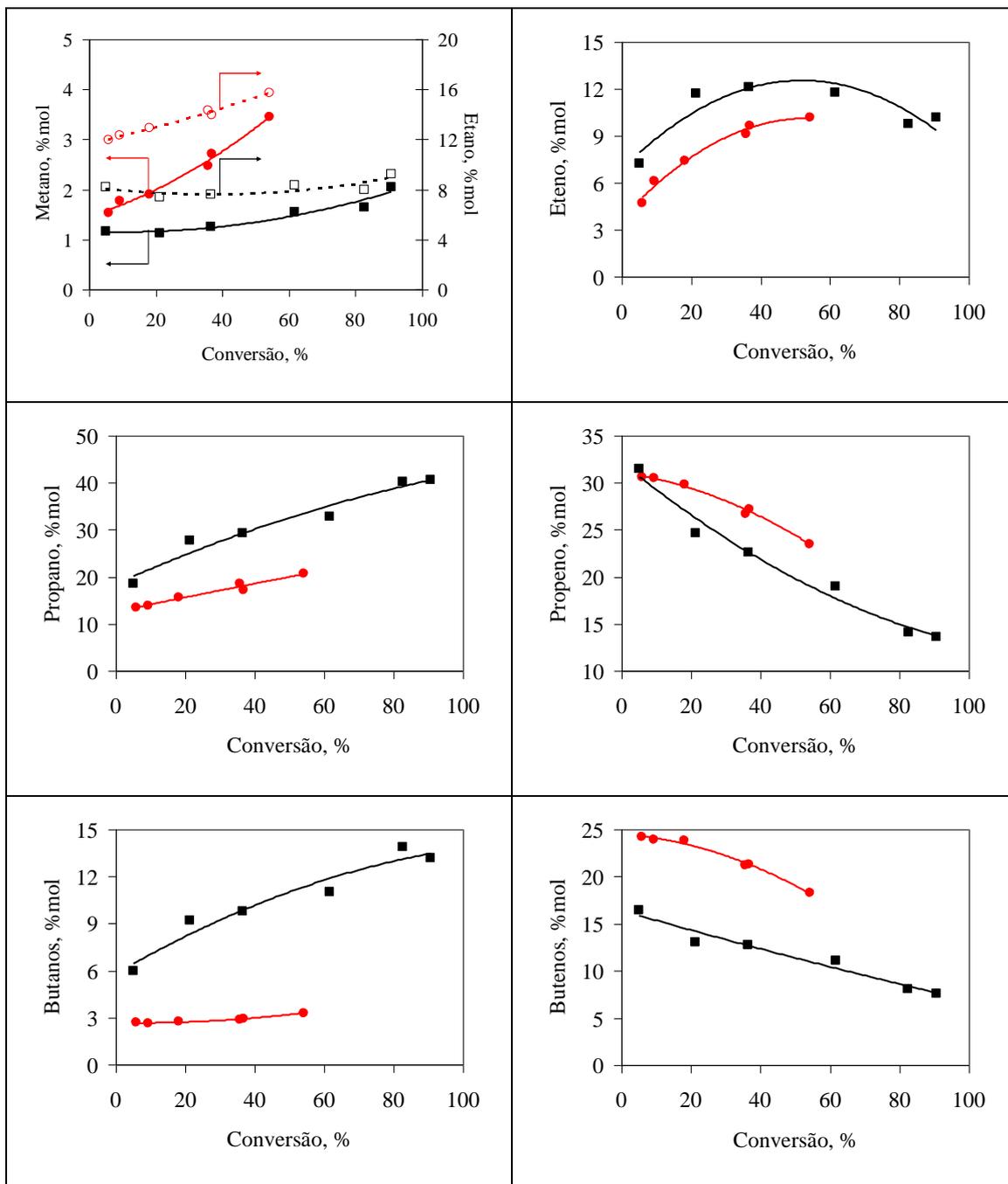


Figura 3.4 – Variação da seletividade a metano, etano, propano, propeno, butanos e butenos em função da conversão (craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C).

Zeólitas: ■ H-ZSM-5; ● H-FER; □ H-ZSM-5 (etano); ○ H-FER (etano).

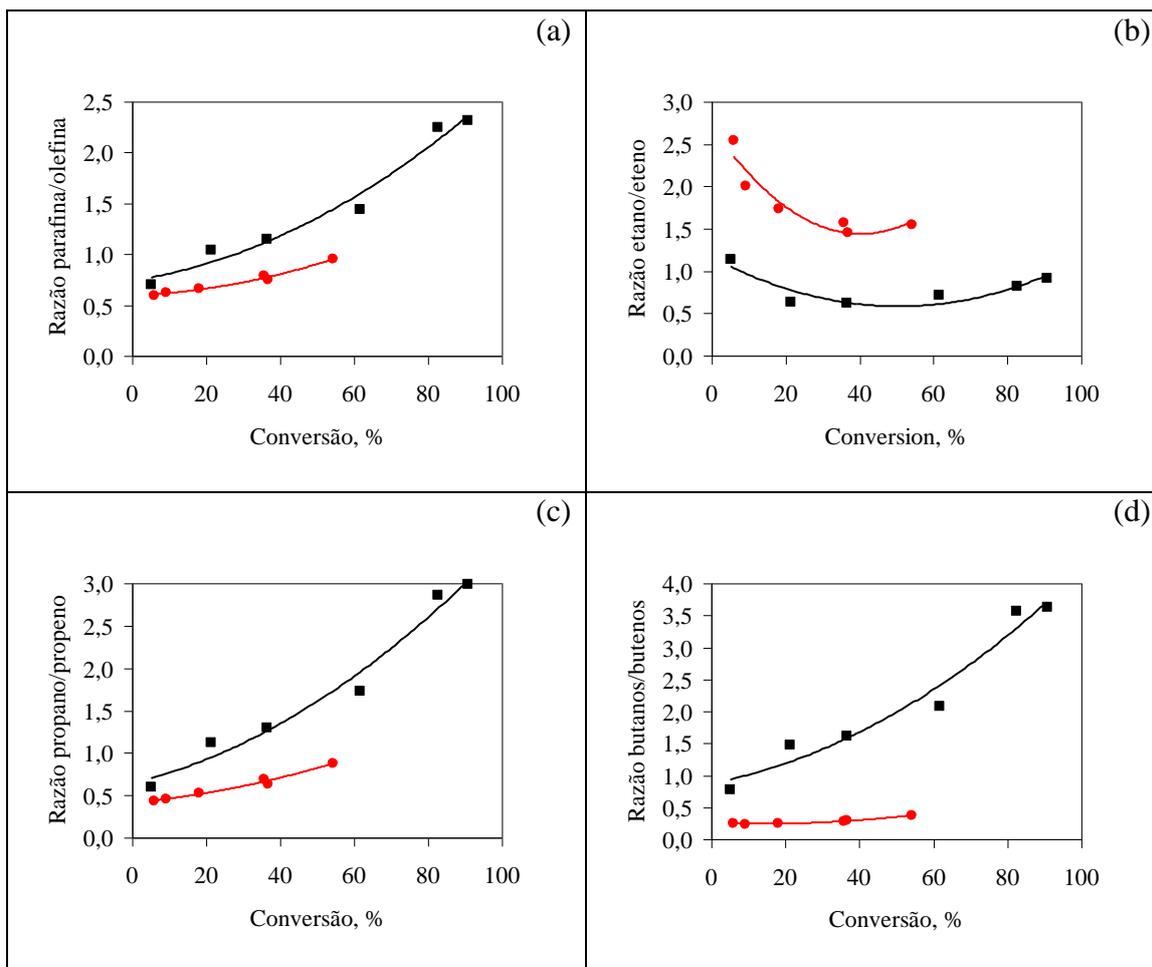


Figura 3.5 – Variação da (a) razão parafina/olefina, (b) razão etano/eteno, (c) razão propano/propeno e (d) razão butanos/butenos como uma função da conversão (craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C). Zeólitas: ■ H-ZSM-5; ● H-FER.

Os valores de CMR são mostrados na Figura 3.6. Comparada com a H-ZSM-5, a H-FER apresenta valores de CMR muito superiores, particularmente para valores de conversão inferiores a 20%. Estes resultados indicam que o craqueamento catalítico sobre a H-FER ocorre predominantemente pelo mecanismo de craqueamento protolítico, que envolve intermediários menos volumosos, o que é consistente com a sua estrutura porosa mais restrita em comparação com a da H-ZSM-5.

Para a ampla faixa de conversão investigada observou-se que as mudanças nas seletividades a eteno, propeno e butenos com o aumento na conversão seguem uma mesma tendência para ambas as zeólitas, embora em termos de valores absolutos as seletividades sejam diferentes. Adicionalmente, a formação do eteno exibe um máximo para ambas as zeólitas, indicando que este é um produto intermediário. As seletividades a propeno e butenos decrescem com o aumento da conversão do n-hexano,

provavelmente devido a suas transformações por reações bimoleculares tais como transferência de hidrogênio e oligomerização.

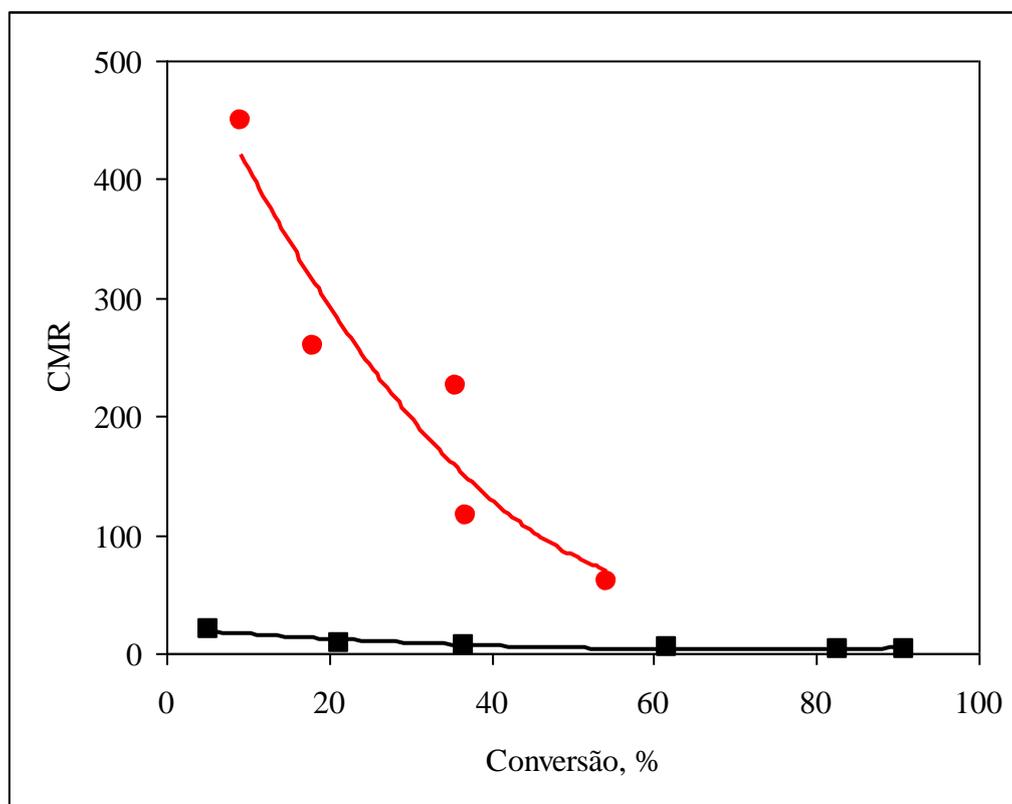


Figura 3.6 – Razão CMR como uma função da conversão (craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C). Zeólitas: ■ H-ZSM-5; ● H-FER.

Portanto, as diferenças em atividade catalítica e seletividade aos produtos podem ser explicadas pela distinta estrutura de poros da H-ZSM-5 e H-FER e o seu efeito sobre acessibilidade aos sítios ácidos. A zeólita H-ZSM-5 foi mais ativa no craqueamento do n-hexano devido ao seu maior diâmetro de poros, apesar da sua menor densidade de sítios ácidos. Para esta zeólita, os sítios ácidos são preferencialmente localizados nas interseções entre os dois sistemas de canais 10-MR com aberturas de 5.6×5.3 e $5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$. Por outro lado, alguns dos sítios ácidos na zeólita H-FER estão localizados no canal principal (10-MR, $5.5 \times 4.3 \text{ \AA}$) e outros estão localizados nos canais secundários (8-MR, $5.5 \times 3.4 \text{ \AA}$), nos quais não existe espaço suficiente para acomodar os íons carbênios intermediários formados durante as reações de transferência de hidrogênio [13]. Portanto, o maior diâmetro de poros bem como a maior atividade catalítica contribuíram para as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, resultando

em uma maior seletividade a propano, butanos e eteno na H-ZSM-5.

3.3.2. Avaliação em condição de HOCC

Todos os catalisadores estudados atingiram altos valores de conversão (87-89 %m/m) nos testes em condição de HOCC (craqueamento catalítico de gasóleo a 600 °C em ACE-FB) devido à alta severidade das condições experimentais utilizadas. Para este alto nível de conversão as unidades de craqueamento catalítico de laboratório não possuem boa precisão na conversão, embora o balanço material seja bem estimado e próximo a 100 %m/m em todos os experimentos realizados. Para estas unidades é recomendável se operar com uma temperatura de reação de 50 °C menor do que a praticada neste estudo e conversões na faixa de 0 a 75%. Desta forma, para corrigir em parte este problema optou-se por realizar os experimentos em duplicata para reduzir as incertezas entre as medidas experimentais.

A Tabela 3.2 mostra o rendimento dos produtos em função do teor de zeólita na mistura com o E-cat. Os desvios padrão foram estimados para o teste catalítico com o E-cat de referência e são apresentados entre parênteses na Tabela 3.2. Quando comparados com os catalisadores H-ZSM-5+E-cat, os catalisadores H-FER+E-cat exibem menores rendimentos de gás combustível e GLP e maiores rendimentos de nafta e LCO, sugerindo que o craqueamento destas frações é mais restrito na H-FER. Os catalisadores H-FER/H-ZSM-5+E-cat exibem perfis de rendimentos de GLP, nafta e LCO equivalente a aqueles observados para os catalisadores H-ZSM-5+E-cat. Esta observação está consistente com a atividade da H-ZSM-5 para a conversão destas frações quando comparada com a H-FER. Devido à severidade das condições empregadas, o rendimento de fundos é muito baixo e similar para todos os catalisadores estudados. Do mesmo modo, o rendimento em coque não foi afetado nem pelo tipo e nem pelo teor de zeólita misturado ao E-cat.

A Tabela 3.2 e a Figura 3.7 comparam o efeito da composição do catalisador sobre o rendimento de gases (C1 a C4). Para os catalisadores H-ZSM-5+E-cat, os rendimentos de metano, etano e propano aumentam com o aumento no teor de zeólita, enquanto que o rendimento de olefinas leves (eteno mais propeno) atinge um máximo e então decresce. Um perfil semelhante é observado para butanos, enquanto que o rendimento de butenos decresce com o aumento no teor de zeólita.

Para os catalisadores H-FER+E-cat, nenhuma variação significativa nos

rendimentos de metano, etano, propano, butanos e butenos foi observada quando comparado aos rendimentos correspondentes obtidos para o E-cat de referência. Por outro lado, o rendimento em olefinas leves (eteno mais propeno) aumentou com o aumento do teor de H-FER no catalisador, reforçando a hipótese que os produtos olefinicos são favorecidos sobre a H-FER, como observado no craqueamento do n-hexano.

Para os catalisadores H-FER/H-ZSM-5+E-cat, os resultados mostram a existência de um efeito sinérgico entre as duas zeólitas, que resulta em um aumento no rendimento de propeno e butenos quando comparado aos catalisadores que contém a mesma quantidade de zeólita ZSM-5. O rendimento de eteno decresce um pouco, mas o rendimento total de eteno mais propeno aumenta quando comparado com os catalisadores que contenham apenas H-ZSM-5 ou H-FER.

Comparando-se os rendimentos de produtos leves para o catalisador contendo 2% H-FER+2% H-ZSM-5+E-cat com os catalisadores contendo 2 ou 4 % H-ZSM-5 + E-cat (Figura 3.7), observa-se que tanto os rendimentos de propeno e butenos são maiores, e os rendimentos de parafinas são similares no caso do butano ou menor para o metano, etano e propano. O rendimento total combinado de eteno e propeno aumenta consideravelmente quando do uso do catalisador 2% H-FER+2% H-ZSM-5+E-cat. A menor proporção de reações secundárias tais como oligomerização e transferência de hidrogênio, que foi previamente observada para a H-FER no craqueamento do n-hexano, pode justificar o maior rendimento de propeno e butenos observado para o catalisador 2% H-FER+2% H-ZSM-5+E-cat quando comparado ao catalisador 4% H-ZSM-5+E-cat.

A Tabela 3.3 mostra a composição da fração nafta determinada pelo método PIANIO. Os componentes estão expressos em termos dos seus rendimentos, que correspondem à concentração de cada componente na fração nafta multiplicada pelo rendimento desta fração. Os catalisadores H-ZSM-5+E-cat mostraram-se ativos para o craqueamento de parafinas, isoparafinas, olefinas e naftênicos, particularmente para teores de zeólita superiores a 2% m/m. A reação somente mostrou uma formação significativa de produtos aromáticos, quando H-ZSM-5 foi misturada com o E-cat em concentrações superiores a 4% m/m (não apresentado). Nesta condição, uma redução no rendimento de propeno e um aumento do rendimento de propano foram observados, o que é consistente com a hipótese de que as olefinas leves participam nas reações de ciclização e de transferência de hidrogênio que conduzem à formação de parafinas e

aromáticos.

Os catalisadores H-FER+E-cat promoveram a conversão das olefinas, isoparafinas, naftênicos e parafinas, nesta ordem, mas em menor extensão do que o observado para os catalisadores H-ZSM-5+E-cat que continham o mesmo teor de zeólita. A redução no rendimento destas frações foi observada para os catalisadores que contêm um maior teor de zeólita (4%*m/m*). No entanto, os rendimentos de aromáticos são semelhantes ao do E-cat, sugerindo que a influência da H-FER nesta fração não é significativa. O comportamento dos catalisadores H-FER/H-ZSM-5 + E-cat é semelhante aos catalisadores que contêm somente H-ZSM-5, para todas as frações identificadas, entretanto os catalisadores aparentemente produzem um pouco menos de aromáticos do que para as zeólitas puras (Tabela 3.3).

Tabela 3.2 – Conversão e rendimentos em função do teor de zeólita no catalisador em condição de processo HOCC (600 °C; gasóleo).

Catalisador	E-cat	2% HFER	4% HFER	1% HZSM-5	2% HZSM-5	4% HZSM-5	1% HZSM-5 +1% HFER	1% HZSM-5 +2% HFER	2% HZSM-5 +2% HFER
Conversão (%m/m)	87,4 (±1,2)	86,8	86,9	86,9	89,5	88,9	88,7	88,2	89,2
Rendimentos (%m/m)									
Hidrogênio	0,5 (±0,1)	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5
Metano	3,4 (±0,1)	3,2	3,3	2,8	3,7	3,8	3,7	3,3	3,1
Etano	1,9 (±0,1)	2,1	2,3	2,2	3,4	3,7	3,0	2,7	2,5
Eteno	2,7 (±0,1)	3,9	5,2	7,0	8,4	9,3	9,1	8,2	8,1
Propano	3,9 (±0,2)	4,2	4,3	6,4	10,2	11,4	8,0	7,3	7,3
Propeno	8,8 (±0,2)	10,2	12,3	13,2	11,1	10,8	13,1	13,3	13,5
Eteno+Propeno	11,5 (±0,3)	14,1	17,5	20,3	19,5	20,1	22,2	21,4	21,6
Butenos	5,8 (±0,2)	5,7	6,1	5,9	4,8	4,2	5,5	5,9	6,0
Gás comb.	8,5 (±0,3)	9,7	11,3	12,5	16,0	17,3	16,3	14,6	14,1
GLP	28,7 (±0,9)	29,6	32,3	36,4	37,5	36,0	38,0	37,2	37,8
Nafta	44,8 (±0,6)	41,3	38,9	32,4	28,8	29,6	28,8	30,1	31,2
LCO	10,3 (±0,5)	10,6	10,2	9,9	8,7	8,7	8,8	9,1	8,5
Fundos	2,2 (±0,8)	2,5	2,9	3,2	1,8	2,3	2,5	2,7	2,3
Coque	5,4 (±0,6)	6,3	4,5	5,6	7,2	6,0	5,7	6,4	6,1

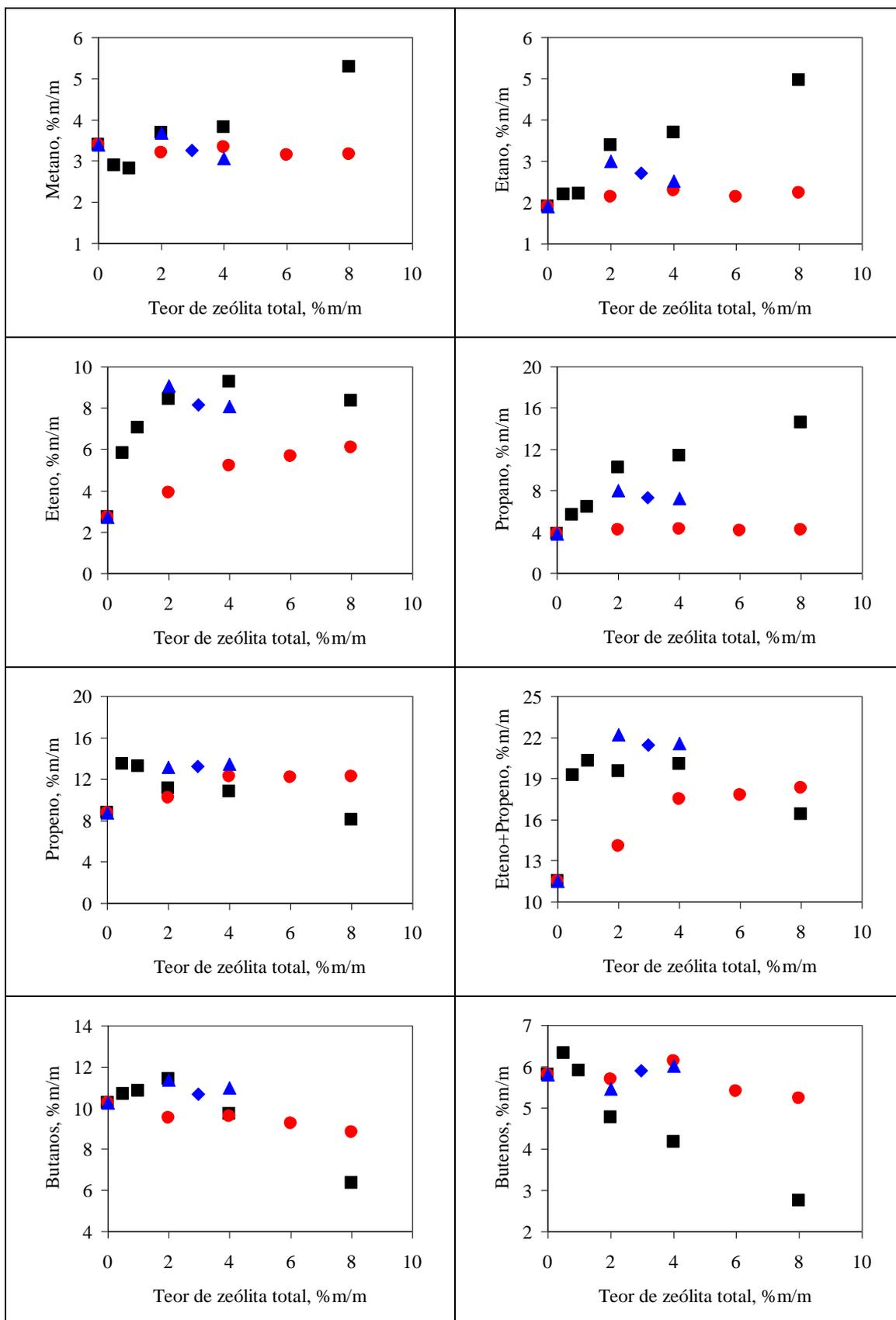


Figura 3.7 – Efeito do teor de zeólita sobre os rendimentos em metano, etano, eteno, propano, propeno, eteno+propeno, butanos e butenos. Catalisadores: ■ HZSM-5+E-cat; ● HFER+E-cat; ▲ HZSM-5+HFER (1:1)/E-cat; ◆ HZSM-5+HFER (1:2)/E-cat.

Tabela 3.3 – Análise da fração nafta pela metodologia PIANIO.

Catalisador	E-cat	2% HFER	4% HFER	1% HZSM-5	2% HZSM-5	4% HZSM-5	1% HZSM-5 +1% HFER	1% HZSM-5 +2% HFER	2% HZSM-5 +2%HFER
Parafinas (%m/m)	2,7	2,6	2,4	1,0	0,2	0,1	0,5	0,6	0,7
Iso-parafinas (%m/m)	4,8	2,5	2,0	1,1	0,6	0,4	0,8	0,8	1,0
n-olefinas (%m/m)	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
Iso-olefinas (%m/m)	1,1	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
Olefinas (%m/m)	1,6	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Naftênicos (%m/m)	2,8	1,8	1,6	1,5	1,0	0,8	1,1	1,1	1,5
Aromáticos (%m/m)	32,9	33,9	32,6	28,5	26,8	28,1	26,0	27,3	27,8
Naftênicos+ Aromáticos (%m/m)	35,7	35,7	34,2	30,0	27,8	28,9	27,2	28,4	29,2
Total (%)	44,8	41,3	38,9	32,4	28,8	29,6	28,8	30,1	31,2

A Tabela 3.4 mostra a composição da fração LCO determinada pela análise de GC vs GC. Os componentes também foram expressos pelos seus rendimentos, que correspondem à concentração de cada componente multiplicada pelo rendimento da fração LCO. Os resultados demonstram que os catalisadores H-FER+E-cat não são ativos para o craqueamento do LCO, portanto, o rendimento e composição do LCO são muito semelhantes aos dos observados para o E-cat de referência (Tabelas 3.2 e 3.4). Por outro lado, a H-ZSM-5 apresenta baixa atividade no craqueamento desta fração e também restringe a formação de diaromáticos, que são o principal produto na fração LCO.

Tabela 3.4 – Análise da fração LCO por GC vs GC.

Catalisador	E-cat	4% HFER	2% HZSM-5	2% HZSM-5 + 2% HFER	4% HZSM-5
Não-aromáticos ⁽¹⁾ (%m/m)	1,0	1,0	0,3	0,3	0,3
Monoaromáticos (%m/m)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Diaromáticos (%m/m)	8,7	8,5	7,6	7,5	7,8
Triaromáticos (%m/m)	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Aromáticos (%m/m)	9,4	9,2	8,4	8,2	8,5
Total (%m/m)	10,4	10,2	8,7	8,5	8,7

⁽¹⁾ Não-aromáticos: parafinas, iso-parafinas, olefinas, iso-olefinas e naftênicos.

Os resultados para ambas as análises PIANO e GC vs GC mostram que a presença de H-FER no catalisador reduz um pouco a formação de compostos aromáticos na fase líquida (Tabelas 3.3 e 3.4). No entanto, a redução das reações de transferência de hidrogênio na fase líquida não foi tão evidente como na fase gasosa, o que poderia estar associado com a estequiometria da reação. Por exemplo, no caso da desidrogenação de uma molécula de ciclo-hexano formando uma molécula de benzeno,

o hidrogênio formado é consumido no processo de hidrogenação de três moléculas de propeno para formar três moléculas de propano, o que tornaria tais reações (transferência de hidrogênio) mais perceptíveis na fase gasosa. De fato, os resultados obtidos confirmam que a presença de H-FER no catalisador reduziu significativamente a formação de propano e, conseqüentemente, contribuiu para o aumento do rendimento de eteno e de propeno na fase gasosa.

3.3.3. Discussões entre os testes catalíticos: craqueamento catalítico do n-hexano e avaliação em condição de HOCC

Os resultados observados na avaliação dos catalisadores em condição de HOCC (craqueamento do gasóleo a 600 °C) podem ser explicados com base nas informações obtidas através da reação modelo de craqueamento catalítico do n-hexano a 500 °C.

Como mostrado anteriormente, a zeólita H-FER apresenta valores de CMR maiores do que aqueles observados para a H-ZSM-5 na reação de craqueamento de n-hexano para uma ampla faixa de conversão, o que indica que as reações de craqueamento ocorrem predominantemente pelo mecanismo monomolecular (craqueamento protolítico). Este mecanismo preferencial para a H-FER explica, portanto, as maiores seletividades a metano, etano, propeno e butenos que foram obtidas. Além disso, a H-FER reduz as reações de transferência de hidrogênio, que contribuem para a produção de propano e butanos. As propriedades desta zeólita indicadas na reação modelo de craqueamento catalítico do n-hexano podem ser usadas para explicar o comportamento observado pela adição da H-FER ao sistema catalítico que já contém H-ZSM-5.

Os experimentos na condição HOCC mostraram que a zeólita H-ZSM-5 é capaz de craquear as frações nafta e LCO, aumentando os rendimentos de metano, etano, eteno, propano e propeno. No entanto, quaisquer outros aumentos no teor de H-ZSM-5 no catalisador somente promovem o consumo das olefinas leves por reações bimoleculares indesejáveis, tais como transferência de hidrogênio, oligomerização, ciclização e aromatização.

Concordando com os resultados obtidos para o craqueamento do n-hexano, a adição de H-FER à mistura, não só favorece o craqueamento protolítico na fração leve para gerar olefinas leves, mas também evita o seu consumo através de reações tais como a transferência de hidrogênio. Assim, o uso do catalisador H-FER/H-ZSM-5+E-cat

afetou a produção total de olefinas leves (eteno, propeno e butenos) na avaliação em condição HOCC, que atingiu um rendimento máximo superior ao observado quando apenas os catalisadores H-ZSM-5+E-cat ou H-FER+E-cat foram utilizados. Portanto, os rendimentos em produtos na condição HOCC para um sistema catalítico contendo ambas as zeólitas são o resultado da contribuição das reações de craqueamento protolítico e das reações secundárias.

Além das explicações dos resultados da avaliação em condição de HOCC, as observações acima levam a importantes considerações na prática. Por exemplo, em condição de operação HOCC, a investigação do rendimento em propano é importante, pois uma quantidade excessiva desta parafina é um indicativo de que o sistema catalítico promove excessivamente as reações de transferência de hidrogênio. Assim, a introdução da zeólita H-FER para substituir parte da zeólita H-ZSM-5 no sistema catalítico pode ser uma boa opção para otimizar a produção de olefinas leves. Ao se utilizar cargas leves no processo HOCC, tais como naftas olefínicas e ciclos de correntes C4, pode-se também considerar a utilização de H-FER no sistema catalítico, porque a H-FER pura é mais seletiva à produção de propeno do que a zeólita H-ZSM-5 nos testes de craqueamento catalítico do n-hexano. Naturalmente, a proporção de H-FER a ser usada em relação aos outros componentes ativos no catalisador deve ser também analisada para cada caso de acordo com a carga, a severidade e os objetivos do processo.

Um outro ponto a se ressaltar é a maior seletividade a eteno observada para os sistemas contendo H-ZSM-5 em ambas as reações estudadas. Além disso, observou-se que a formação do eteno passa por um máximo, tanto para a zeólita H-FER quanto para a H-ZSM-5, indicando que trata-se de um produto intermediário. Existem alguns mecanismos que têm sido propostos na literatura para justificar a formação seletiva do eteno [22-24].

Um desses mecanismos considera que um íon C4-carbênio adsorvido poderia craquear-se em duas moléculas de eteno [22], devido à formação de dois íons etil-carbênio primários. Este mecanismo leva em conta que os produtos intermediários formados (isto é, os íons etil-carbênio primários) são estabilizados por átomos de oxigênio da estrutura de zeólita [22]. Os átomos de oxigênio desempenhariam um papel importante na solvatação dos carbocátions, deslocando a carga positiva da estrutura da zeólita. De acordo com este modelo, a formação do eteno seria favorecida em zeólitas de pequenos poros. Assim, esperar-se-ia uma maior formação de eteno para a zeólita H-

FER, o que não foi observado no presente trabalho.

Um outro mecanismo proposto considera que a formação do eteno pode ser explicada tanto pelo mecanismo protolítico monomolecular envolvendo íons carbênio intermediários como pelo craqueamento de um precursor olefínico maior através do mecanismo clássico de craqueamento por β -cisão [23, 24] em altos níveis de conversão [24]. Esse precursor olefínico maior provém do craqueamento da carga ou da oligomerização de olefinas leves. Conseqüentemente, esta rota requer a existência de espaço disponível no interior da estrutura porosa, o que ocorre preferencialmente na zeólita H-ZSM-5 quando comparada à H-FER.

3.4. CONCLUSÕES

Em ambas as avaliações de craqueamento catalítico, a zeólita H-FER favoreceu a maior olefinicidade dos produtos, apesar de ter apresentado atividade catalítica inferior à da H-ZSM-5. A análise da distribuição de produtos, tanto na fase gasosa quanto na fase líquida, deixou evidente que a zeólita H-FER suprimiu as reações de transferência de hidrogênio, ciclização e aromatização. Em particular, uma clara indicação pode ser observada pelo rendimento em propano, que não aumentou com o aumento do teor de H-FER no catalisador, ao contrário do observado quando a H-ZSM-5 foi utilizada.

Os resultados indicam que H-FER tem potencial aplicação em processos de HOCC. A melhor opção para a produção de olefinas leves é o uso de ambas as zeólitas H-FER e H-ZSM-5. Esta combinação é benéfica porque a H-FER evita as reações excessivas de transferência de hidrogênio da H-ZSM-5, enquanto que a H-ZSM-5 compensa a menor atividade da H-FER.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TULLO, A. H. "Business – Refining Chemicals. Petrochemical makers are looking beyond the ethylene steam cracker as a source of olefins", *Chemical & Engineering News*, v. 85, n. 17, pp. 27-29, Abr. 2007.
- [2] DHARIA, D., LETZSCH, W., KIM, H., et al. "Increase light olefins production", *Hydrocarbon Processing*, v. 83, n. 4, pp. 61-64, 66, Abr. 2004.
- [3] HOUDEK, J. M., HEMLER, C. L., PITTMAN R. M., UPSON L. L. "Developing

- a process for the new century”, “Developing a process for the new century”, *Petroleum Technology Quarterly*, v. 6, n. 1, pp. 141,143-144,146-147, 2001.
- [4] KELLOGG BROWN & ROOT LLC. Tallman et al. **Integrated catalytic cracking and steam pyrolysis process for olefins**. US 7128827 (B2). Out. 31, 2006.
- [5] TALLMAN, M. J., ENG, C. “Increase light olefins production”, *Hydrocarbon Engineering*, v. 15, n. 1, pp. 51-54, 2010.
- [6] FUJIYAMA, Y., AL-TAYYAR, M. H., DEAN, C. F., AITANI, A., REDHWI, H. H. “Chapter 1 Development of high-severity FCC process: an overview”, *Studies Surface Science Catalysis*, v. 166, n. 1, pp. 1-12, 2007.
- [7] PINHO, A. R., RAMOS, J. G. “Avances en el FCC Petroquímico” In: *6° Encuentro Sulamericano de Craqueo Catalítico*, pp. 1-8, Gramado, Set. 2005.
- [8] XU, W.-Q., YIN, Y.-G., SUIB, S.L., EDWARDS, J.C., O'YOUNG, C.-L. “Modification of Non-template Synthesized Ferrierite/ZSM-35 for n-Butene Skeletal Isomerization to Isobutylene”, *Journal of Catalysis*, v. 163, n. 2, pp. 232-244, Mai. 1996.
- [9] ABREVAYA, H. “Cracking of naphtha range alkanes and naphthenes over zeolites”, *Studies Surface Science Catalysis*, v. 170, pp. 1244-1251, 2007.
- [10] UOP LLC. Abrevaya et al. **Catalytic naphtha cracking catalyst and process**. US 6867341 (B1). Mar. 15, 2005.
- [11] UOP LLC. Abrevaya et al. **Catalytic naphtha cracking catalyst and process**. WO 2006/098712 (A1). Set. 21, 2006.
- [12] UOP LLC. Abrevaya et al. **Mixture of catalysts for cracking naphtha to olefins**. US 6867341 (B1). Abr. 29, 2010.
- [13] BORTNOVSKY, O., SAZAMA, P., WICHTERLOVA, B. “Cracking of pentenes to C2–C4 light olefins over zeolites and zeotypes - Role of topology and acid site strength and concentration”, *Applied Catalysis A: General*, v. 287, n. 2, pp. 203-213, 2005.
- [14] ANDERSON, B.G., SCHUMACHER, R.R., VAN DUREN, R., SINGH, A.P., VAN SANTEN, R.A. “An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181, n. 1, pp.

291-301, 2002.

- [15] KOMATSU, T., ISHIHARA, H., FUKUI, Y., YASHIMA, T. “Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca²⁺-exchanged ferrierite”, *Applied Catalysis A: General*, v. 214, n.1, pp.103-109, 2001.
- [16] CORMA A, GONZÁLEZ-ALFARO V, ORCHILLÉS AV. “The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives”, *Applied Catalysis A: General*, v. 187, n.1, pp. 245-254, 1999.
- [17] WIELERS, A. F. H, VAARKAMP M., POST M. F. M. “Relation between properties and performance of zeolites in paraffin cracking”, *Journal of Catalysis*, v. 127, n. 1, pp. 51-66, 1991.
- [18] MACHT, J., CARR, R. T., IGLESIA, E. “Consequences of acid strength for isomerization and elimination catalysis on solid acids”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 18, pp. 6554-6565, 2009.
- [19] ENGELHARDT, G., MICHEL, D. *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. 1 ed. New York, John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- [20] ASTM D5134 – Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography.
- [21] KOTREL, S., KNÖZINGER, H., GATES, B. C. “Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35-36, n.1, pp. 11-20, 2000.
- [22] DEN HOLLANDER M. A., WISSINK, M., MAKKEE, M., MOULIJN J. A. “Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 223, n.1, pp. 85-102, 2002.
- [23] JOLLY, S., SAUSSEY, J., BETTAHAR, M. M., LAVALLEY, J. C., BENAZZI E. “Reaction mechanisms and kinetics in n-hexane cracking over zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 156, n.1, pp. 71-96, 1997.
- [24] SHIGEISHI, R., GARFORTH, A., HARRIS, I., DWYER, J. “The conversion of butanes in HZSM-5”, *Journal of Catalysis*, v. 130, n. 1, pp. 423-439, 1991.

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV – ESTABILIZAÇÃO DA FERRIERITA PELA ADIÇÃO DE FÓSFORO

4.1. INTRODUÇÃO

A aplicação da ferrierita nos processos de FCC e HOCC requer preferencialmente que a mesma seja estável hidrotermicamente, de modo a garantir a retenção dos sítios catalíticos frente à desaluminização provocada pela severidade destes processos. Atualmente, métodos de estabilização foram empregados com sucesso para as zeólitas Y e ZSM-5 e permitiram que o catalisador e, portanto, as zeólitas suportassem temperaturas de até 800 °C na presença de vapor. A atividade dos catalisadores cai drasticamente após os mesmos sofrerem vários ciclos de reação e regeneração, atingido uma atividade de estado estacionário. A perda da atividade do catalisador está relacionada com o processo de desaluminização da estrutura da zeólita e com decréscimo correspondente da acidez de Brønsted.

Especificamente para a ferrierita (FER), não são encontrados na literatura estudos nos quais esta zeólita tenha sido desativada hidrotermicamente visando simular a desativação que ocorre nos processos de FCC e HOCC, existindo apenas um estudo [1] que considerou o efeito da desativação hidrotérmica branda.

Neste capítulo foi investigada a possibilidade de estabilização dos sítios ativos da FER frente à desativação hidrotérmica através do método de impregnação com espécies de fósforo tal como ocorre com a ZSM-5. Foi também abordada a eficácia deste método de tratamento para a FER quanto ao aumento da retenção dos sítios ácidos bem como a quantidade de fósforo adequada para ser incorporada (razão P/Al ótima). A atividade das amostras tratadas foi determinada de uma forma indireta através do teste catalítico de craqueamento do n-hexano. A H-FER foi impregnada com dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e calcinada (P-FER C). Em seguida, foram desativadas hidrotermicamente (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) (P-FER St). Estas amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X, por fisissorção de N_2 , por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al (RMN-MAS), do ^{29}Si (RMN-MAS) e do ^{31}P (RMN-MAS) e por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A caracterização físico-química das mesmas permitiu investigar as questões da estabilização de zeólitas pelo fósforo reportadas na literatura e enumeradas abaixo:

1. Neutralização total dos sítios
2. Ataque ácido à estrutura da zeólita durante a impregnação
3. Bloqueio de poros dos sítios ativos causado pelas espécies de fosfato

Estes aspectos foram discutidos com relação à FER com base nas caracterizações físico-químicas, de modo a melhor compreender os fenômenos envolvidos e buscando-se estabelecer um modelo de estabilização da FER para o método de impregnação com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

4.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.2.1. Desativação hidrotérmica da ferrierita

Um estudo sobre os efeitos da desaluminização hidrotérmica da ferrierita (SAR de 17,6) foi realizado por XU *et al.* [1]. A investigação realizada contemplou duas zeólitas, a primeira, Na/K-FER, contendo 4,65% m/m de K e 1,11% m/m de Na, e a segunda, H-FER, obtida a partir da primeira por troca iônica com íons NH_4^+ seguida de calcinação. O tratamento hidrotérmico foi realizado em três temperaturas (550, 650 e 750 °C) e três níveis de pressão de vapor (6,67, 13,3 e 26,6 kPa), por 2,5 horas, que influenciaram diretamente os níveis de perda de cristalinidade e a extensão da desaluminização das zeólitas tratadas. A amostra Na/K-FER foi convertida na forma ácida (troca iônica com íons NH_4^+ seguida de calcinação) após os tratamentos hidrotérmicos.

Os autores [1] observaram os efeitos clássicos de desaluminização provocados pelo tratamento hidrotérmico de zeólitas, isto é, a redução da cristalinidade, sugerindo um colapso parcial da estrutura; a contração do volume de célula unitária; a desaluminização da estrutura, com remoção de parte do alumínio tetraédrico para a forma de alumínio extra-rede (ALER), com coordenação octaédrica, acompanhada da formação de defeitos estruturais (grupos silanóis), e a redução dos sítios ácidos de Brønsted, conforme indicado pelas análises por espectrometria no infravermelho, espectrometria no infravermelho com quimisorção de piridina e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD de amônia). Estes efeitos foram tanto maiores quanto maior a severidade do tratamento hidrotérmico, isto é, o quanto maior a temperatura e a pressão de vapor.

Na condição mais severa (750 °C, 26,6 kPa), a contração do volume de célula

unitária foi de 1,5% para a H-FER, e de 0,44% para a Na/K-FER. Além disso, a H-FER tratada nesta condição apresentou uma concentração total de sítios ácidos correspondente a 22,5% do valor original, estimado por TPD de amônia, enquanto para a Na/K-FER este valor correspondeu a 54,4% do valor da forma não tratada hidrotermicamente. Sendo assim, os autores [1] confirmaram que a ferrierita na forma protônica (H-FER) foi mais susceptível à desaluminização do que a Na/K-FER. Portanto, a presença de íons sódio e potássio proporcionou um efeito de proteção da estrutura da zeólita durante a desaluminização com vapor, o que pode ser relacionado ao efeito catalítico dos sítios ácidos sobre o rompimento das ligações Al-O. As medidas por TPD de NH₃ mostraram, ainda, que, para a H-FER, o aumento da severidade do tratamento promoveu a remoção preferencial dos sítios ácidos mais fortes, enquanto que no caso da Na/K-FER a relação entre as quantidades de sítios fortes e fracos foi pouco afetada pela severidade do tratamento.

As medidas por espectrometria no IV da piridina quimissorvida na H-FER indicaram que o tratamento hidrotérmico a 550 °C, independentemente da pressão de vapor empregada, reduziu a quantidade de sítios de Brønsted, mas aumentou a quantidade de sítios do tipo Lewis, sugerindo que parte dos sítios de Brønsted tenham sido convertidos em sítios de Lewis, o que estaria associado à formação das espécies de ALER. O aumento da severidade da temperatura de tratamento hidrotérmico (750 °C) reduziu de modo mais importante a quantidade de sítios de Brønsted que de Lewis.

A lixiviação da H-FER ou da sua forma tratada com vapor a 650 °C e 13,3 kPa com solução ácida (1,4 M HNO₃) teve efeito pouco importante sobre a remoção das espécies de alumínio com coordenação octaédrica (ALER), uma vez que o SAR global foi similar para as duas amostras. Porém, como indicado por RMN-MAS do ²⁷Al, a lixiviação ácida removeu parte do alumínio octaédrico, mas levou ao aparecimento de espécies de alumínio intermediário. Além disso, a combinação dos resultados das medidas por XPS, RMN e composição global indicaram que a lixiviação ácida não foi capaz de remover as espécies de alumínio extra-rede localizadas no interior dos canais da ferrierita [1].

4.2.2. Conceitos de estabilidade térmica e hidrotérmica ao colapso da estrutura e retenção dos sítios ativos

Tratamentos térmicos e hidrotérmicos em zeólitas podem resultar na remoção de átomos de alumínio da rede (desaluminização da rede cristalina) e colapso da estrutura cristalina. A desaluminização total pode ou não acarretar no colapso da rede cristalina. Assim é necessário definir dois conceitos importantes relacionados à estabilidade térmica ou hidrotérmica. O primeiro refere-se à estabilidade ao colapso da estrutura, correspondendo ao grau de manutenção da estrutura cristalina, sendo independente da perda dos sítios ácidos cataliticamente ativos. O segundo conceito, retenção dos sítios ativos, refere-se à resistência a saída dos átomos de alumínio da rede cristalina e engloba a preservação, ao menos que parcial, dos sítios ácidos e, conseqüentemente, da atividade catalítica.

4.2.3. Estratégias para aumentar a retenção dos sítios ativos da ferrierita frente a desaluminização hidrotérmica

Considerando-se que os dados relatados na literatura [3-7] não indicam a retenção dos sítios ativos da ferrierita quando esta é submetida a tratamentos hidrotérmicos severos, em condições equivalentes às encontradas nos processos de FCC e HOCC, justifica-se um estudo acerca dos tratamentos que possam garantir esta retenção de atividade nesta zeólita. A literatura cita alguns tratamentos para outras zeólitas, tais como a Y, ZSM-5, Beta e Mordenita.

Classicamente, uma forma de se aumentar a retenção dos sítios ativos da zeólitas de baixo SAR, tais como as zeólitas Y e X, é o tratamento hidrotérmico das mesmas com vapor [8]. Outra forma de se aumentar a retenção dos sítios ativos da zeólita Y é o uso da troca iônica da zeólita na forma sódica ou protônica com cátions de terras raras [9]. Já no caso da zeólita ZSM-5, o aumento da retenção dos sítios ativos pode ser feito através de adição de fósforo [9,11-23]. A seguir, estes tratamentos serão descritos, pois eles poderão ser potencialmente aplicados no aumento da retenção dos sítios ativos da zeólita ferrierita.

4.2.3.1. Adição de Fósforo

O tratamento de zeólitas com fósforo como forma de aumentar a retenção de sítios ativos frente à desativação hidrotérmica foi abordado para a zeólita Y [10] e, de forma mais ampla, para a zeólita ZSM-5 [9,11-23]. Recentemente, também foi relatado ganho para as zeólitas Beta e Mordenita [24].

O tratamento com fósforo pode causar desaluminização da rede cristalina quando empregado para zeólitas de baixo SAR, como a zeólita Y. De fato, CORMA *et al.* [10] reportaram que o ácido fosfórico reage com o alumínio da rede e interage fortemente com as espécies extra-rede para dar uma fase amorfa $AlPO_4-Al_2O_3$, cuja composição depende das condições do tratamento, sendo que a interação aumenta com a concentração de ácido fosfórico. A desaluminização ocasionada pelo tratamento com ácido fosfórico reduz o número de sítios ácidos de Brønsted. Ao mesmo tempo, o tratamento com ácido fosfórico produz novos sítios ácidos fracos, que são grupos POH. Além disso, nas condições utilizadas para modificações da zeólita Y não há formação de estruturas zeolíticas do tipo SAPO, isto é, não foi verificada a inserção de fósforo na rede da zeólita [10].

No caso da zeólita ZSM-5, os compostos de fósforo interagem com os grupos OH, decrescendo a acidez da zeólita e, conseqüentemente, a sua atividade catalítica [9,11-20]. A perda da atividade catalítica foi atribuída:

1. Redução nos sítios ácidos de Brønsted ocasionado por uma possível desaluminização da estrutura zeolítica [11,12].
2. Neutralização dos sítios ácidos pelas espécies de fósforo, processo este reversível [9,14,15].
3. Deposição de espécies de fósforo tanto na superfície da zeólita bem como nos seus poros, bloqueando assim o acesso aos sítios ácidos [11].

Assim, dependendo do tratamento ácido dado a zeólita, este pode ocasionar desaluminização. A desaluminização pode ser causada tanto pelo efeito do ácido sobre a estrutura da zeólita bem como pela posterior calcinação. Alguns estudos [11,12] de fato evidenciaram a desaluminização da zeólita ZSM-5 com formação de alumínio octaédrico (Al_{oct}) (espectro de RMN-MAS de ^{27}Al). Entretanto, LISCHKE *et al.* [14] indica apenas uma redução na intensidade do sinal correspondente aos alumínio tetraédricos (Al_{tet-F}) dos espectros de RMN-MAS de ^{27}Al , que é reversível quando a P-

ZSM-5 é lavada com água quente. Corroborando este estudo, BLASCO *et al.* [9] não evidenciaram um aumento do SAR_{rede} após a impregnação com fósforo através dos espectros de RMN-MAS de ²⁹Si.

BLASCO *et al.* [9], LISCHKE *et al.* [14] e XUE *et al.* [15] sugerem que a impregnação com espécies de fósforo conduz a hidrólise do alumínio de rede e condensação dos sítios ácidos de Brønsted com a formação de grupos POH. A lavagem a quente restaura a acidez dos sítios [9, 14, 15]. Desta forma, pode-se concluir que não há possibilidade de inserção de fósforo na rede da zeólita ZSM-5 como sugerido por ZHUANG *et al.* [16].

O enriquecimento da superfície da zeólita ZSM-5 durante a impregnação com espécies de fósforo foi reportado por CARO *et al.* [11], SEO *et al.* [12] e CARDOSO *et al.* [20]. CARO *et al.* [11] concluíram, através das análises dos espectros de RMN do ¹H utilizando como molécula sonda o metano, que o fósforo penetra nos poros da zeólita e que um aumento da concentração de ácido fosfórico aumenta os depósitos de fósforo na superfície externa da mesma com a formação de polifosfatos ligados ao alumínio (RMN-MAS de ²⁷Al e RMN-MAS do ³¹P). SEO *et al.* [12] demonstraram que a impregnação com fósforo para uma razão P/Al superior a 0,9 resultou na formação de fosfatos na superfície do cristalito bem como de aglomerados nos canais da zeólita. Um estudo específico de espectrometria de XPS realizado por CARDOSO *et al.* [20] mostrou que o enriquecimento da superfície por fosfato de duas zeólita ZSM-5 com tamanho de cristalito diferentes e impregnadas com ácido fosfórico.

As espécies formadas pelo tratamento da ZSM-5 com fósforo reportados pela literatura estão discriminadas na Tabela 4.1. E estas espécies foram amplamente caracterizadas por MENEZES *et al.* [18] e DAMODARAN *et al.* [19]. O estudo utilizou uma zeólita ZSM-5 de SAR 50 que foi impregnada para vários teores de fósforo (2 a 15% de P₂O₅). Neste estudo foram realizadas análises por espectroscopia de RMN-MAS de ²⁷Al [18], de RMN do ²⁷Al, usando a técnica de múltiplo quanta com rotação no ângulo mágico (MQMAS) [18], de RMN do ³¹P MAS [17], de RMN com polarização cruzada e heterocorrelação entre ²⁷Al e ³¹P (²⁷Al-³¹P CP-HETCOR) [19], de ²⁷Al-³¹P INEPT-HETCOR [19]. As análises por RMN-MAS de ²⁷Al e RMN do ²⁷Al MQMAS comprovaram a existência tanto de alumínio tetraédrico de rede quanto de alumínio tetraédrico distorcido para as amostras de ZSM-5 impregnadas com fósforo (P-ZSM-5) ou não (H-ZSM-5) e calcinadas. Foi observado que a concentração de alumínio tetraédrico de rede (Al_{tet-F}) decresceu com o aumento no teor de fósforo impregnado,

enquanto que a concentração de alumínio tetraédrico distorcido ($Al_{tet-dis}$) aumentou com o teor de fósforo, atingindo um máximo em torno de 50% para a amostra com 5% de P_2O_5 (P/Al de 1) [18]. Existiu também interação do fósforo com os alumínio octaédricos [$Al_{oct-O-P}$], que foi maior para as amostras com um maior teor de fósforo. O aumento na concentração de fósforo também resultou na transformação de grupos de ortofosfatos em polifosfatos condensados, sendo que, preferencialmente, os polifosfatos estão associados com alumínio (AIPO).

Tabela 4.1 – Deslocamentos químicos das espécies de P e Al observadas por RMN em ZSM-5 modificadas com P [17].

Espécie	PO_4^{3+} Livre	PO_x Terminal	$Al_{oct-O-P}$	Al_{oct-EF}	Al_{inter}	$Al_{tet-O-P}$	Al_{tet-F}
RMN de ^{31}P δ (ppm)	~ 0	~ - 10	- 25 a - 50	-	-	~ -29	-
RMN de ^{27}Al δ (ppm)			-5 a -15	0-10	20-50	~ 38	55-60

PO – grupos ortofosfatos livres

PO_x – polifosfatos terminais

$Al_{oct-O-P}$ – alumínio octaédricos ligados a fósforo (AIPO amorfo)

Al_{oct-EF} – alumínio octaédricos clássicos

Al_{inter} – espécies intermediárias que podem estar tetra ($Al_{tet-dis}$) ou penta-coordenadas (Al_{pent}).

$Al_{tet-O-P}$ – alumínio tetraédricos ligados a fósforo (AIPOs e SAPOs cristalinos)

Al_{tet-F} – alumínio tetraédricos da rede cristalina

A desativação com vapor provoca uma desaluminização muito extensa da zeólita ZSM-5 não tratada com fósforo conforme evidenciado em diferentes estudos, embora a sua estrutura cristalina seja mantida. Esta desaluminização severa faz com que a zeólita perca acidez e atividade catalítica [9,11-20]. Já as zeólitas tratadas com fósforo sofrem uma desaluminização parcial [9,11-20], indicando que a presença de fósforo na zeólita previne a sua desaluminização durante a desativação com vapor. Além disso, a desaluminização com vapor proporciona a formação de aluminofosfatos amorfos e de

espécies condensadas contendo fósforo (espécies de pirofosfato ou polifosfato) [9]. O estudo de LISCHKE *et al.* [14] mostrou também que o aluminofosfatos formados durante a desativação hidrotérmica são de difícil remoção, visto que este é extremamente insolúvel em água.

MENEZES *et al.* [18] discriminaram as estruturas das espécies de alumínio presentes nas amostras de H-ZSM-5 e P-ZSM-5 após a desativação das mesmas com vapor (800 °C, por uma hora). O estudo mostrou a existência de alumínios tetraédricos de rede tanto para a H-ZSM-5 quanto para a P-ZSM-5, sendo que o aumento no teor de fósforo das P-ZSM-5 resultou em um decréscimo na concentração dos alumínios tetraédricos de rede. A H-ZSM-5 desativada com vapor não mostrou nenhum alumínio tetraédrico distorcido, já as amostras de P-ZSM-5 mostraram uma concentração de alumínios distorcidos constante e em torno de 40 a 50 %, independentemente do teor de fósforo na amostra. Este fato indicaria, novamente, que há uma forte interação entre o fósforo e os sítios de alumínio distorcidos. A concentração de alumínio pentacoordenado na amostra de H-ZSM-5 situou-se em torno de 45%, enquanto que nas amostras de P-ZSM-5 esta concentração foi bem menor assumindo valores entre 5 e 25%.

Os alumínios octaédricos foram observados tanto na H-ZSM-5 quanto na P-ZSM-5, com uma concentração aproximadamente constante e em torno de 30%. Entretanto, a presença do fósforo deslocou o pico do alumínio octaédrico para deslocamentos químico menores no espectro de RMN-MAS de ^{27}Al , sendo este deslocamento tanto maior quanto maior a concentração de fósforo na P-ZSM-5, devido à contribuição dominante da forma $\text{Al}_{\text{oct}}\text{-O-P}$. Para um teor de fósforo baixo (P/Al entre 0,5 e 1), foi observado que o alumínio octaédrico encontra-se associado com um único grupo PO_4 , enquanto que para as amostras com P/Al superiores a 1 verificou-se a interação com mais de um átomo de fósforo. O estudo mostrou que não existem evidências de que os alumínios octaédricos encontrados nas amostras desativadas sejam alumínios de rede ejetados. Certamente, a maior parte dessas espécies octaédricas tem características de sítios defeituosos que permaneceram ligados à estrutura. Todavia, a presença de alumínios extra-rede e seus complexos com fosfato não pode ser totalmente rejeitada [18].

O estudo [18] mostrou também uma boa correlação entre a concentração de alumínio tetraédrico de rede e os sítios ácidos da zeólita, mensurados por TPD da n-propilamina, e que por sua vez são os responsáveis pela atividade no craqueamento

catalítico. Entretanto, não houve correlação da acidez e da atividade com os alumínio tetraédricos distorcidos e as espécies de aluminofosfatos [$\text{Al}_{\text{oct}}\text{-O-P}$]. Ou seja, a acidez pode ser correlacionada unicamente com os sítios tetraédricos que não possuem fósforo, concordando com os resultados de outros estudos [9, 14] segundo os quais o fósforo neutralizaria os sítios ácidos. Portanto, o fósforo teria a única função de preservar parcialmente os alumínio tetraédricos durante tratamentos hidrotérmicos que causam a desaluminização. MENEZES *et al.* [18] sugeriram que os aluminofosfatos ($\text{Al}_{\text{oct}}\text{-O-P}$) presentes dentro dos cristalitos seriam os responsáveis por esta inibição da desaluminização da rede.

A redução na acidez pela introdução do fósforo se reflete diretamente em uma redução da atividade catalítica das reações de craqueamento. Entretanto, para as amostras que sofreram desativação com vapor foi observado um ótimo de atividade para aquelas com teor de fósforo correspondente a uma razão molar P/Al entre 0,5 e 1. No caso de uma alta concentração de fósforo, isto é, para uma razão molar P/Al superior a 1, a redução da acidez estaria associada à interação dos compostos de fósforo com os sítios ácidos na ZSM-5, neutralizando a acidez de maneira reversível, num efeito equivalente ao de uma troca iônica [9], e por bloqueio dos poros por causa da presença de espécies extra-rede, resultando em problemas de difusão dos reagentes e dos produtos nos poros [12, 17-18].

De fato, CARDOSO *et al.* [20] observaram, através de um estudo específico de espectrometria de XPS, que o enriquecimento da superfície por espécie de alumínio ocorre apenas após a desativação hidrotérmica. Este significativo aumento no teor de alumínio na superfície da amostra é tanto menor quanto maior é o teor de fosfato na amostra. Portanto, a redução das espécies de alumínio na superfície sugere inibição da desaluminização pelo fosfato, além disso o fosfato retarda a migração das espécies extra-rede geradas. O enriquecimento da superfície por fosfato, já observado durante a impregnação, torna-se ainda maior com a desativação hidrotérmica. Sendo que a quantidade de fosfato na superfície aumenta com o aumento do teor de fósforo impregnado. Entretanto, a diferença entre o teor de fosfato na superfície e na amostra ($\text{P}_\text{S}\text{-P}_\text{B}$) é sempre constante, portanto mesmo que haja um acúmulo de fósforo na superfície, a quantidade adicional de fósforo é forçada para o interior do cristal.

4.2.3.1.1. Hipóteses para o efeito da estabilização com fósforo

Até o presente momento quatro hipóteses são sugeridas na literatura para explicar o efeito da estabilização com fósforo. A Figura 4.1 mostra os quatro modelos apresentados na literatura. No primeiro modelo (Figura 4.1 – a), proposto por VÉDRINE *et al.* [21] e por KAEDING *et al.* [22], o fósforo interage com o sítio ácido de Brønsted da zeólita. O segundo modelo (Figura 4.1 – b), proposto por VINEK *et al.* [23] envolve uma troca entre um grupo OH⁻ da zeólita por um grupo H₂PO₄⁻, formando uma ligação direta entre um átomo de fósforo e o oxigênio do grupo Si-O-Al, quebrando a ligação Al-O e, portanto, abrindo a estrutura da zeólita. ZHUANG *et al.* [16] sugeriram uma substituição do silício por átomos de fósforo na estrutura da zeólita, resultando em unidades do tipo (SiO)_xAl(OP)_{4-x}.

BLASCO *et al.* [9] contestaram estes dois tipos de estrutura, visto que não seria possível removê-la por uma única troca iônica ou por uma lavagem a quente, como foi observado por eles [9] e por LISCHKE *et al.* e XUE *et al.* [14,15]. Neste contexto, os autores [9] sugeriram dois modelos. No primeiro modelo (Figura 4.1 – c), o fósforo seria incorporado na ZSM-5 através da formação de um cátion tetrahidroxifosfórico P(OH)₄⁺ via protonação do ácido ortofosfórico pelos sítios ácidos de Brønsted. Uma vez formado este íon, ele poderia perder uma molécula de água, resultando no cátion dihidroxifosfórico PO(OH)₂⁺, ou poderia formar dímeros ou oligômeros com uma ou mais moléculas de ácido ortofosfórico (como por exemplo, o ácido pirofosfórico protonado (H₅P₂O₇⁺) (Figura 4.1 – d).

De acordo com os dois modelos propostos por BLASCO *et al.* [9], o fósforo incorporado na ZSM-5 encontrar-se-ia principalmente na forma catiônica de pirofosfato ou de uma pequena cadeia de polifosfato, conforme observado também por DAMODARAN *et al.* [18] através dos espectros de RMN-MAS de ³¹P. Estes cátions neutralizariam parcialmente a acidez dos sítios ácidos de Brønsted. Através da troca iônica ou da neutralização dos sítios ácidos, o alumínio seria estabilizado na estrutura, como ocorre quando prótons são trocados por terras raras ou outros cátions. Após a desativação com vapor, a estrutura desaluminizada, embora em menor extensão do que nas zeólitas livres de fósforo, apresentaria aluminofosfatos e espécies de fosfatos mais condensadas. As espécies de pirofosfato ou polifosfato são catiônicas e, portanto, facilmente removidas por lavagem com água quente, possibilitando uma recuperação parcial da atividade da zeólita. As zeólitas com excesso de fósforo estariam numa forma

totalmente trocada, com uma acidez muito fraca e uma atividade catalítica insuficiente ao craqueamento, apesar do alumínio permanecer na rede da zeólita. Caso estas zeólitas sejam tratadas com água quente, a acidez e a atividade catalítica seriam recuperadas [9]. Deve-se observar que o trabalho de BLASCO *et al.* [9] não considerou a desativação com vapor das amostras lavadas, já que provavelmente a ausência do fósforo poderia comprometer a estabilidade hidrotérmica da zeólita ZSM-5.

Assim, a acidez das zeólitas contendo fósforo deve-se aos átomos de alumínio da estrutura e não aos sítios neutralizados com fósforo [9]. Isto foi de certa forma confirmando no estudo conduzido por MENEZES *et al.* [17] que mostrou boa correlação entre os alumínios tetraédricos de rede e a acidez da zeólita.

BLASCO *et al.* [9] sugeriram que não apenas os átomos de alumínio em interação direta com o fósforo seriam estabilizados, mas também outros átomos situados nas proximidades. Em uma situação hipotética ideal, poder-se-ia imaginar um par de átomos de alumínio estruturais [Al–O–Si–O–Al ou Al–O–(Si–O)₂–Al], no qual um dos sítios de Brønsted associados é neutralizado por espécies de fósforo que estabilizam também o segundo sítio durante a desativação com vapor. Se esta hipótese for verdadeira, o valor ótimo para a acidez seria observado para uma relação molar P/Al igual a 0,5 e o efeito do fósforo seria maior nas zeólitas com um alto teor de alumínio [9]. Entretanto, experimentalmente a relação ótima P/Al foi superior a 0,5 [12,17,18]. A relação ótima de 0,5 sugerida por BLASCO *et al.* [9] pode ser contestada sob dois aspectos. O primeiro foi relacionado à ocorrência de condensação das espécies de fósforo, conforme sugerido pelos próprios autores [9] e por outros estudos [17,18]. O segundo foi relacionado ao fato das zeólitas com alto SAR possuírem sítios ácidos afastados uns dos outros e, portanto, a estabilização de dois sítios para uma única espécie de fósforo seria pouco provável. Já as zeólitas com excesso de fósforo (relação P/Al superior a 1) os prótons dos sítios ácidos de Brønsted estariam totalmente trocados pelas espécies de fósforo, o que, em alguns casos, foi evidenciado por um bloqueio parcial dos poros. Este fato resultaria em uma baixa acidez e uma atividade catalítica insuficiente ao craqueamento, apesar do alumínio permanecer na rede da zeólita [9,18].

Já MENEZES *et al.* [18] sugeriram que estas espécies de fósforo responsáveis inibição da desaluminização da rede da zeólita ZSM-5 seriam os aluminofosfatos (Al_{oct}–O–P) presentes dentro dos cristalitos.

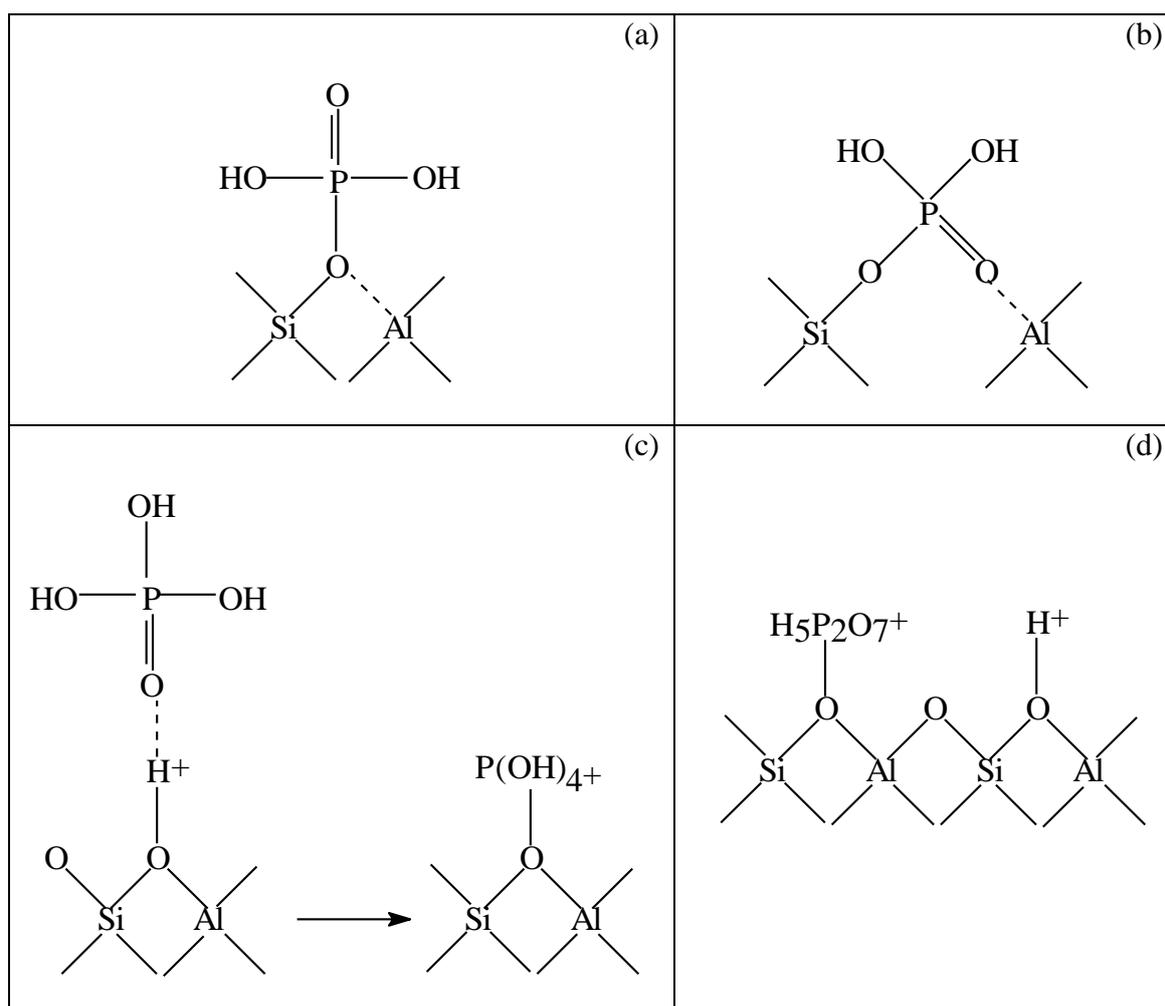


Figura 4.1 – Modelos propostos para a interação do fósforo com os sítios ácidos de Brønsted da ZSM-5 preparada por impregnação com ácido fosfórico ou fosfato de amônio e calcinação, como proposto por (a) VÉDRINE *et al.* [21] e KAEDING *et al.* [22], (b) VINEK *et al.* [23], (c) e (d) BLASCO *et al.* [9].

4.3. PREPARO DAS AMOSTRAS

4.3.1. Estabilização de H-FER por impregnação de dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)

A impregnação da H-FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foi feita preparando-se primeiramente uma solução de 1 M de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. A solução foi diluída de forma a atender a concentração de fósforo desejada na amostra final. Adicionou-se, então, sob

agitação moderada, 20 g da zeólita à solução, aguardando-se até completa homogeneização da suspensão. Esta foi, então, transferida para um frasco de polietileno e mantida em um banho a 80 °C por 5 h, com o objetivo de melhorar a dispersão do fosfato. Em seguida, a suspensão foi seca a 120 °C durante uma noite. Tendo-se o cuidado, no início da secagem, de agitar a mistura para melhor homogeneizá-la. Por fim, ela foi calcinada a 500 °C por 1 h. A impregnação da H-FER foi conduzida para uma ampla faixa de razão molar P/Al (0; 0,01; 0,25; 0,5; 0,75 e 1), e as amostras foram então denominadas de P-FER C.

As amostras P-FER C foram, então, desativadas hidrotermicamente (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h), em forno tubular, e denominadas P-FER St.

As amostras P-FER C e P-FER St foram caracterizadas por fluorescência de raios X, por fisissorção de N₂, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ²⁷Al (RMN-MAS), do ²⁹Si (RMN-MAS) e do ³¹P (RMN-MAS) e por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). As amostras foram testadas na reação de craqueamento do n-hexano, a 500 °C. Adicionalmente, as amostras P-FER St foram também testadas na reação de craqueamento do n-hexano, a 550 °C. Todas estas caracterizações e procedimentos experimentais relativos aos testes catalíticos estão descritos no Capítulo II.

4.3.2. Lavagem da P-FER com água quente

As amostras de P-FER C com razão P/Al de 0,25 e 1,00 foram lavadas uma ou duas vezes com objetivo de verificar se existe reversibilidade da interação do fósforo com a zeólita, restaurando assim os sítios ácidos e, conseqüentemente, a atividade catalítica por um tratamento simples. A lavagem das amostras foi realizada pela suspensão de 10 g de amostra em 90 g de água, sendo esta suspensão mantida a 100 °C por 1 h. Em seguida, a suspensão foi filtrada e a água mãe coletada. O sólido foi novamente lavado com 90 g de água morna e este volume de água misturado à água mãe. O volume total de água foi então contabilizado e o teor de fosfato quantificado por cromatografia de íons. O sólido foi seco a 120 °C durante uma noite e calcinado a 500 °C, por 1 h.

As amostras lavadas foram denominadas por L1 ou L2, respectivamente, conforme tenha sido submetida a uma ou duas lavagens, e foram caracterizadas por fluorescência de raios X e por fisissorção de N₂. As amostras foram testadas na reação

de craqueamento do n-hexano, a 500 °C.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Propriedades da FER modificada com fósforo

A Tabela 4.2 mostra a composição química das amostras tratadas com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. O teor de P_2O_5 é razoavelmente próximo ao nominal apenas para as amostras com razão P/Al de 0,1, 0,25 e 1, para as demais amostras as diferenças mostraram-se significativas. Apesar destas discrepâncias quanto ao teor de P_2O_5 , o SAR das amostras se manteve semelhante para todas as amostras impregnadas e calcinadas. A análise por FRX está sujeita a amplificação das incertezas nas medidas principalmente para elementos com baixa massa molar. Em função disso, para a interpretação dos resultados do presente trabalho foram considerados os teores nominais de fósforo, alternativa que se mostrou adequada e com boa inferência entre as análises realizadas.

Tabela 4.2 – Composição química nominal das amostras impregnadas com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Amostra	Razão P/Al nominal	% P_2O_5 nominal	% Al_2O_3	% SiO_2	% P_2O_5	SAR*	Razão P/Al por FRX
P-FER (0,00)	0,00	0,00	7,9	92,1	0,0	19,8	0,00
P-FER (0,10)	0,10	1,09	7,2	92,0	0,7	21,6	0,07
P-FER (0,25)	0,25	2,68	7,1	90,3	2,7	21,6	0,27
P-FER (0,50)	0,50	5,21	6,4	83,8	<u>9,7</u>	22,2	1,09
P-FER (0,75)	0,75	7,62	6,3	81,6	<u>12,0</u>	22,2	1,38
P-FER (1,00)	1,00	9,91	6,3	81,8	11,9	22,2	1,37

A Figura 4.2 apresenta os valores de área BET, corrigida para o efeito de “diluição” relacionado à presença do fósforo, para as amostras de P-FER C, P-FER St e P-ZSM-5 C. Os resultados apresentados para a P-ZSM-5 C foram extraídos do trabalho de MENEZES [17] e utilizados com o objetivo de permitir a realização de uma comparação entre os fenômenos observados com as zeólita ZSM-5 e FER. A impregnação da FER com compostos de fósforo causou uma redução na área BET da FER, efeito esse similar ao observado para a zeólita ZSM-5 [17]. Da mesma forma, a impregnação com compostos de fósforo também causou uma redução no volume de microporos (Figura 4.3), confirmando a existência de bloqueio parcial dos poros pela impregnação com espécies de fósforo.

As amostras de P-FER tratadas com vapor (P-FER St) mostraram uma área equivalente à dos seus precursores antes do tratamento (P-FER C), indicando que não houve perda de área específica devido ao tratamento com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h). Contudo, ao contrário do observado para a área, houve uma redução no volume de microporos em função do tratamento com vapor, sugerindo a ocorrência de um colapso parcial da estrutura devido ao tratamento com vapor.

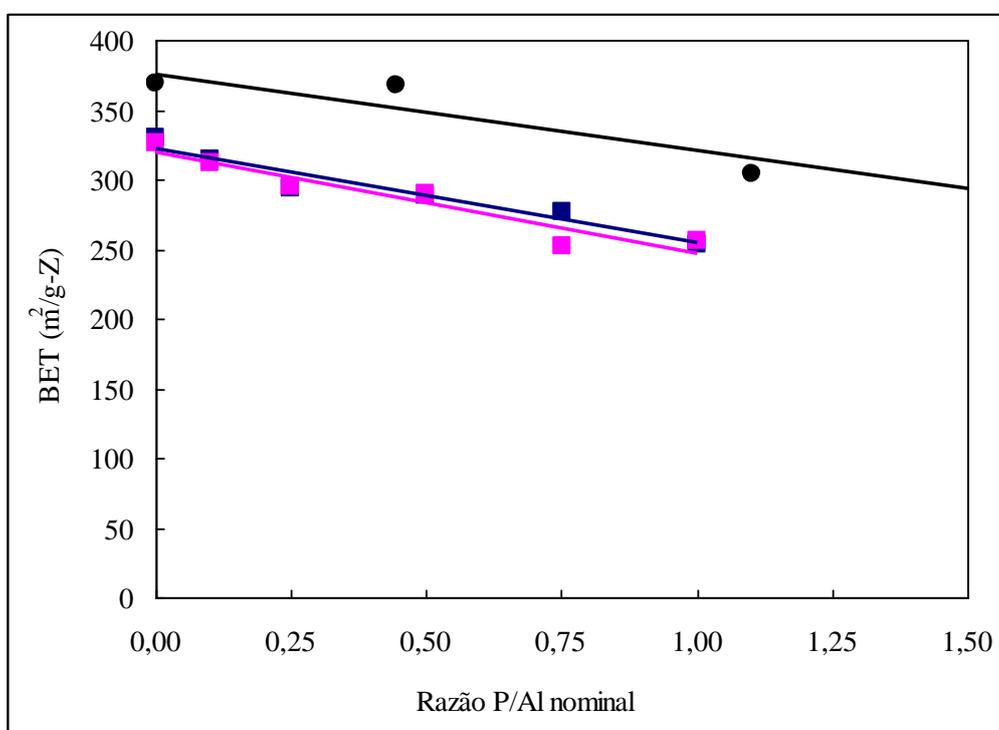


Figura 4.2 – Área BET corrigida pelo teor de P_2O_5 versus P/Al nominal: ● P-ZSM-5 C [17]; ■ P-FER C; ■ P-FER St.

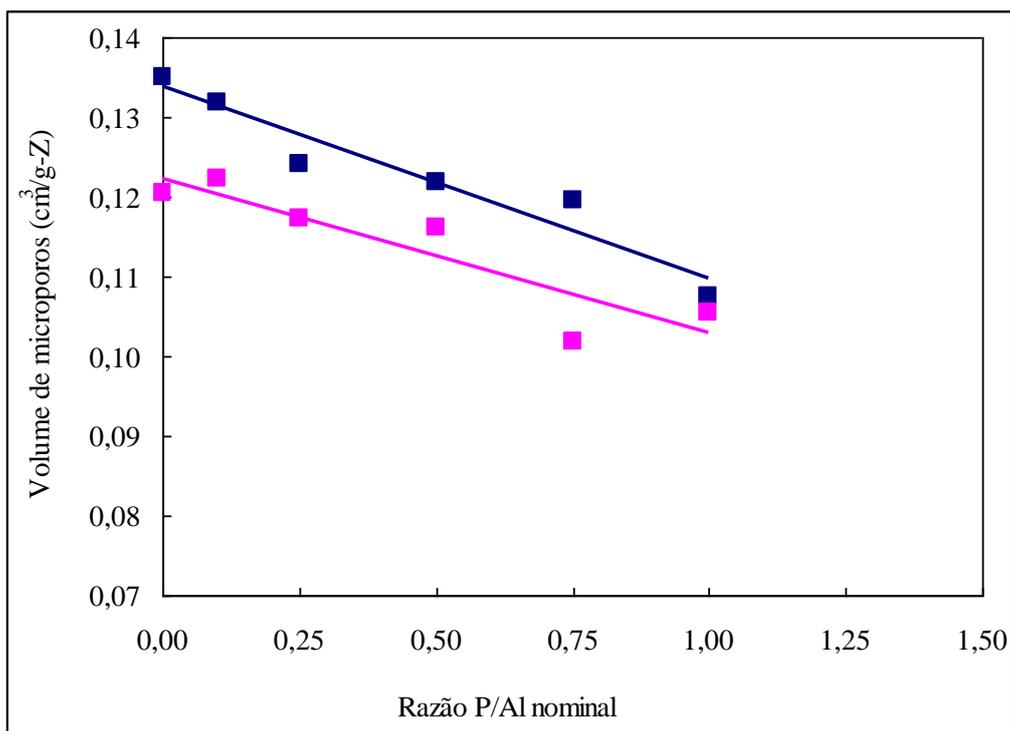


Figura 4.3 – Volume de microporos corrigido pelo teor de P_2O_5 versus P/Al nominal:

■ P-FER C; ■ P-FER St.

4.4.2. Atividade da FER modificada com fósforo

A avaliação do efeito da incorporação de fósforo sobre a atividade catalítica das zeólitas P-FER foi realizada a partir das medidas das taxas da reação de craqueamento do n-hexano. O craqueamento do n-hexano é uma reação modelo utilizada na caracterização da presença de sítios ácidos fortes nas zeólitas. A Figura 4.4 mostra a variação da taxa de craqueamento do n-hexano em função da razão P/Al para as amostras de P-FER C e para as amostras P-FER St. Ambas as curvas mostram comportamentos semelhantes aos reportados para a zeólita ZSM-5 [9].

Para as amostras P-FER C observa-se queda monotônica da taxa de craqueamento do n-hexano com o aumento do teor de fósforo, sugerindo uma redução na quantidade de sítios ácidos fortes na zeólita FER. Este comportamento pode ser atribuído a neutralização dos sítios ácidos pelas espécies de fósforo tal como ocorre com a zeólita ZSM-5 [9]. Porém, duas outras hipóteses podem ser consideradas para justificar as tendências observadas:

1. Ataque ácido à estrutura da zeólita [10], de fato é reportado a desaluminização

da zeólita Y (zeólita de baixo SAR) pelo ácido fosfórico;

2. Bloqueio parcial dos poros da zeólita, pela impregnação com compostos de fósforo [12,17-18] que obstruem parcialmente o acesso aos sítios ácidos da FER.

No caso das amostras de P-FER tratadas com vapor (P-FER St), a taxa de craqueamento do n-hexano aumenta, passa por um máximo para a amostra com razão P/Al igual a 0,25 e, então, decresce com o aumento da razão P/Al, indicando que o fósforo atua inibindo a perda dos sítios ácidos fortes da FER relacionada ao processo de desaluminização provocado pelo tratamento com vapor, tal qual ocorre com a zeólita ZSM-5 [9,11-23]. Entretanto, o máximo reportado para a acidez no caso da ZSM-5 ocorre em torno da razão P/Al entre 0,5 e 1 [9,17-18], valor bem superior ao observado para a FER. Estes resultados sugerem que, em comparação com a ZSM-5, uma menor quantidade de fósforo é necessária para a retenção dos sítios ácidos da FER quando está é submetida ao tratamento hidrotérmico.

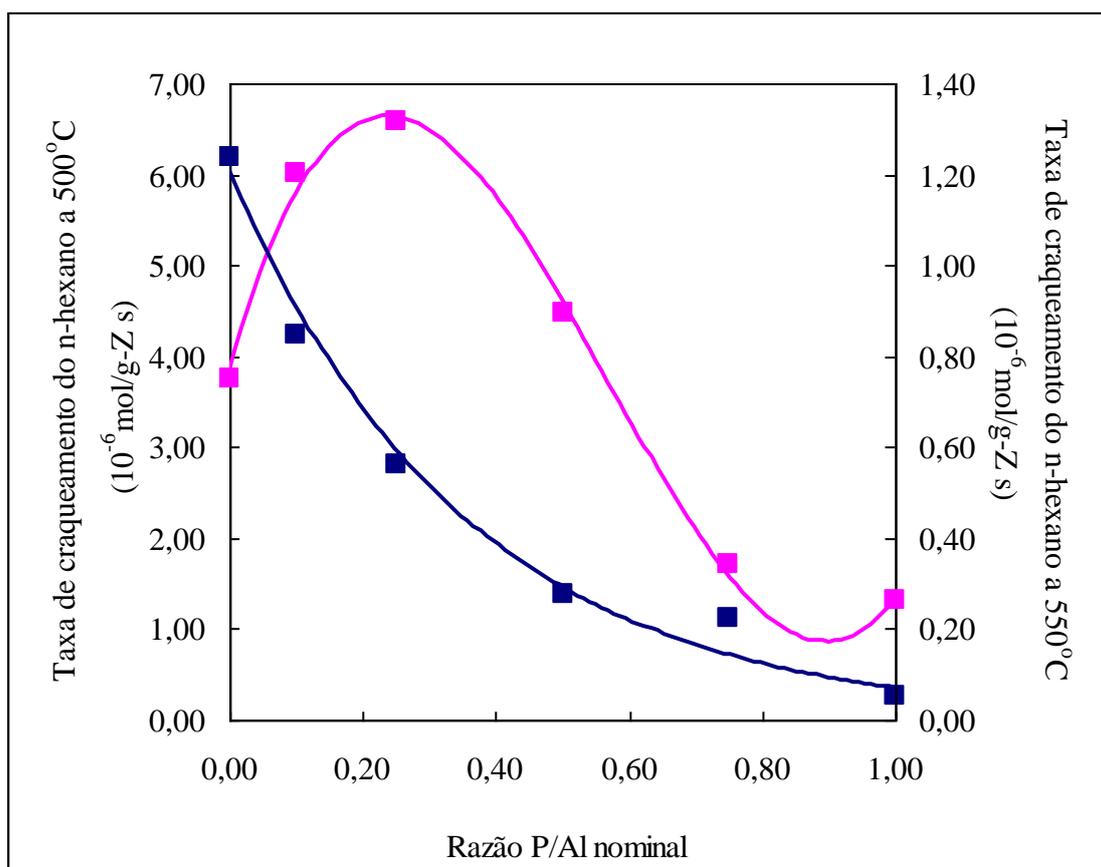


Figura 4.4 – Variação da taxa de craqueamento do n-hexano em função da razão P/Al da zeólita. (■) P-FER C, a 500° C; (■) P-FER St, a 550° C.

A efetividade da estabilização de cada zeólita pode ser inferida pela razão entre a acidez/atividade máxima observada para a zeólita tratada com fósforo e tratada com vapor e a acidez/atividade da zeólita tratada apenas com vapor. No caso da FER, verifica-se uma razão de 1,9, enquanto que para a ZSM-5 são reportadas razões de 2,4 [17] a 6 [9], a depender do tratamento com vapor aplicado à amostra e da metodologia de determinação de acidez/atividade utilizada. Ambas as hipóteses consideradas (ataque ácido e obstrução da estrutura) poderiam justificar a menor efetividade do tratamento com fósforo observada para a FER.

4.4.2.1. Propriedades da FER modificada com fósforo e lavada com água

A hipótese de ataque ácido à estrutura da zeólita foi investigada por duas maneiras. A primeira consistiu em lavar com água quente as amostras impregnadas com compostos de fósforo, nesse caso esperar-se-ia que a atividade da zeólita fosse restaurada ao nível original após a lavagem. A segunda foi através das análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al e do ^{29}Si .

A Figura 4.5 compara a variação das taxas de craqueamento do n-hexano para as amostras impregnadas com fósforo (P-FER C, P/Al = 0,25 e P/Al = 1) e após uma ou duas lavagens com água quente (P-FER L (P/Al = 0,25 e P/Al = 1,00)). O resultado mostra que não foi possível retirar todos os compostos de fósforo através da lavagem, porém a lavagem proporcionou a mesma atividade apresentada para uma amostra de P-FER com mesma razão P/Al. Desta forma, este experimento sugere que não existem evidências de um ataque ácido à estrutura da zeólita pelo tratamento com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, tal qual como observado para ZSM-5 [9,14,15].

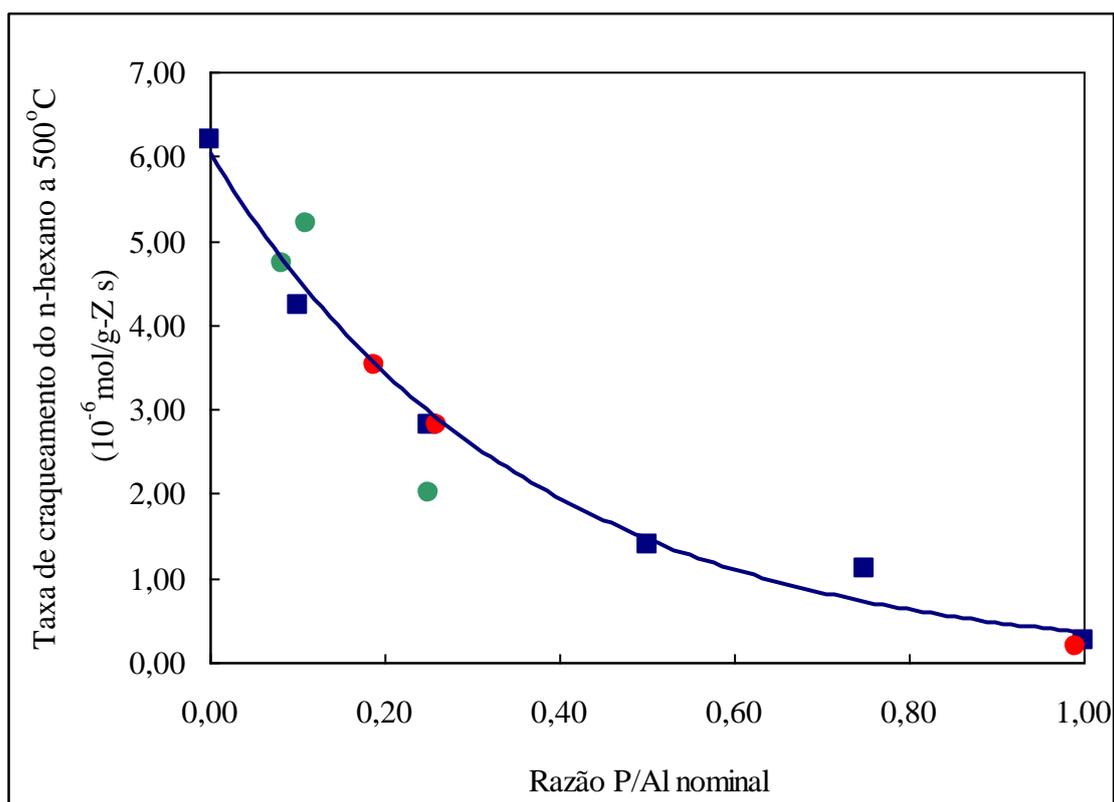


Figura 4.5 – Variação da taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C para: ■ P-FER C; ● P-FER L (P/Al = 0,25) lavada uma e duas vezes com água quente; ● P-FER L (P/Al = 1,00) lavada uma e duas vezes com água quente.

4.4.3. RMN-MAS do ^{27}Al e do ^{29}Si da FER modificada com fósforo

4.4.3.1. RMN-MAS do ^{27}Al e do ^{29}Si da P-FER C

Outra maneira de se averiguar o ataque ácido a rede da zeólita foi através das análises de RMN-MAS do ^{27}Al e ^{29}Si . Os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e ^{29}Si das amostras de H-FER e P-FER C podem ser visualizados nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente. A decomposição destes espectros foi realizada utilizando o programa DMfit. Os valores quantitativos dos picos do RMN-MAS do ^{27}Al são apresentados na Tabela 4.3, bem como a razão sílica/alumina de rede (SAR_{rede}) calculada através dos valores obtidos pela decomposição dos picos dos espectros de RMN-MAS do ^{29}Si .

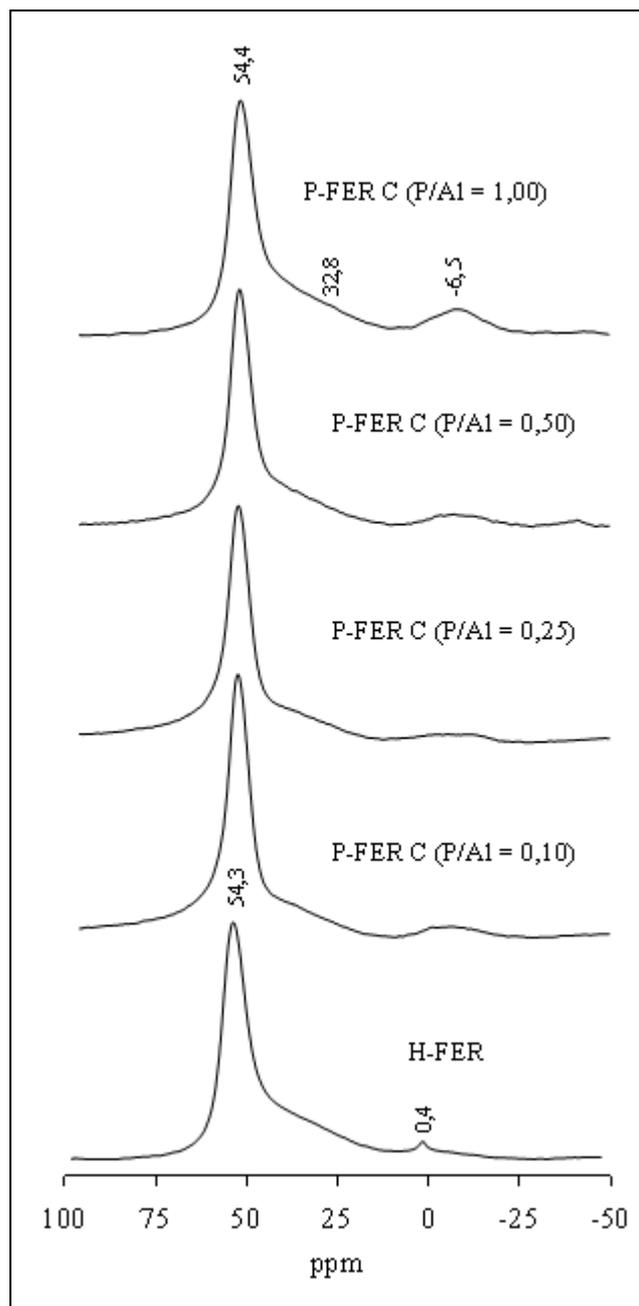


Figura 4.6 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras H-FER e P-FER C.

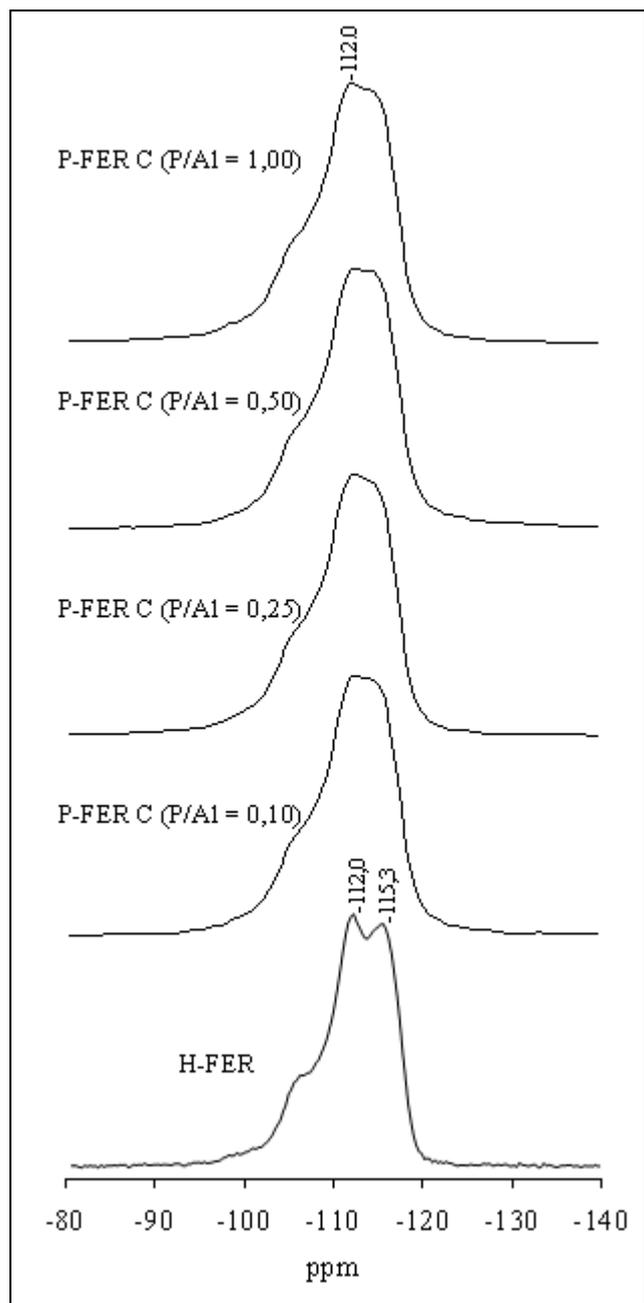


Figura 4.7 – Espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras H-FER e P-FER C.

Tabela 4.3 – Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e SAR_{rede} calculado por RMN-MAS do ^{29}Si nas amostras H-FER e P-FER C.

Amostra	Razão P/Al nominal	RMN-MAS do ^{27}Al			RMN-MAS do do ^{29}Si
		$\text{Al}_{\text{tet-F}}$	Al_{inter}	$\text{Al}_{\text{oct-EF}}$	SAR_{rede}
H-FER	0,00	61,6	31,8	6,7	27,2
P-FER C (P/Al=0,10)	0,10	60,5	31,9	7,6	30,9
P-FER C (P/Al=0,25)	0,25	88,6	6,5	4,9	34,8
P-FER C (P/Al=0,50)	0,50	75,9	17,4	6,7	30,6
P-FER C (P/Al=1,00)	1,00	61,9	24	14,1	27,6

Tanto os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al quanto a quantificação dos seus respectivos picos das amostras P-FER C mostram a presença de alumínio da rede cristalina da zeólita ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$), em torno de 56 ppm, alumínio octaédricos fora da rede ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) com deslocamentos em torno de 0 a 10 ppm e espécies com coordenação intermediária (Al_{inter}) com deslocamento químico entre 20 e 50 ppm. Estas últimas podem ser relacionadas a alumínio tetraédricos com alta constante quadrupolar, isto é, alumínio tetraédricos distorcidos ($\text{Al}_{\text{tet-dis}}$), e/ou a alumínio penta-coordenados (Al_{pent}).

Os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al apresentados na Figura 4.6 são semelhantes para a amostra H-FER e as da série P-FER C, sendo que o pico referente aos alumínio tetraédricos de rede ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$) é observado para todas as amostras. Entretanto, não foi possível estabelecer uma correlação entre o teor de alumínio tetraédricos, teoricamente associados aos sítios ácidos de Brønsted, e a atividade catalítica das amostras da série P-FER C. Para todas estas amostras foi observada a presença de picos com deslocamentos em torno de -5 a -10 ppm, que podem ser associados a alumínio octaédricos ligados ao fósforo ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$). A presença destas espécies foi mais significativa para a amostra com maior teor de fósforo (P-FER C (P/Al = 1)). Estes resultados sugerem algum grau de desaluminização destas amostras. De fato, alguns estudos reportaram a presença de espécies do tipo $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$ para amostras de P-ZSM-5 C [9,11,12,14,17,18]. SEO *et al.* [12] reportaram a existência de $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$ para P-ZSM-5 C com razão P/Al superior a 0,9. LISCHKE *et al.* [14] demonstraram também que o aumento da temperatura de calcinação reduziu os alumínio tetraédricos de rede ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$) e aumentou as espécies de

aluminofosfatos em coordenação tetraédrica ($Al_{tet-O-P}$) e octaédrica ($Al_{oct-O-P}$).

Os espectros de RMN-MAS do ^{29}Si das amostras H-FER e da série P-FER C também são semelhantes (Figura 4.7). O ombro em torno de -107 ppm é atribuído a espécies $Si(OSi)_3(OAl)$, enquanto que os picos em torno de -112 ppm e -115 ppm são atribuídos a espécies do tipo $Si(OSi)_4$. Os valores de SAR estimados a partir da decomposição dos espectros apresentaram valores na faixa de 25 a 30 para as amostras H-FER e P-FER C, a exceção da amostra P-FER C ($P/Al=0,25$), que mostrou um valor ligeiramente superior (em torno de 35).

Portanto, tanto as medidas por RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 4.6 e Tabela 4.3) como por RMN-MAS do ^{29}Si (Figura 4.7 e Tabela 4.3) mostraram que não existem diferenças significativas na desaluminização da rede da FER quando a mesma é impregnada com compostos de fósforo e calcinada, como foi observado para a zeólita P-ZSM-5 C [9,14]. Estes resultados sugerem que o ataque ácido à estrutura da FER é pouco significativo quando da impregnação com espécies de fósforo, o que concorda com o resultado observado no item 4.4.2.1, no qual a lavagem a quente das amostras P-FER C restaurou os sítios ácidos da FER, mantendo a mesma atividade catalítica de uma amostra com mesma razão P/Al (Figura 4.5).

4.4.3.2. RMN-MAS do ^{27}Al e do ^{29}Si da P-FER St

A comparação dos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al das amostras tratadas com vapor (H-FER St e P-FER St) (Figura 4.8) com aqueles das amostras H-FER e P-FER C (Figura 4.6) mostra inequivocamente que o tratamento hidrotermico promove uma redução dos alumínio da rede cristalina da zeólita (Al_{tet-F} , deslocamento químico ≈ 56 ppm) acompanhado pelo aumento dos alumínio extra-rede octaédricos (Al_{oct-EF} , deslocamentos entre 0 a 10 ppm) e das espécies com coordenação intermediária (Al_{inter} , deslocamento entre 20 e 50 ppm). Esta observação comprova a desaluminização da rede da zeólita durante o processo de tratamento com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h). Um pico em torno de 38 ppm foi também identificado para as amostras de P-FER St com razão P/Al igual ou superior a 0,10. Este pico pode ser atribuído aos alumínio tetraédricos ligados a espécies de fósforo, que podem ser estruturas cristalinas do tipo AlPO ($Al_{tet-O-P}$). Outro pico, em torno de -5 a -10 ppm, foi identificado para as amostras com razão P/Al igual ou superior a 0,25 sugerindo também a presença de alumínio octaédricos ligados a fósforo ($Al_{oct-O-P}$).

A Tabela 4.4 apresenta os valores quantitativos dos picos observados nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al . A decomposição destes espectros foi realizada utilizando o programa DMfit. As espécies de alumínio foram assim agrupadas: alumínios tetraédricos de rede ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$); alumínios com coordenação intermediária (Al_{inter}); alumínios octaédricos clássicos ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) e alumínio octaédricos ligados a fósforo ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$).

De modo similar ao observado para as amostras H-FER C e P-FER C, não foi possível estabelecer uma correspondência entre a quantidade de alumínios tetraédricos, associados aos sítios ácidos de Brønsted, e a atividade catalítica, representada pelas taxa de craqueamento do n-hexano (Figura 4.4). Estes resultados diferem daqueles observados por MENEZES *et al.* [17,18] para as zeólitas P-ZSM-5 St. Sendo assim, por exemplo, a amostra P-FER St ($\text{P/Al} = 0,25$), que apresentou a maior taxa de reação de craqueamento do n-hexano, possui uma quantidade de alumínios tetraédricos inferior às amostras H-FER St e P-FER St ($\text{P/Al} = 0,10$). Assim, é provável que os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al não estejam mostrando todos os sinais quantitativamente, pois o efeito quadrupolar neste campo magnético estaria tornando alguns dos alumínios presentes “invisíveis”. Isso só poderia ser respondido através da realização do ensaio de RMN-MAS do ^{27}Al em presença de um campo maior e girando o rotor a uma velocidade mais alta. Este comportamento não é equivalente em todas as amostras, sendo assim, é provável que a amostra H-FER St tenha uma quantidade de alumínios octaédricos clássicos ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) maior do que a observada no espectro de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 4.8) e a reportada na Tabela 4.4. Além disso, as amostras com razão P/Al igual ou superior a 0,5 sugerem uma quantidade significativa de alumínios octaédricos (clássicos e ligados a fósforo) (Tabela 4.4).

Todas as amostras de P-FER St apresentaram picos correspondentes a alumínios octaédricos clássicos fora da rede ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$), mesmo que não quantificado na sua totalidade conforme já abordado. Este resultado difere do observado para as amostras P-ZSM-5 St, para as quais não foram detectados alumínios octaédricos clássicos ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) [9,17,18], mas sim a formação de uma significativa quantidade de alumínios intermediários e octaédricos ligados ao fósforo. Portanto, esta diferença pode explicar a menor efetividade deste método de estabilização para a zeólita FER em relação a ZSM-5.

Os espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras P-FER St são apresentados na Figura 4.9. A decomposição destes espectros foi realizada utilizando o programa

DMfit, e os valores quantitativos dos picos foram utilizados no cálculo da razão sílica/alumina de rede (SAR_{rede}) que são apresentados na Tabela 4.4. Uma comparação direta das amostras H-FER e P-FER C e das amostras tratadas com vapor (H-FER St e P-FER St) mostra o aumento do SAR_{rede} em função do tratamento com vapor (Tabelas 4.3 e 4.4), confirmando a ocorrência da desaluminização da rede. As amostras contendo fósforo e tratadas hidrotermicamente (série P-FER St) apresentaram SAR_{rede} inferior ao observado para a amostra sem fósforo (H-FER St), sugerindo uma inibição da desaluminização da rede na presença do fósforo. Resultado semelhante foi observado para zeólita ZSM-5 [9]. Além disso, no caso da FER, a análise de RMN-MAS do ^{29}Si (Figura 4.9) indicou que todas as amostras da série P-FER St mostraram um SAR_{rede} equivalente, sugerido que o aumento no teor de fósforo da amostra não diminuiu a extensão da desaluminização da mesma.

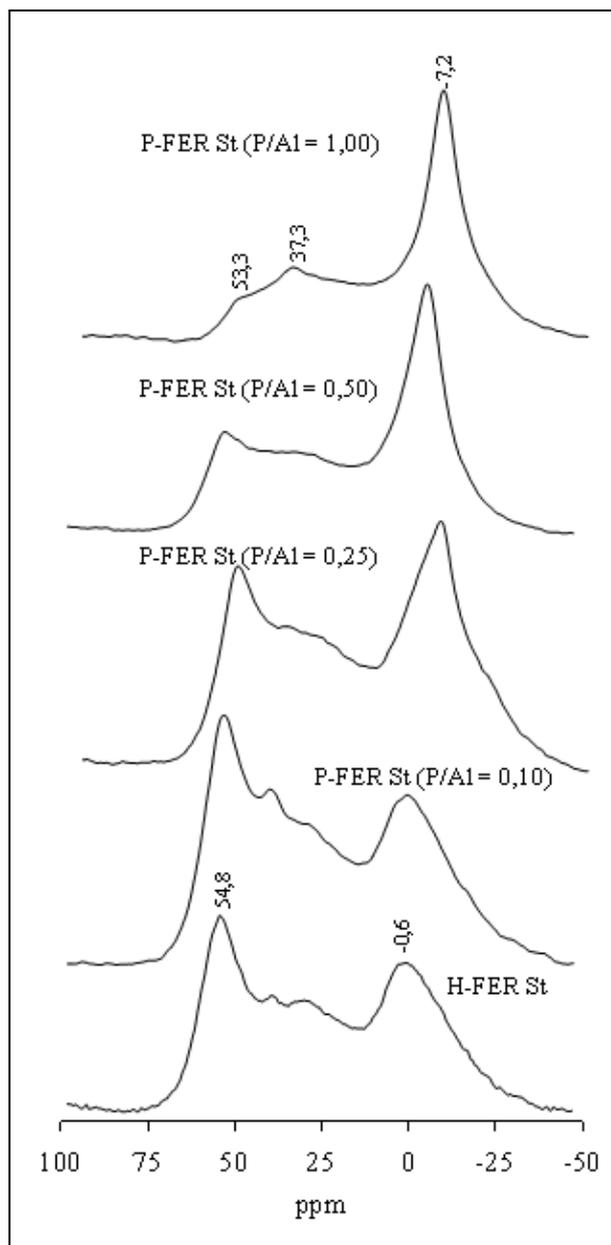


Figura 4.8 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras H-FER St e P-FER St.

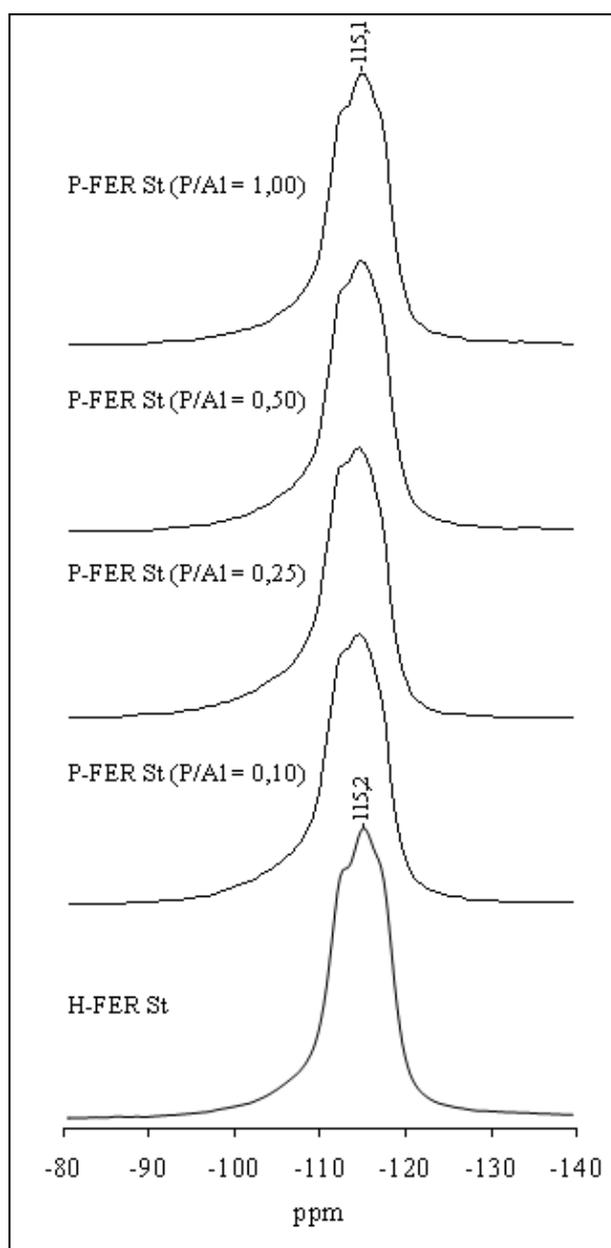


Figura 4.9 – Espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras H-FER St e P-FER St.

Tabela 4.4 – Porcentagem relativa das espécies de Al presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e valores de SAR_{rede} calculados por RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras tratadas com vapor (H-FER St e P-FER St).

Amostra	Razão P/Al nominal	RMN-MAS do ^{27}Al			RMN-MAS do ^{29}Si
		$\text{Al}_{\text{tet-F}}$	Al_{inter}	$\text{Al}_{\text{oct-EF}}$	SAR_{rede}
H-FER St	0,00	34,1	29,7	36,2	66,7
P-FER St (P/Al=0,10)	0,10	34,3	39,0	26,7	55,3
P-FER St (P/Al=0,25)	0,25	17,4	49,5	33,0	54,6
P-FER St (P/Al=0,50)	0,50	12,0	39,3	48,7	56,6
P-FER St (P/Al=1,00)	1,00	3,1	25,1	71,8	55,5

4.4.4. RMN-MAS do ^{31}P da FER modificada com fósforo (P-FER C e P-FER St)

Os espectros de RMN-MAS de ^{31}P das amostras das séries P-FER C e P-FER St estão reportados na Figura 4.10. As espécies de fósforo observadas nos espectros de RMN-MAS de ^{31}P para as amostras das duas séries são similares às observadas nos espectros de RMN-MAS de ^{31}P das ZSM-5 impregnadas com fósforo e calcinadas (P-ZSM-5 C) [9,11,12,14,17,19] ou impregnadas com fósforo e tratadas com vapor (P-ZSM-5 St) [9,14,17,19], porém a distribuição destas espécies é distinta.

As amostras P-FER C mostram uma quantidade expressiva de espécies de ortofosfatos livres (pico em torno de 0 ppm) e que são atribuídas a grupos de fosfatos resultantes da calcinação do dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). A importância destas espécies cresce com o aumento do teor de fósforo ou da razão P/Al da amostra. As outras espécies observadas são distribuídas de forma equivalente nestas amostras e foram atribuídas a espécies ortofosfato ligadas ou não ao alumínio (pico em torno de -8 ppm), grupos terminais ligados ao alumínio (pico em torno de -15 ppm); e, em menor quantidade, espécies de meio de cadeia ligadas ou não ao alumínio (pico em torno de -22 ppm). Não foram constatadas espécies de polifosfatos altamente condensados ligados ao alumínio para as amostras impregnadas e calcinadas. Todos estes picos foram quantificados e estão descritos na Tabela A.1 do Anexo I.

Este resultado se difere do resultado reportado para a P-ZSM-5 C, no qual foi

encontrada a formação de polifosfatos altamente condensados ligados ao alumínio, isto é aluminofosfatos ou AlPO, já durante a etapa de impregnação e calcinação [9,11,12,14,17,19]. Além disso, estudos [14,17,19] demonstraram que a quantidade de ortofosfatos livres é pequena após a calcinação de P-ZSM-5 com a formação de uma grande quantidade de AlPO. LISCHKE et al [14] reportaram grandes quantidades de ortofosfatos livres apenas para as amostras de ZSM-5 impregnadas com fósforo e não calcinadas, nestas amostras a lavagem a quente permitiu uma grande remoção do fósforo, indicando que estas espécies são facilmente removidas pela lavagem a quente, sendo que o mesmo não ocorre para as amostras calcinadas com alta concentração de aluminofosfatos. Portanto, a grande quantidade de ortofosfatos livres na P-FER C explica a fácil remoção destas espécies quando as amostras de P-FER C foram lavadas (item 4.3.2.1). De fato, corroborando com este resultado, o RMN-MAS do ^{27}Al também não indicou a formação de AlPO para as amostras de P-FER C, exceto para a amostra com razão P/Al de 1.

As amostras tratadas com vapor, P-FER St (Figura 4.10 e Tabela A.1 do Anexo I) apresentaram uma significativa redução das espécies de ortofosfatos livres (pico em torno de 0 ppm) em relação as amostras impregnadas (P-FER C). Sendo que a amostra com menor razão P/Al (P-FER St, P/Al=0,10) não mostrou esta espécie. Nestas amostras observa-se a presença de espécies de polifosfatos altamente condensados ligados ao alumínio (picos com deslocamento químico inferiores a -39 ppm), indicando que o tratamento com vapor resulta em uma condensação das espécies de fosfato livres para espécies mais condensadas. Contudo, não existe correlação entre as espécies policondensadas com o aumento da razão P/Al.

Os resultados demonstram ainda a existência de quantidade significativa de ortofosfatos ligados ou não ao alumínio (pico em torno de -8 ppm) para as amostras da série P-FER St. Por outro lado, no caso das amostras P-ZSM-5 St, os picos a 0 ppm e -8 ppm, referentes as espécies ortofosfatos livres e ortofosfatos ligados ou não ao alumínio, respectivamente, foram inexistentes ou pouco significativos [14,17,19]. Já as espécies policondensadas com deslocamento químico superior a -39 ppm estão presentes em quantidades equivalentes tanto nas amostras de P-FER St quanto nas amostras P-ZSM-5 St com razão P/Al similares [17,19], sugerindo que estas espécies são resultantes, principalmente, do tratamento com vapor.

De acordo com MENEZES [17], a partir de estudos similares aos do presente trabalho com zeólitas ZSM-5, os picos com deslocamento entre -25 e -50 ppm podem

ser atribuídos a aluminofosfatos (AIPO), que podem apresentar coordenação: tetraédrica (-29 ppm) ou octaédrica (-25 a -40 ppm). De fato, todas as amostras de P-FER St mostram picos nesta faixa correspondente à presença de AIPO, sugerindo uma significativa formação destas espécies durante o tratamento com vapor. Esta proposta é corroborada pelas análises por RMN-MAS do ^{27}Al (item 4.4.3.2), as quais indicaram a presença de picos que foram associados a estruturas cristalinas do tipo AIPO. Estes resultados diferem dos relatados para a P-ZSM-5 na literatura [9,11,12,14,17,19], segundos os quais as espécies de AIPO já se formariam em grande quantidade durante a impregnação com fósforo seguida de calcinação (ou seja, sem a necessidade do tratamento hidrotérmico).

Portanto, com base na distribuição das espécies de fósforo nas zeólitas P-FER St e P-ZSM-5 St, inferida por RMN-MAS do ^{31}P e do ^{27}Al , pode ser sugerida a existência de uma interação entre a zeólita FER e as espécies de fósforo menor do que aquela reportada para a ZSM-5, podendo esta observação justificar a menor efetividade deste método de estabilização para a zeólita FER quando comparada à ZSM-5.

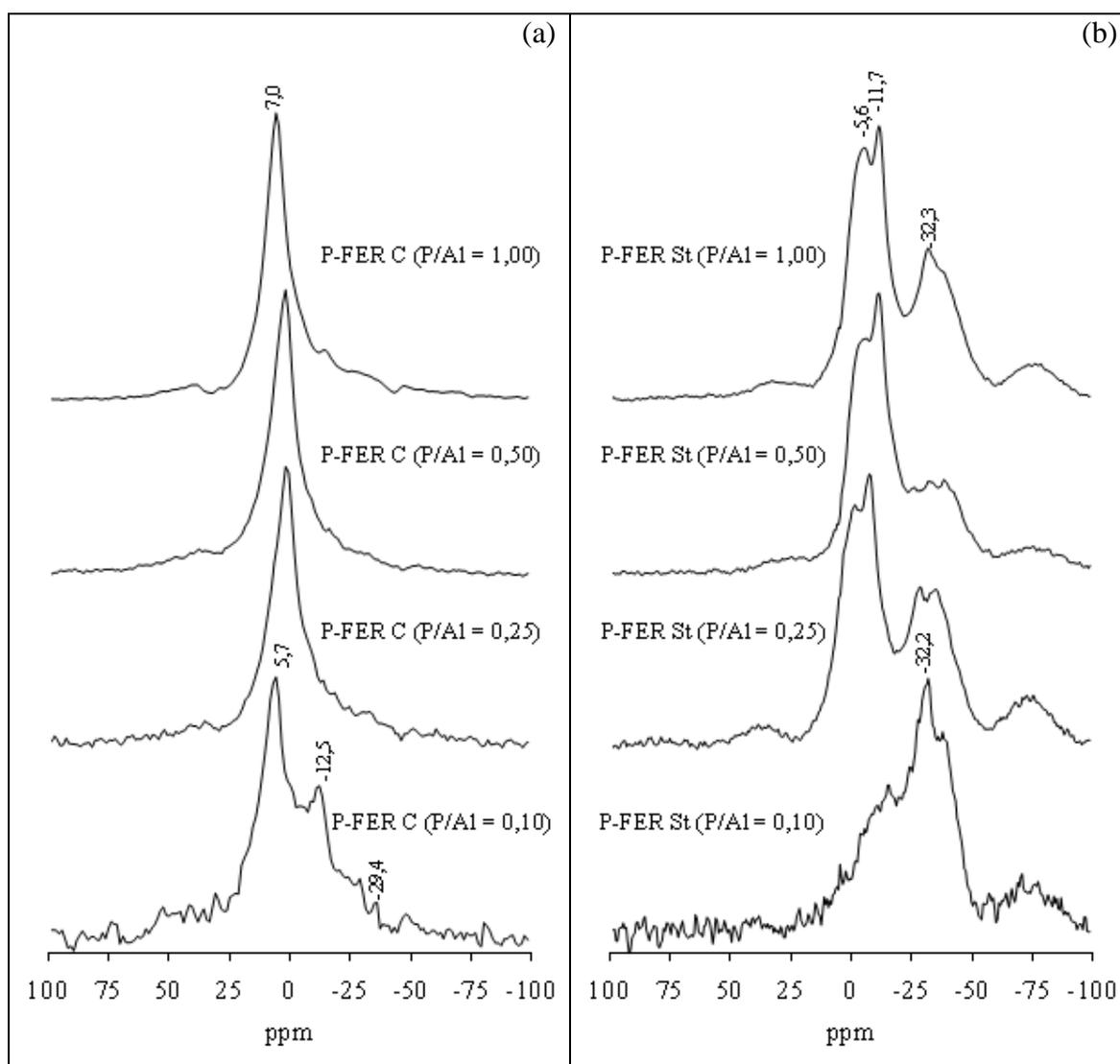


Figura 4.10 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras P-FER C (a) e P-FER St (b).

4.4.5. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) da FER modificada com fósforo (P-FER C e P-FER St)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) das amostras das séries P-FER C e P-FER St foi realizada com objetivo de verificar se existe segregação de espécies de fósforo na superfície da FER durante a impregnação ou no tratamento hidrotérmico propiciando um bloqueio parcial do sistema de poros da zeólita e, desta forma, diminuindo a efetividade da impregnação com fósforo. Além disso, pode-se determinar se a desaluminização promovida pelo tratamento com vapor causa segregação das espécies de alumínio e fósforo na superfície da zeólita. Os espectros gerais das amostras

de P-FER C e P-FER St são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. Nestes espectros observou-se a presença de O, Si, Al, P, N e C. A presença do carbono corresponde à contaminação normal das amostras. A presença do nitrogênio nas amostras de P-FER C foi atribuída ao dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), isto é, resíduos da etapa de preparação, que não foram completamente eliminados nas etapas de lavagem e calcinação. Além disso, as amostras com maior razão P/Al tratadas com vapor também apresentaram uma quantidade pequena e residual de nitrogênio.

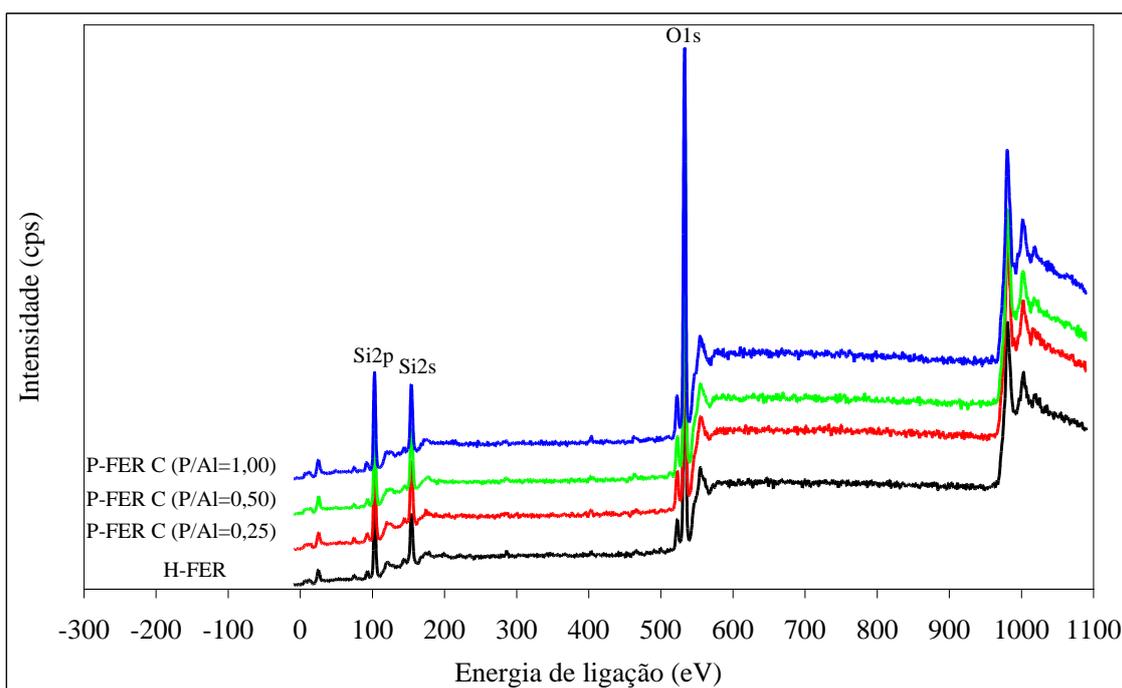


Figura 4.11 – Espectros gerais de XPS para as amostras H-FER e P-FER C.

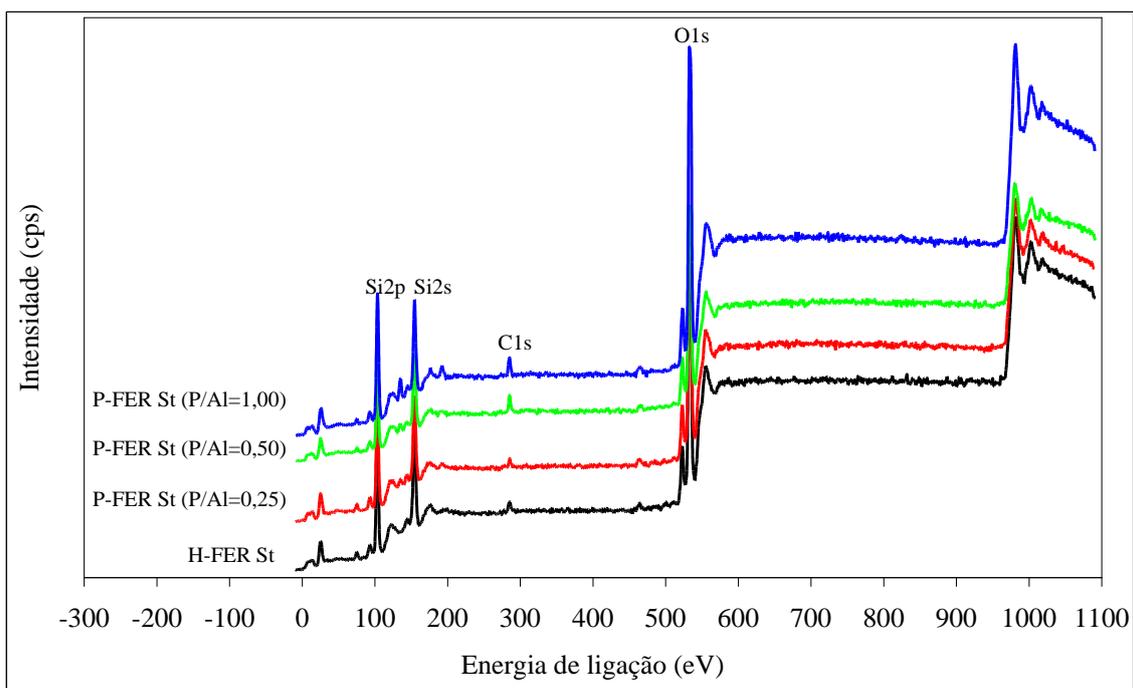


Figura 4.12 – Espectros gerais de XPS para as amostras H-FER St e P-FER St.

Os elementos O, Si, Al, P e N tiveram suas concentrações atômicas (%) calculadas a partir dos respectivos espectros em alta resolução. As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam, respectivamente, as energias de ligação (eV) correspondentes ao pico principal de cada elemento no material analisado e as concentrações atômicas (%). Pode-se observar que a razão P/Al na superfície para as amostras de P-FER C são inferiores à razão P/Al nominal correspondente, indicando que não há um acúmulo de espécies de fósforo na superfície dos cristais durante a impregnação com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Tabela 4.6). Contudo, as amostras tratadas com vapor (P-FER St) apresentaram valores para a razão P/Al superficial cerca de duas vezes maiores do que os valores nominais (Tabela 4.6), sugerindo a migração do fósforo para a superfície com o tratamento hidrotérmico.

Tabela 4.5 – Energia de ligação dos elementos analisados por XPS.

Amostra	Razão P/Al nominal	Energia de ligação (eV) dos elementos				
		O1s	Al2p	Si2p	P2p	N1s
H-FER	0,00	532,50	74,20	102,60	-	402,30
P-FER C (P/Al=0,25)	0,25	532,60	74,10	102,70	-	402,60
P-FER C (P/Al=0,50)	0,50	532,60	74,10	102,60	134,00	402,50
P-FER C (P/Al=1,00)	1,00	532,40	73,70	102,40	134,00	-
H-FER St	0,00	532,90	74,80	103,00	-	-
P-FER St (P/Al=0,25)	0,25	532,80	74,70	102,90	134,50	-
P-FER St (P/Al=0,50)	0,50	532,90	74,70	103,10	134,70	-
P-FER St (P/Al=1,00)	1,00	533,30	75,10	103,30	134,70	402,40

Tabela 4.6 – Concentrações atômicas superficiais (%) dos elementos medidas por XPS.

Amostra	Razão P/Al nominal	Concentrações atômicas (%) dos elementos					Razão P/Al na superfície
		O1s	Al2p	Si2p	P2p	N1s	
H-FER	0,00	65,4	2,5	31,3	0,0	0,7	0,0
P-FER C (P/Al=0,25)	0,25	62,7	2,4	33,7	0,0	1,12	0,0
P-FER C (P/Al=0,50)	0,50	62,5	2,4	33,6	0,2	1,3	0,1
P-FER C (P/Al=1,00)	1,00	64,6	2,1	32,3	0,9	0,0	0,4
H-FER St	0,00	60,7	2,2	35,4	0,0	0,0	0,0
P-FER St (P/Al=0,25)	0,25	60,8	2,7	35,2	1,2	0,00	0,4
P-FER St (P/Al=0,50)	0,50	56,9	2,2	32,9	1,7	0,3	0,8
P-FER St (P/Al=1,00)	1,00	61,7	1,8	30,0	3,6	0,2	2,0

As concentrações atômicas (%) do fósforo na superfície e nominais são apresentadas na Tabela 4.7. Pode-se observar que a impregnação da FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e posterior calcinação (P-FER C) não ocasionou o enriquecimento das espécies de fósforo na superfície, expresso em termos da diferença entre a concentração de fósforo na superfície e a concentração nominal de fósforo ($P_s - P_n$) na amostra. Estes resultados diferem dos observados para a zeólita ZSM-5 [20], nos quais foi evidenciado o enriquecimento do fósforo na superfície das amostras impregnadas e calcinadas (P-ZSM-5 C) da ordem de duas a três vezes em relação a concentração nominal de fósforo da amostra [20].

Os resultados apresentados na Tabela 4.7 indicam ainda, que não existe impedimento estérico na estrutura da FER para que o fósforo seja introduzido através dos poros da zeólita até a razão P/Al igual a 1. De fato, a impregnação com fósforo reduziu a área e o volume de microporos (Figuras 4.2 e 4.3). Esta redução foi linear e tanto maior quanto maior o teor de fósforo (ou a razão P/Al da P-FER C), indicando que

poderia existir algum acúmulo de fósforo no interior dos poros. SEO e RYOO [12] sugeriram, através da análise dos espectros de RMN do ^{129}Xe , que haveria uma modificação nas paredes da ZSM-5 impregnada com fósforo. Sendo que, a impregnação com fósforo para uma razão P/Al superior a 0,9 resultaria na formação de fosfatos na superfície do cristalito bem como de aglomerados nos canais da zeólita.

O tratamento com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) proporcionou a migração das espécies de fósforo que estavam distribuídas na zeólita para a superfície dos cristais. Todas as amostras tratadas com vapor, P-FER St, mostraram um enriquecimento das espécies de fósforo na superfície (P_s-P_n). Porém, este enriquecimento é discreto quando comparado com o observado para as P-ZSM-5 com razões P/Al equivalentes [20]. Além disso, embora em magnitudes diferentes, se pode afirmar que o tratamento com vapor propicia um aumento do enriquecimento da superfície por fósforo para ambas as zeólitas (FER e ZSM-5). O aumento da concentração de fósforo na superfície com o aumento da concentração de fósforo na amostra é evidenciado, porém não ocorre de forma proporcional como mostra a razão P_s/P_n .

Tabela 4.7 – Concentrações atômicas (%) do fósforo na superfície e nominal, acúmulo de fósforo na superfície (P_{s-n}) e razão P_s/P_n .

Amostra	Razão P/Al nominal	P_n	P_s	P_s-P_n	P_s/P_n
H-FER	0,00	0,00	0,00	0,00	-
P-FER C (P/Al=0,25)	0,25	0,76	0,00	-0,76	0,00
P-FER C (P/Al=0,50)	0,50	1,47	0,20	-1,27	0,14
P-FER C (P/Al=1,00)	1,00	2,80	0,91	-1,89	0,33
H-FER St	0,00	0,00	0,00	0,00	-
P-FER St (P/Al=0,25)	0,25	0,76	1,20	0,44	1,59
P-FER St (P/Al=0,50)	0,50	1,47	1,70	0,23	1,15
P-FER St (P/Al=1,00)	1,00	2,80	3,60	0,80	1,28

P_n – concentração nominal de fósforo na amostra

P_s – concentração de fósforo na superfície

P_s-P_n – acúmulo de fósforo na superfície

P_s/P_n – razão da concentração de fósforo na superfície pela concentração de fósforo nominal

A desaluminização das amostras com a formação de espécies de alumínio fora da rede cristalina (ALER) pode ser quantificada utilizando-se os resultados de XPS, para a determinação da concentração total de alumínios na superfície (Al_s), e os de RMN-MAS do ^{29}Si , para determinação da concentração de alumínios tetraédricos na rede (Al_{tet-F}). Para esta avaliação, considerou-se que os alumínios tetraédricos da rede estão distribuídos por todo o cristal de forma homogênea, isto é, a concentração de alumínios tetraédricos de rede na superfície ($Al_{tet-F s}$) é equivalente à concentração nominal de alumínios tetraédricos na amostra ($Al_{tet-F n}$). Sendo assim, pode-se afirmar que:

$$Al_{tet-F} = Al_{tet-F s} = Al_{tet-F n} \quad (4.1)$$

Assim,

$$Al_{EF \text{ poros}} = Al_{EF} - Al_{EF s} = (Al_n - Al_{tet-F}) - (Al_s - Al_{tet-F s}) = Al_n - Al_s \quad (4.2)$$

onde: $Al_{EF \text{ poros}}$ = concentração de Al extra-rede no interior dos poros

Al_{EF} = concentração total de Al extra-rede

$Al_{EF s}$ = concentração de Al extra-rede na superfície dos cristais

Al_n = concentração nominal de Al

A Tabela 4.8 apresenta um resumo das espécies de alumínios presentes nas amostras H-FER, P-FER C, H-FER St e P-FER St. Os resultados mostram que, para todas as amostras, a concentração de alumínios na superfície é inferior à concentração nominal, sugerindo uma migração de parte dos alumínios para o interior dos cristalitos.

O tratamento com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) proporcionou uma significativa redução das espécies de alumínios tetraédricos de rede (Al_{tet-F}), acompanhada de um aumento importante na concentração de alumínios extra-rede, localizados preferencialmente na superfície ($Al_{EF s} > Al_{EF \text{ poros}}$), exceto para a amostra P-FER St ($P/Al=1$) (Tabela 4.8). A quantidade total de alumínios na superfície dos cristais (Al_s) para as amostras tratadas com vapor (série P-FER St) foi inferior à da

série P-FER C. Esta tendência é contrária à observada para a ZSM-5, onde o tratamento com vapor ocasionou um pronunciado enriquecimento na concentração total de alumínio na superfície (Al_s) [20].

No caso das amostras P-FER St, quando comparadas à H-FER St, fica evidenciada uma redução na desaluminização da rede devido à presença do fósforo, confirmando a tendência indicada pelos valores de SAR_{rede} calculados por RMN-MAS do ^{29}Si . O aumento na razão P/Al diminuiu a concentração total de alumínio na superfície (Al_s), o que pode ser atribuído ao fato dos alumínio extra-rede (Al_{EF}) permanecerem nos poros da FER ($Al_{EF\text{ poros}}$), não migrando para a superfície (Tabela 4.8). Propõe-se, então, que o fósforo adicional nas amostras P-FER St reaja com o alumínio extra-rede (Al_{EF}) formando aluminofosfatos condensados (AlPO), que permanecem em parte nos poros da FER.

Tabela 4.8 – Concentrações atômicas (%) do alumínio.

Amostra	Al_n	Al_{tet-F}	Al_{EF}	Al_s	$Al_{EF\ s}$	$Al_{EF\text{ poros}}$
H-FER	3,11	3,03	0,08	2,54	-0,49	0,57
P-FER C (P/Al=0,25)	3,03	2,15	0,88	2,44	0,29	0,59
P-FER C (P/Al=0,50)	2,96	2,38	0,57	2,44	0,06	0,51
P-FER C (P/Al=1,00)	2,83	2,53	0,30	2,13	-0,40	0,70
H-FER St	3,11	1,15	1,96	2,20	1,05	0,91
P-FER St (P/Al=0,25)	3,03	1,37	1,66	2,70	1,33	0,33
P-FER St (P/Al=0,50)	2,96	1,29	1,67	2,20	0,91	0,76
P-FER St (P/Al=1,00)	2,83	1,26	1,57	1,80	0,54	1,03

Os resultados apresentados suportam a hipótese de bloqueio parcial do sistema de poros da zeólita pela impregnação com compostos de fósforo [12,17-18], obstruindo parcialmente o acesso aos sítios ácidos da FER. Tal hipótese poderia ser confirmada por análises por RMN do ^{129}Xe , que indicariam se houve ou não modificação nas paredes da zeólita com a impregnação com fósforo. As análises por XPS mostraram que não existe enriquecimento preferencial da superfície por fósforo durante a impregnação e calcinação, sugerindo que o método de impregnação não possui restrição por impedimento estérico da estrutura da FER.

4.5. CONCLUSÕES

A avaliação do desempenho catalítico das amostras estudadas na reação de craqueamento do n-hexano demonstrou que é possível aumentar a retenção dos sítios ácidos da FER frente à desativação hidrotérmica (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) através da impregnação da mesma com espécies de fósforo, seguida de calcinação, tal como ocorre com a ZSM-5. Entretanto, a efetividade do método de tratamento por impregnação com espécies de fósforo é distinta para as duas zeólitas. Enquanto que para a ZSM-5 é reportado que é possível aumentar de 2,4 a 6 vezes a atividade (ou acidez) da zeólita tratada com fósforo (P-ZSM-5 St) em relação à zeólita não tratada (H-ZSM-5 St) [9,17], a impregnação de FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (P-FER St) permitiu aumentar em apenas 1,9 vezes a atividade da P-FER St em relação à zeólita não tratada (H-FER St). Quanto à razão P/Al ótima observou-se um valor em torno de 0,25 para a P-FER, enquanto que para a P-ZSM-5 esta razão é bem superior (0,5 a 1) [9,17-18], sugerindo que uma menor quantidade de fósforo é necessária para estabilização da P-FER.

A impregnação da FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ reduziu a área e o volume de microporos e esta redução foi linear com o aumento da razão P/Al das amostras P-FER C. Embora tenha havido esta redução, não foi observado o enriquecimento das espécies de fósforo na superfície. As espécies de fósforo formadas foram, principalmente, do tipo ortofosfatos livres e uma pequena quantidade de aluminofosfatos (AIPO). Além disso, a concentração das espécies de ortofosfatos livres aumentou com o aumento da concentração de fósforo na amostra. Este perfil de variação das espécies de fósforo indica uma baixa interação entre estas e a zeólita FER, e também que ocorre a deposição preferencial das mesmas no interior dos poros. As espécies do tipo ortofosfatos livres são facilmente removidas pela lavagem com água quente restaurando os sítios ácidos e, conseqüentemente, a atividade catalítica, conforme sugerido por LISCHKE *et al.* [14]. Além disso, as análises por RMN-MAS do ^{27}Al e do ^{29}Si não indicaram significativa desaluminização da FER durante o processo de impregnação.

O tratamento com vapor da P-FER C, gerando a série P-FER St, proporcionou mudanças similares às reportadas para a P-ZSM-5 C, porém em menor extensão. Por exemplo, no caso da P-ZSM-5, parte das espécies de ortofosfatos livres se transformam em AIPO e o excesso destas espécies de ortofosfatos livres se condensam e migram para a superfície da zeólita. A diferença no grau de condensação e na mobilidade destas

espécies de fósforo no interior dos poros destas zeólitas explicaria as diferenças observadas para a FER e a ZSM-5. Sendo assim, a FER, que possui um sistema de poros mais restrito do que a ZSM-5, restringiria a condensação e a mobilidade das espécies de fósforo, mantendo-as preferencialmente no interior dos poros, enquanto que na ZSM-5 estas espécies se polimerizariam e migrariam mais facilmente para a superfície.

O modelo proposto para estabilização dos sítios ácidos da P-FER consiste de que os aluminofosfatos formados pela impregnação da FER com espécies de fósforo aumentam a retenção da atividade da FER durante o tratamento com vapor, e a não formação dos mesmos compromete a efetividade de retenção da atividade da zeólita. Além disso, grande parte das espécies de fósforo permanece nos poros da zeólita FER. Este modelo é consistente com os resultados de caracterizações das amostras desaluminizadas com vapor (série P-FER St) uma vez que:

1. não foi evidenciado o enriquecimento da superfície da P-FER St com espécies de Al, ao contrário do reportado para a P-ZSM-5 St [20];
2. houve redução no volume de microporos;
3. o grau de retenção dos sítios ativos da P-FER St foi menor.

Este modelo permite também explicar que a retenção das espécies de fósforo dentro dos poros da P-FER dificulta o acesso aos sítios ácidos, prejudicando a atividade catalítica da FER.

4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] XU, W.-Q., YIN, Y.-G., SUIB, S.L., EDWARDS, J.C., O'YOUNG, C.-L. "Modification of Non-template Synthesized Ferrierite/ZSM-35 for n-Butene Skeletal Isomerization to Isobutylene", *Journal of Catalysis*, v. 163, n. 2, pp. 232-244, Mai. 1996.
- [2] UOP LLC. H. Abrevaya et al. **Catalytic Naphtha Cracking Catalyst and Process**. WO 2006/098712 A1. Set. 21, 2006.
- [3] ABREVAYA, H., ABDO, S. "Catalytic Naphtha Cracking". In: *20th North American Catalysis Society Meeting*, pp. 1-2, Houston, Jun. 2007.
- [4] KOMATSU, T., ISHIHARA, H., FUKUI, Y., YASHIMA, T. "Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca²⁺-exchanged ferrierite", *Applied Catalysis A: General*, v. 214, n.1, pp.103-109, 2001.

- [5] WANG, L., OZAWA, K., KOMATSU, T., IKEDA, T. “Ca²⁺-exchanged ferrierite: Quasi one-dimensional zeolite for highly selective and stable formation of light alkenes in catalytic cracking of n-octane”, *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n.1, pp. 127– 133, 2011.
- [6] BORTNOVSKY, O., SAZAMA, P., WICHTERLOVA, B. “Cracking of pentenes to C₂–C₄ light olefins over zeolites and zeotypes - Role of topology and acid site strenght and concentration”, *Applied Catalysis A: General*, v. 287, n. 2, pp. 203-213, 2005.
- [7] ANDERSON, B.G., SCHUMACHER, R.R., VAN DUREN, R., SINGH, A.P., VAN SANTEN, R.A. “An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181, n. 1, pp. 291-301, 2002.
- [8] RABO, J. A., SCHERZER, J. “Dealuminated faujasite-type structures with SiO₂/Al₂O₃ ratios over 100”, *Journal of Catalysis*, v. 54, pp. 285-288, 1978.
- [9] BLASCO, T., CORMA, A., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. “Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 267-277, 2006.
- [10] CORMA, A., FORNÉS, V., KOLODZIEJSKI, W., MARTÍNEZ-TRIGUERO, L. J. “Orthophosphoric acid interactions with ultrastable zeolite Y: infrared and RMN studies”, *Journal of Catalysis*, v. 145, pp. 27-36, 1994.
- [11] CARO, J., BÜLOW, M., DEREWINSKI, M., HABER, J., HUNGER, M., KÄRGER, J., PFEIFER, H., STOREK, W., ZIBROWIUS, B. “NMR and IR Studies of Zeolite H-ZSM-5 Modified with Orthophosphoric Acid”, *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 367-375, 1990.
- [12] SEO, G., RYOO, R. “³¹P, ²⁷Al, and ¹²⁹Xe NMR Study of Phosphorus-Impregnated HZSM-5 Zeolite Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 124, pp. 224-230, 1990.
- [13] HLMANN, G.Ö, JERSCHKEWITZ, H.-G., LISCHKE, G., ECKELT, R., PARLITZ, B., SCHREIER, E., ZIBROWIUS, B., LÖFFLER, E. “Catalysis on ZSM-5 Zeolites Modified by Phosphorus”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 65, pp.1-20 1991.
- [14] LISCHKE, G., ECKELT, R., JERSCHKEWITZ, H. -G., PARLITZ, B., SCHREIER, E., STOREK, W., ZIBROWIUS, B., ÖHLMANN, G.

- “Spectroscopic and physicochemical characterization of P-Modified H-ZSM-5”, *Journal of Catalysis*, v. 132, pp. 229-243, 1991.
- [15] XUE, N., OLINDO, R., LERCHER, J. A. “Impact of forming and modification with phosphoric acid on the acid sites of HZSM-5”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 37, pp. 15763-15770, 2010.
- [16] ZHUANG, J., MA, D., YANG, G., YAN, Z., LIU, X., LIU, X., HAN, X., BAO, X., XIE, P., LIU, Z. “Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking”, *Journal of Catalysis*, v. 228, pp. 234-242, 2004.
- [17] MENEZES, S. M. C., 2003. *Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido para caracterização de zeólitas industriais*. Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [18] MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., DAMODARAN, K., PRUSKI, M. “Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. Identification of aluminum species by ^{27}Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, pp. 286-295, Jul. 2006.
- [19] DAMODARAN, K., WIENCH, J. W., MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., TREBOSC, J., AMOUREUX, J.-P., PRUSKI, M. “Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, pp. 296-305, Jul. 2006.
- [20] CARDOSO, M. J. B, ROSAS, D. O., LAU, L. “Surface P and Al Distribution in P-modified ZSM-5 Zeolites”, *Adsorption*, v. 11, pp. 577-580, 2005.
- [21] VÉDRINE, J., AUROUX, A., DEJAIFVE, P., DUCARME, V., HOSER, H., ZHOU, S. “Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 147-160, 1982.
- [22] KAEDING, W. W., BUTTER, S. A. “Production of chemicals from methanol : I. Low molecular weight olefins”, *Journal of Catalysis*, v. 61, pp. 155-164, 1980.
- [23] VINEK, H., RUMPLMAYR, G., LERCHER, J. A. “Catalytic Properties of Postsynthesis Phosphorus-Modified H-ZSM-5 Zeolites”, *Journal of Catalysis*, v. 115, pp. 291-300, 1989.
- [24] COSTA, A. F., CERQUEIRA, H. S., FERREIRA, J. M. M., RUIZ, N. M. S.,

MENEZES, S. M. C. “BEA and MOR additives for light olefins production”, *Applied Catalysis A: General*, v. 319, pp. 137-143, 2007.

CAPÍTULO V

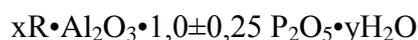
CAPÍTULO V – ESTABILIZAÇÃO DA FERRIERITA PELA ADIÇÃO DE ALPO

5.1. INTRODUÇÃO

No capítulo IV foi demonstrado que a impregnação da ferrierita com dihidrogeno fosfato de amônio permite aumentar a retenção dos sítios ativos após a desativação hidrotérmica em condição similar à dos processos de FCC e FCC Petroquímico. Outro método de estabilização de zeólitas é a introdução de aluminofosfatos (AIPO) [11-17]. A potencial vantagem deste método em relação ao anterior é que a fase AIPO pode impedir a formação dos vidros PO_4 ou a vitrificação prolongada na superfície dos cristais da zeólita, garantindo assim maior acessibilidade aos sítios ácidos. Outra possível vantagem é que alguns tipos de AIPO possuem propriedades ligantes e, portanto, podem ser utilizados como ligantes na formulação de catalisadores [4-6,11,13], podendo substituir total ou parcialmente outros ligantes típicos, tais como sílicas e aluminas. Além disso, este tipo de incorporação mostrou evidências de sucesso na estabilização das zeólitas USY, REY, Beta e ZSM-5 [11-17].

5.1.1. Tipos de AIPO

O AIPO pode ser amorfo ou cristalino [1]. Este material possui a seguinte composição genérica expressa em termos de razões de óxido:



onde R é uma amina ou um íon quaternário de amônio.

Os AIPOs podem ser cristalinos ou não. KNIEP e KRAUSHAAR-CZARNETZKI [2] e IWAMOTO e GRIMBLOT [3] apresentam que os AIPOs assumem polimorfologia de acordo com a razão P/Al e a quantidade de água presente. Além disso, os $AIPO \cdot H_2O$ assumem propriedades neutra ($P/Al=1$), ácida ($P/Al>1$) ou básica ($P/Al<1$).

No caso das peneiras moleculares do tipo AIPO, a amostra sintetizada deve ser calcinada a 400-600 °C para remover o íon R e a água, produzindo uma peneira

molecular microporosa constituída pelo aluminofosfatos. AIPO cristalinos têm alto grau de diversidade estrutural e uma vasta gama de tamanhos de poros. Alguns têm volume de poros que excedem os tamanhos de poro conhecidos anteriormente em peneiras moleculares do tipo zeólitas. Os AIPOs sem a presença de água possuem estruturas neutras e, portanto, não possuem capacidade de troca iônica. Eles exibem excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, até 1000 °C (térmica) e 600 °C (vapor) [1-3].

Os AIPOs amorfos apresentam íons de alumínio em coordenação IV, V e VI. A presença destes AIPOs amorfos pode ter impacto nas propriedades catalíticas das zeólitas, como consequência de efeitos sobre a área específica e as propriedades ácidas [3].

Os AIPOs (cristalinos ou não) são utilizados tanto como ligantes [4-6,11,13] quanto como estabilizadores de estruturas de zeólitas aumentando a retenção dos seus sítios ativos após a desativação hidrotérmica [11-17].

5.1.2. Uso de ligantes na produção de catalisadores

Os ligantes são utilizados industrialmente na formulação de catalisadores contendo zeólitas. Os ligantes mais comumente utilizados são hidratados ou hidróxidos de alumina ou misturas de sílica-alumina. A calcinação da partícula de catalisador permite a remoção de água intersticial e quimicamente ligada. Assim, os hidróxidos de alumínio são transformados em γ -Al₂O₃ e outros tipos de óxido de Al₂O₃. A resistência mecânica é na maior parte fornecida através de forças adesivas e, adicionalmente, por reticulação de alguns grupos de hidroxilas terminais vizinhos às partículas ligantes [4].

Os ligantes como alumina e sílica podem mudar a densidade dos sítios ácidos [5-10], o número de sítios (Brønsted ou Lewis) e a força dos sítios ácidos [7]. Genericamente, o uso da alumina como ligante aumenta a densidade dos sítios ácidos [5-9], principalmente pelo aumento da densidade dos sítios ácidos de Lewis [7], e enquanto que a sílica reduz tanto a densidade [6-7,10], quanto à força dos sítios ácidos fortes [7].

A mudança na densidade e na força dos sítios ácidos determina a atividade e seletividade do catalisador. Por exemplo, FREIDING *et al.* [5] e LEE *et al.* [6] reportam que o aumento na acidez propicia um aumento de atividade das reações de MTO (*Methanol to Olefins Process*) e MTP (*Methanol to Propylene Process*), respectivamente, porém aumentando indesejavelmente a seletividade do catalisador a

coque e reduzindo a seletividade a propeno. Por outro lado, a redução dos sítios ácidos fortes propicia uma menor atividade e redução na formação de coque [6,10], com aumento na seletividade a propeno [6].

Todos os estudos [5-10] mostram que tanto a alumina quanto a sílica aumentam a resistência mecânica dos catalisadores.

O AIPO pode ser uma alternativa de ligante na produção de catalisadores zeolíticos industriais, que podem ser extrudados [4-6,11] ou não [12-17]. Eles podem ser utilizados como sólidos amorfos [14,16] ou cristalinos [4-6,11-13].

5.1.3. Uso de AIPO na produção de catalisadores zeolíticos extrudados

FREIDING *et al.* [4] reportaram a utilização de um AIPO hidratado no preparo de catalisadores extrudados contendo a zeólita ZSM-5. O AIPO hidratado (Fluka) de estrutura cristalina e razão P/Al de 1 foi misturado com a zeólita ZSM-5 numa proporção de 1:1. Esta mistura foi então suspensa em uma solução de 8,5% de hemicelulose e, após a mistura, foi extrudada. Durante o preparo do extrudado foi estabelecida interação entre o AIPO e a ZSM-5 reduzindo a acidez de Brønsted da mesma. A acidez da zeólita extrudada pode ser recuperada ao mesmo nível da zeólita original quando o extrudado sofreu sucessivas trocas iônicas com solução de NH_4NO_3 seguida de calcinação. Além disso, quanto maior a razão Si/Al, maior foi o número de trocas iônicas sucessivas necessárias para restaurar a atividade inicial da zeólita, indicando que a interação das espécies fosfatos com os sítios ácidos da zeólita é tanto maior quanto maior for a razão Si/Al da zeólita. O extrudado AIPO/ZSM-5 apresentou propriedades mecânicas adequadas para uma concentração de 50 % m/m de zeólita. Além disso, apesar de sua macroporosidade, o extrudado AIPO/ZSM-5 foi mecanicamente muito mais estável do que aqueles preparados usando-se os ligantes alumina e sílica.

Em um estudo posterior, FREIDING *et al.* [5] utilizaram o mesmo extrudado AIPO/ZSM-5 (razão P/Al de 1, 50% m/m de zeólita) como catalisador para o processo MTO (*Methanol to Olefins Process*). O estudo mostra que os macroporos do extrudado AIPO/ZSM-5 aumentaram o transporte de massa interno. Como consequência, maior atividade e rendimentos em produtos intermediários foram alcançados. Além disso, o extrudado AIPO/ZSM-5 mostrou melhor seletividade a olefinas e resistência à desativação por coque em relação ao extrudado de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /ZSM-5.

LEE *et al.* [6] utilizaram extrudados de AlPO/ZSM-5 como catalisadores para o processo MTP (*Methanol to Propylene Process*). O estudo não indica como o AlPO foi preparado, nem a razão P/Al do AlPO e nem se o AlPO é cristalino ou amorfo. É apenas indicado que o extrudado contém de 80 a 90 %m/m de zeólita. O estudo mostra que o AlPO aumenta a resistência mecânica do catalisador, mais do que a sílica e a alumina. Além disso, o AlPO reduziu significativamente o número e a força dos sítios ácidos de Brönsted, em decorrência da troca iônica das espécies fosfatos com a zeólita ZSM-5, conforme já observado no estudo conduzido por FREIDING *et al.* [5]. Em termos de seletividade, o catalisador com 10% de AlPO mostrou melhor seletividade a propeno com redução na formação de coque, o catalisador com 20% de AlPO não apresentou atividade frente à reação em decorrência da sua baixa quantidade de sítios ácidos. Assim sendo, o estudo considerou ainda o uso de sistemas binários de ligantes: AlPO/sílica, AlPO/alumina e sílica/alumina com concentração de 20% de ligantes e 80% de zeólita. Os sistemas binários contendo AlPO mostraram uma seletividade equivalente ao sistema com 10% de AlPO, porém com uma melhor resistência mecânica.

LEE *et al.* [11] também reportam a utilização de AlPO como ligantes na extrusão de catalisadores com zeólita ZSM-5 (SAR=80). AlPO com razão P/Al variando entre 0,2 e 1,0 e 5 foram preparados pelo tratamento da pseudo-bohemita (AlO(OH)) com ácido fosfórico. Após calcinação foi observado que o AlPO formado exibe fases densas de alfa-cristobalita, em maior proporção, junto com alguma fase tridimita. Os extrudados apresentaram boa estabilidade mecânica para uma concentração de zeólita de 80% m/m. A adição de fósforo a mistura proporciona uma troca iônica com a zeólita ZSM-5, diminuindo a acidez da zeólita, e este efeito é mais pronunciado para razões P/Al superiores a 0,6. A diminuição da acidez das amostras de AlPO/ZSM-5 propiciou uma menor atividade do catalisador na reação de conversão de metanol, porém a seletividade a olefinas leves, principalmente propeno, aumentou, além disso uma redução na seletividade a coque foi observada. A desativação hidrotérmica (100% vapor, 700 °C por 5 h) das amostras de AlPO/ZSM-5 mostrou que a presença do AlPO aumenta a retenção dos sítios ácidos da zeólita, sendo que um ótimo em acidez foi observado para a amostra AlPO/ZSM-5 com razão P/Al de 0,8.

5.1.4. *Uso de AIPO na produção de catalisadores zeolíticos para o processo de FCC*

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam uma comparação entre os diferentes preparos de AIPOs na fabricação de catalisadores e aditivos para aplicação em processo de craqueamento catalítico. Especificamente, a Tabela 5.1 aborda apenas os tratamentos com AIPO e a Tabela 5.2 considera o uso de tratamentos conjugados com o AIPO. Nelas foram consideradas a forma de preparo, a razão P/Al do AIPO, a morfologia do AIPO (cristalino ou amorfo), o tipo de zeólita usada, a proporção zeólita/AIPO e se houve melhora na propriedades catalíticas.

De uma forma geral, os AIPOs são sintetizados pela precipitação de um sal de alumínio com uma fonte de fósforo com características ácidas em presença de uma base que pode ser amônia ou hidróxido de amônio. O AIPO é misturado à zeólita [12-17] e, em alguns casos, esta mistura também contém outras matrizes, tais como alumina, sílica e caulim para produzir o catalisador [13,17]. O AIPO pode conferir melhora na resistência mecânica ao atrito [13].

A razão P/Al do AIPO empregada varia entre 0,6 a 1,6 para os catalisadores tratados unicamente com AIPO (Tabela 5.1) [12-14], esta razão pode ser ampliada quando do uso de tratamentos conjugados (Tabela 5.2) [15-17].

A melhora a propriedades catalíticas é reportada em todos os estudos destacados [12-17]. Os catalisadores avaliados sofreram alguma desativação hidrotérmica [12-17] e, em alguns casos, foi também considerado o efeito do envenenamento por metais (níquel e vanádio) [13,15-16]. Em todos os casos abordados [12-17], houve melhora na retenção da atividade do catalisador frente à desativação hidrotérmica quando comparado aos catalisadores convencionais contendo unicamente sol de sílica e alumina. Adicionalmente, é reportada melhora na seletividade de vários tipos de zeólitas, sendo verificado: 1. aumento no rendimento em olefinas leves (propeno e butenos) nos catalisadores que continham a zeólita ZSM-5 [13,17]; 2. melhora na seletividade a coque nos catalisadores que continham zeólita BETA [13]; e, 3. aumento no rendimento a nafta craqueada [12-13,16] nos catalisadores que continham zeólita Y ultraestabilizada (USY) [13] e zeólita Y trocada com terras raras (REY) [12,16].

O uso conjugado do AIPO com outros métodos no tratamento de zeólitas têm objetivos específicos. YANG *et al.* [15] reportam que o uso conjugado de matrizes de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AIPO}$ e $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AIPO}$ aumenta a retenção da atividade da zeólita REY quando desativada hidrotermicamente. Na presença de metais (níquel e vanádio), o

estudo sugere que existe uma forte interação entre o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}$ (razão P/A de 0,125) com o níquel, reduzindo o efeito do envenenamento por níquel. Entretanto, a forte interação conduz à diminuição na capacidade do níquel em retardar a desativação da REY pelo vanádio. Sendo assim, o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}/\text{REY}$ apresentou uma menor atividade do que os outros catalisadores contendo outras matrizes ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}$ e Al_2O_3), embora com melhor seletividade a coque. Outro estudo semelhante [16] sugere que o uso de matriz de $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}$ confere boa tolerância a metais (níquel e vanádio) em catalisadores contendo REY, com melhora na seletividade a nafta craqueada e na octanagem.

Outra forma de estabilização conjugada da zeólita foi proposta por CAO *et al.* [17] para a ZSM-5. Segundo os autores é possível aumentar a estabilidade hidrotérmica da ZSM-5 tratando-a primeiramente com fósforo e posteriormente com AlPO (razão P/Al entre 0,8 e 1). O método descrito consiste em impregnar a ZSM-5 com um sal de fósforo (dihidrogeno fosfato de amônio) ou com ácido fosfórico, sendo o primeiro o preferido. Após o tratamento com o composto de fósforo, a zeólita deve ser calcinada e, em seguida, combinada com um gel de AlPO seco ou úmido. Num procedimento alternativo, o AlPO pode ser formado *in situ* pelo tratamento de um composto contendo alumínio (alumina e/ou zeólita) com um reagente adequado que contenha fósforo, como, por exemplo, uma solução de fosfato. Sendo que o tratamento com fósforo deve ocorrer antes da adição do AlPO. Ambos os métodos conjugados mostraram-se superiores na produção de olefinas leves (eteno, propeno e butenos) em relação aos tratamentos isolados de impregnação com composto de fósforo ou uso de gel de AlPO.

Tabela 5.1 – Comparação entre os diferentes métodos de preparação de AlPO para uso na formulação de catalisadores: uso unicamente de AlPO.

Referência	Preparo do AlPO	Razão P/Al	Morfologia do AlPO	Zeólita⁽¹⁾	Proporção zeólita/AlPO⁽²⁾	Melhora nas propriedades catalíticas
Phillips US 4765884 [12]	precipitação do Al(NO ₃) ₃ com o (NH ₄) ₂ HPO ₄ na presença de amônia (gel de AlPO)	1 a 1,11	Cristalino	REY	1:30 a 1:1	Sim
Grace US 5194412 [13]	precipitação do Al(NO ₃) ₃ com o H ₃ PO ₄ na presença de amônia (gel de AlPO)	0,91 a 1,54	Cristalino	ZSM-5 (SAR de 26 e 500), Beta e USY	-	Sim
Shell WO9902260 (A1) [14]	precipitação do AlCl ₃ com H ₃ PO ₄ pela adição NH ₄ OH	0,67 a 1	Amorfo	Beta e USY	1:20 a 1:0,4	Sim

⁽¹⁾ Apenas as zeólitas utilizadas nos exemplos das patentes citadas [12-14].

⁽²⁾ Apenas a razão zeólita/AlPO podendo o catalisador conter outras matrizes [12-14].

Tabela 5.2 – Comparação entre diferentes métodos de preparo de AIPO para uso na formulação de catalisadores: uso conjugado de AIPO.

Referência	Método	Preparo do AIPO	Razão P/Al do AIPO	Morfologia do AIPO	Zeólita ⁽¹⁾	Proporção zeólita/AIPO ⁽²⁾	Melhora na resistência ao atrito
YANG <i>et al.</i> [15]	Al ₂ O ₃ /AIPO	precipitação do Al(NO ₃) ₃ com H ₃ PO ₄ pela adição NH ₄ OH	0,125	-	REY	1:1	Sim
Gulf US 4222896 [16]	MgO, Al ₂ O ₃ e AIPO	precipitação de Mg(NO ₃) ₂ e Al(NO ₃) ₃ com H ₃ PO ₄ pela adição NH ₄ OH	1	Amorfo	REY	~1:1	Sim
Exxon [17]	Impregnação com NH ₄ H ₂ PO ₄ e mistura com AIPO	precipitação do Al(NO ₃) ₃ •5H ₂ O com NH ₄ H ₂ PO ₄ pela adição NH ₄ OH	0,8 a 1	-	ZSM-5	~10:1	Sim
Exxon [17]	Formação de AIPO <i>in situ</i>	Mistura de acetoacetonato de alumínio com ZSM-5 e tratada com NH ₄ H ₂ PO ₄	-	-	ZSM-5	~10:1	Sim

⁽¹⁾ Apenas as zeólitas utilizadas nos exemplos das patentes citadas [15-17].

⁽²⁾ Apenas a razão zeólita/AIPO podendo o catalisador conter outras matrizes [15-17].

No presente estudo foi investigada a efetividade do tratamento da FER com AIPO com relação ao aumento da retenção dos sítios ativos após a desativação hidrotérmica em condições similares às encontradas nos processos de FCC e FCC Petroquímico. A estabilização da FER com AIPO foi realizada de duas maneiras: (1) mistura física; e (2) impregnação com gel de AIPO. O segundo método propiciou uma melhor dispersão do AIPO em relação à mistura física. Entretanto, o método da mistura física permitiu uma melhor caracterização da fase AIPO. A razão P/Al do AIPO variou entre 0,2 a 1,33, enquanto a proporção AIPO/zeólita foi variada entre 1:4 a 4:1, dependendo do método de estabilização utilizado.

A partir dos resultados de caracterização textural, das análises por RMN-MAS do ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P bem como dos testes catalíticos com a reação modelo de craqueamento do n-hexano empregando-se as amostras AIPO/FER foi possível estabelecer uma comparação entre os dois métodos de estabilização da FER estudados: impregnação com dihidrogenofosfato de amônio, apresentado no capítulo IV, e incorporação de AIPO. Uma possível explicação sobre o papel desempenhado pelo AIPO na estabilização dos sítios ativos da FER foi também apresentada.

5.2. PARTE EXPERIMENTAL

Os AIPO foram preparados conforme o procedimento descrito por CORMA *et al.* [14], que consistiu na prévia solubilização de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada. Em seguida, adicionou-se o ácido fosfórico e manteve-se a solução sob agitação por 1 h, a 0 °C. Adicionou-se, então, uma solução de hidróxido de amônio (10%) a uma taxa de 60 ml/min até o pH atingir a faixa de 5 a 6. O gel foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por, pelo menos, 10 h.

No preparo das amostras pelo método mistura física, o gel de AIPO foi filtrado, lavado com isopropanol, seco a 100 °C por uma noite e calcinado a 650 °C por 5 h. Os AIPOs foram então misturados fisicamente com a zeólita H-FER (SAR=21,7) e água somente para se obter uma pasta fluida e, em seguida, a pasta foi seca a 70 °C por uma noite. As amostras foram então denominadas de AP (X) e AP-FER M (X Y:Z) C, onde: AP é o AIPO puro, AP-FER é a mistura AIPO/FER, M é o método de preparo mistura física; X é a razão P/Al do AIPO, que variou entre 0,8 a 1,33; e Y:Z é a proporção AIPO/FER, que foi igual a 4:1, 2:1 ou 1:1. A Tabela A.4 do Anexo II apresenta as

quantidades utilizadas de cada reagente no preparo das amostras.

Para o preparo das amostras pelo método impregnação com gel de AIPO foi preparado um segundo lote de géis de AIPO com diferentes composições (X variando entre 0,2 e 1,33). Neste caso, o procedimento consistiu em misturar o gel de AIPO com a H-FER sob agitação por 4 h. E somente então as amostras foram filtradas, lavadas com isopropanol, secas a 100 °C por uma noite e calcinadas a 650 °C por 5 h. As amostras foram então denominadas de AP (X) e AP-FER I (X Y:Z) C, onde: AP é o AIPO puro, AP-FER é a mistura AIPO/FER, I é o método de preparo por impregnação com gel de AIPO; X é a razão P/Al do AIPO, que variou entre 0,2 a 1,33; e Y:Z é a proporção AIPO/FER, que assumiu os valores 1:1, 1:2 ou 1:4. A Tabela A.5 do Anexo II apresenta as quantidades utilizadas de cada reagente no preparo das amostras.

As proporções AIPO/FER foram diferentes entre os métodos pela seguinte razão: o método mistura física propicia um menor contato do AIPO com a zeólita FER e, portanto, para aumentar a retenção dos sítios ácidos foi necessário empregar uma maior quantidade de AIPO. Enquanto que o método impregnação com gel de AIPO se propõe a dispersar melhor o AIPO na zeólita, justificando assim uma menor quantidade de AIPO para este método.

As amostras AP (X), AP-FER M (X Y:Z) C e AP-FER I (X Y:Z) C foram, então, desativadas hidrotermicamente (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) em forno tubular. Os catalisadores obtidos foram denominados AP (X) St, AP-FER M (X Y:Z) St e AP-FER I (X Y:Z) St.

Tanto as amostras apenas calcinadas quanto as tratadas com vapor foram caracterizadas por fluorescência de raios X e por fisissorção de N₂. Algumas amostras selecionadas foram caracterizadas também por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ²⁷Al (RMN-MAS), do ²⁹Si (RMN-MAS) e do ³¹P (RMN-MAS). Todas as amostras foram testadas na reação de craqueamento do n-hexano a 500 °C. Adicionalmente, as amostras tratadas com vapor foram também testadas na reação de craqueamento do n-hexano a 550 °C. As metodologias analíticas envolvidas foram descritas no Capítulo II.

A área específica BET, o volume de microporos (MiPV) e a atividade catalítica foram reportados em relação à zeólita FER. Para tal utilizou-se a seguinte expressão:

$$Y_z = \frac{Y_m - Y_{AP} \times (1 - x_z)}{x_z} \quad (5.1)$$

onde:

Y_z é a propriedade da zeólita;

Y_m é a propriedade da mistura AP-FER;

Y_{AP} é a propriedade do AIPO;

x_z é o teor de zeólita na mistura AP-FER.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Propriedades da FER tratada com AIPO (AP-FER)

As Tabelas 5.3 e 5.4 mostram a composição química das amostras tratadas com AIPO pelo método de mistura física e pelo método de impregnação com gel de AIPO, respectivamente. O valor da razão P/Al nominal mostrou boa concordância com a razão P/Al determinada experimentalmente pela análise por FRX.

Tabela 5.3 – Composição química nominal das amostras AP-FER M C.

Amostra	Razão P/Al nominal	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%P ₂ O ₅	Razão P/Al por FRX
H-FER	0,00	7,9	92,1	0,00	0,00
AP M (0,80)	0,80	49,0	0,0	51,0	0,78
AP-FER M (0,80, 4:1)	0,77	40,0	19,9	40,0	0,72
AP-FER M (0,80, 2:1)	0,74	34,8	31,0	34,2	0,71
AP-FER M (0,80, 1:1)	0,69	28,8	44,3	26,8	0,67
AP M (1,00)	1,00	43,8	0,0	56,2	0,92
AP-FER M (1,00, 4:1)	0,95	36,3	19,6	44,1	0,87
AP-FER M (1,00, 2:1)	0,91	31,4	30,7	37,9	0,87
AP-FER M (1,00, 1:1)	0,84	26,2	43,9	29,8	0,82
AP M (1,33)	1,33	37,0	0,0	63,0	1,22
AP-FER M (1,33, 4:1)	1,26	31,6	19,7	48,7	1,11
AP-FER M (1,33, 2:1)	1,19	27,8	29,6	42,6	1,10
AP-FER M (1,33, 1:1)	1,08	23,4	43,1	33,4	1,03

Tabela 5.4 – Composição química nominal das amostras AP-FER I C.

Amostra	Razão P/Al nominal	%Al₂O₃	%SiO₂	%P₂O₅	Razão P/Al por FRX
H-FER	0,00	7,9	92,1	0,0	0,00
AP-FER I(0,20, 1:1)⁽¹⁾	0,19	-	-	-	-
AP-FER I(0,67, 1:1)⁽¹⁾	0,58	-	-	-	-
API (0,80)	0,80	46,8	0,0	53,2	0,82
AP-FER I (0,80, 1:1)	0,69	30,4	46,8	22,9	0,54
AP-FER I (0,80, 1:2)	0,61	22,9	61,8	15,2	0,48
AP-FER I (0,80, 1:4)	0,49	16,7	73,9	9,4	0,40
API (1,00)	1,00	46,1	0,0	53,9	0,84
AP-FER I (1,00, 1:1)	0,84	25,8	44,2	29,9	0,83
AP-FER I (1,00, 1:2)	0,73	19,7	60,6	19,7	0,72
AP-FER I (1,00, 1:4)	0,57	14,7	73,6	11,7	0,57
API (1,33)	1,33	36,4	0,0	63,6	1,26
AP-FER I (1,33, 1:1)	1,08	16,1	64,7	19,1	0,85
AP-FER I (1,33, 1:2)	0,90	12,5	75,8	11,5	0,66
AP-FER I (1,33, 1:4)	0,68	10,2	82,0	7,8	0,55

⁽¹⁾ Não foi possível fundir estas amostras e, portanto, não se conseguiu realizar a análise por FRX.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam, respectivamente, a área específica BET e o volume de microporos da zeólita para as amostras de FER tratadas com AIPO pelo método mistura física (AP-FER M (X, Y:Z) C e AP-FER M (X, Y:Z) St) tanto em relação ao teor de zeólita quanto em relação à razão P/Al por FRX. Já as Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as mesmas informações para o conjunto de amostras de FER impregnadas com gel de AIPO (AP-FER I (X, Y:Z) C e AP-FER I (X, Y:Z) St).

Em geral, o tratamento da FER com AIPO tanto para o método mistura física quanto para o método impregnação com gel de AIPO não reduziu de modo significativo nem a área e nem o volume de microporos da zeólita, a exceção das amostras tratadas pelo método mistura física com AIPO cuja razão P/Al é de 1,33 (AP-FER M (1,33, Y:Z) C).

O tratamento com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h)

não reduziu de modo importante a área específica das amostras tratadas contendo AIPO com razão P/Al de 0,8 incorporado por ambos os métodos, tal como observado para a H-FER St e P-FER St (Capítulo IV). Para as amostras preparadas pelo método da mistura física observa-se uma discreta perda de área para as amostras contendo AIPO com razão P/Al de 1 (AP-FER M (1,00, Y:Z) St), e uma significativa redução na área das amostras contendo AIPO com razão P/Al de 1,33 (AP-FER M (1,33, Y:Z) St). Por outro lado, no caso das amostras de FER impregnadas com gel de AIPO não foi observada redução na área BET para uma ampla faixa da razão P/Al do AIPO ($X = 0,67$ a 1,33) (AP-FER I (X, Y:Z) St). Apenas para a amostra tratada com AIPO de razão P/Al igual a 0,2 foi notada redução na área BET (AP-FER I (0,2, 1:1) St).

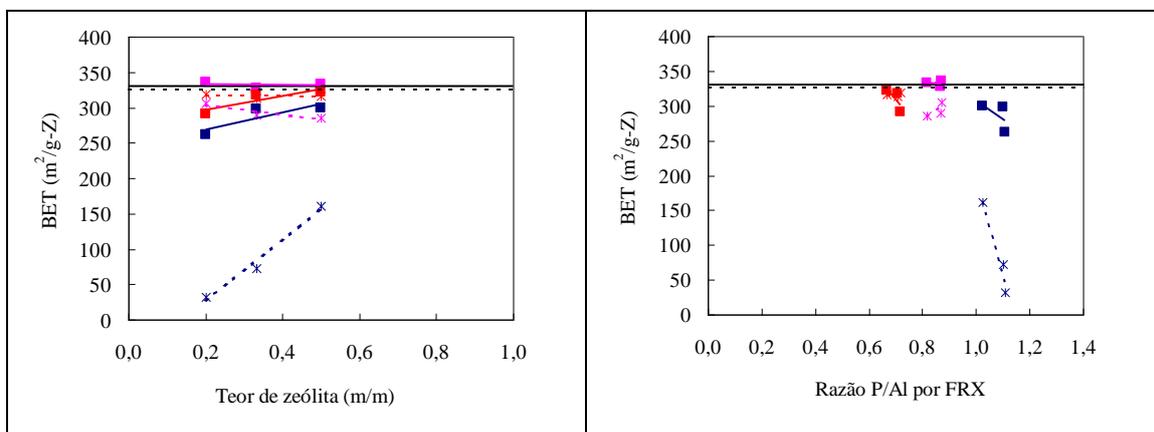


Fig. 5.1 – Método mistura física AP-FER. Área BET corrigida pelo teor de AIPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER M (0,80, Y:Z) C; * AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,00, Y:Z) C; * AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,33, Y:Z) C; * AP-FER M (1,33, Y:Z) St.

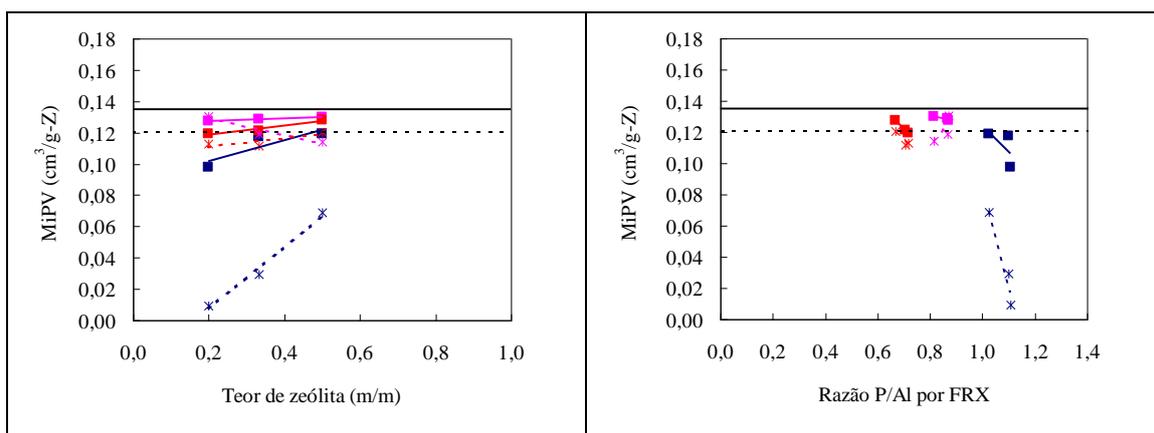


Fig. 5.2 – Método mistura física AP-FER. Volume de microporos corrigido pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER M (0,80, Y:Z) C; * AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,00, Y:Z) C; * AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,33, Y:Z) C; * AP-FER M (1,33, Y:Z) St.

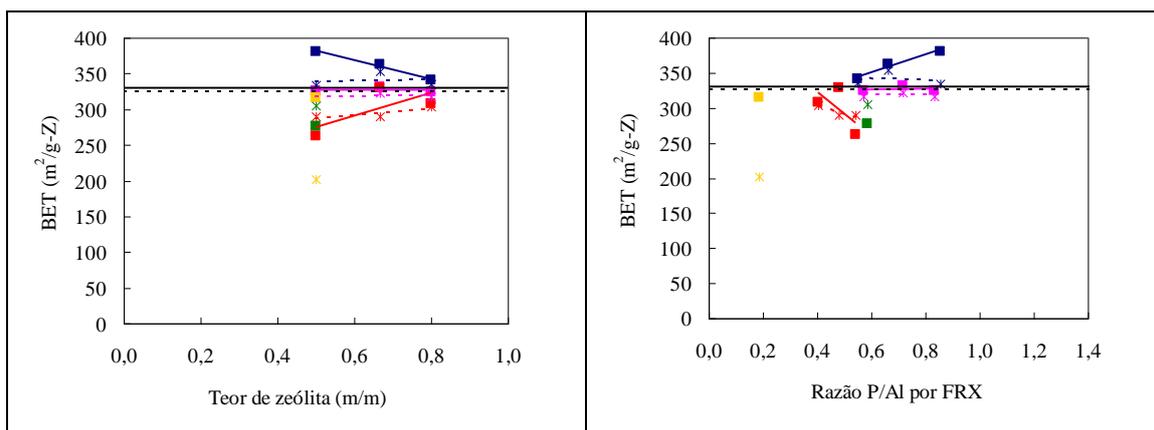


Fig. 5.3 – Método impregnação AP-FER. Área BET corrigida pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER I (0,20, Y:Z) C; * AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,67, Y:Z) C; * AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,80, Y:Z) C; * AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,00, Y:Z) C; * AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,33, Y:Z) C; * AP-FER I (1,33, Y:Z) St.

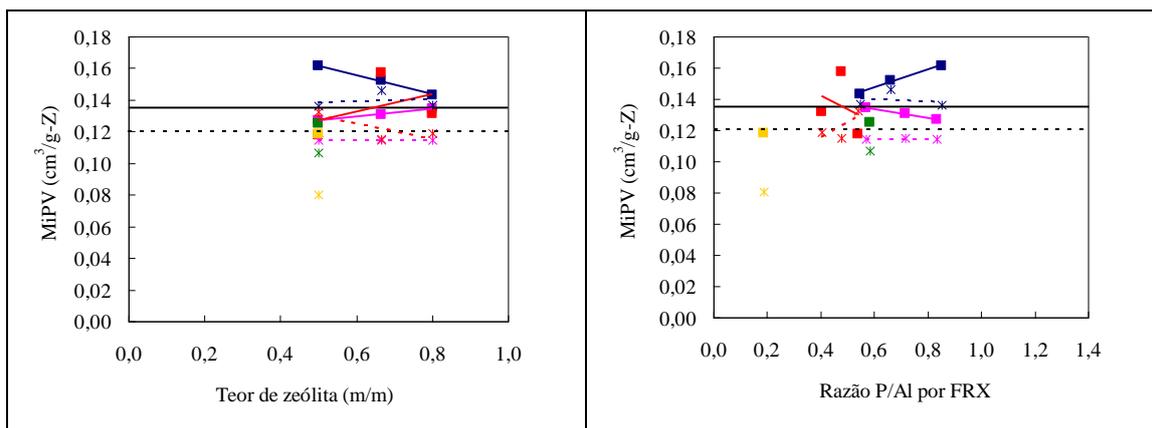


Fig. 5.4 – Método impregnação AP-FER. Volume de microporos corrigido pelo teor de AlPO versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER; --- H-FER St; ■ AP-FER I (0,20, Y:Z) C; * AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,67, Y:Z) C; * AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,80, Y:Z) C; * AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,00, Y:Z) C; * AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,33, Y:Z) C; * AP-FER I (1,33, Y:Z) St.

O tratamento com vapor causou uma redução no volume de microporos das amostras tratadas com AlPO (Figuras 5.2 e 5.4), tal qual como reportado para a FER St e a P-FER St (Capítulo IV), indicando alguma destruição da zeólita durante o tratamento com vapor. As amostras que apresentaram significativa redução no volume de microporos foram às mesmas que apresentaram uma significativa redução na área específica BET, isto é as amostras AP-FER M (1,33, Y:Z) St e AP-FER I (0,20, Y:Z) St.

5.3.2. Atividade da FER tratada com AlPO (AP-FER)

Tal qual como realizado para as amostras impregnadas com fósforo (P-FER) (Capítulo IV), a retenção da atividade das FER modificadas com AlPO frente à desativação hidrotérmica (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) foi investigada pelo acompanhamento das taxas de reação de craqueamento do n-hexano. As Figuras 5.5 e 5.6 mostram a taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C e 550 °C, respectivamente, em função do teor de zeólita e da razão P/Al por FRX para as amostras de FER misturadas fisicamente com AlPO e desativadas hidrotermicamente (AP-FER M (X, Y:Z) St), enquanto que as Figuras 5.7 e 5.8 se referem às amostras de FER contendo AlPO incorporado por impregnação (AP-FER I (X, Y:Z) St). Em geral, existe

uma boa concordância entre as tendências observadas para as taxas medidas pela reação de craqueamento do n-hexano a 500 °C e a 550 °C para todas as amostras analisadas. Sendo assim, o comportamento das mesmas em função do tipo de tratamento (mistura física ou impregnação com gel de AlPO), do tipo do AlPO (razão P/Al do AlPO), teor de zeólita e razão P/Al por FRX mostram resultados equivalentes para ambas as temperaturas de reação.

Para o método mistura física (AP-FER M (X, Y:Z) St), as amostras tratadas com AlPO cuja a razão P/Al variou entre 0,8 e 1 mostraram um aumento na taxa de craqueamento do n-hexano em relação a referência sem fósforo (H-FER St) (Figuras 5.5 e 5.6). Apenas as amostras as amostras tratadas com AlPO cuja a razão P/Al é de 1,33 apresentaram menores taxas de craqueamento do n-hexano. Estas amostras são as mesmas que mostraram baixos valores de área e volume de microporos (Figuras 5.1 e 5.2). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por CORMA *et al.* [14], no qual foi observado o aumento da retenção da atividade das zeólitas USY e BETA durante a sua desativação hidrotérmica para as zeólitas tratadas com AlPO cuja a razão P/Al fosse entre 0,8 a 1. Os autores [14] reportaram ainda a destruição da USY com a formação da fase tridimita quando esta foi tratada com AlPO com P/Al igual ou superior a 1,25.

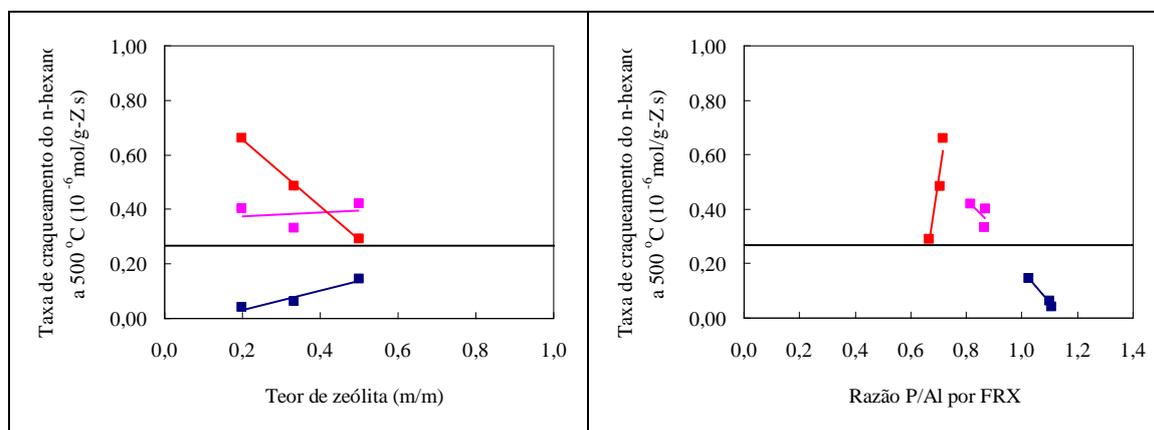


Fig. 5.5 – Método mistura física AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ■ AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER M (1,33, Y:Z) St.

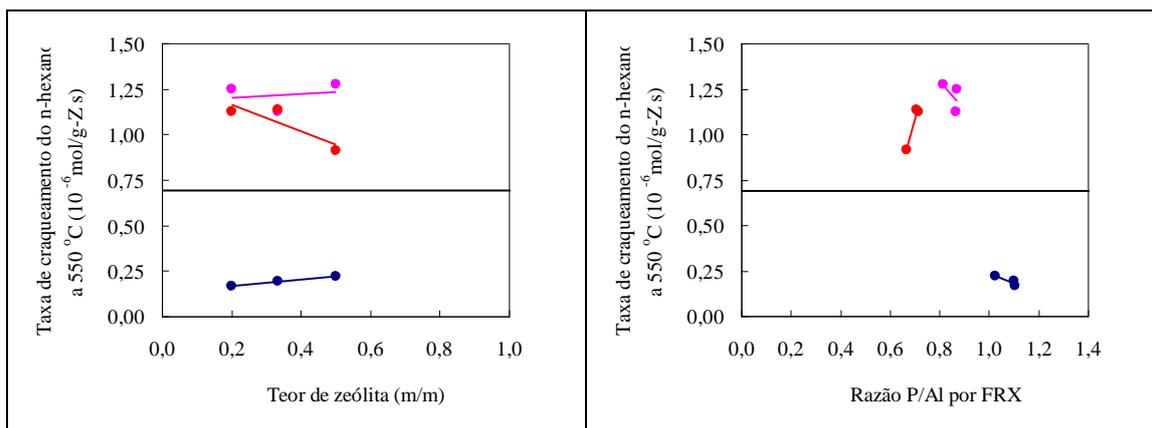


Fig. 5.6 – Método mistura física AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ● AP-FER M (0,80, Y:Z) St; ● AP-FER M (1,00, Y:Z) St; ● AP-FER M (1,33, Y:Z) St.

Para o método impregnação com gel de AIPO (AP-FER I (X, Y:Z) St), todas as amostras tratadas mostraram maior retenção na taxa de craqueamento do n-hexano do que a H-FER St, a exceção da amostra AP-FER I (1,33, 1:1) St (Figuras 5.7 e 5.8). Além disso, observou-se uma maior efetividade na retenção da atividade para as amostras tratadas com AIPO cuja a razão P/Al é de 0,8, tal qual como reportado em outros estudos [11,14] para as zeólitas ZSM-5 [11], USY e BETA [14].

Especificamente, o conjunto de amostras de FER impregnadas com gel de AIPO com razão P/Al do AIPO igual a 1,33 (AP-FER I (1,33, Y:Z) St) mostraram comportamentos distintos em função da proporção AIPO/FER. A amostra com maior quantidade de AIPO (AP-FER I (1,33, 1:1) St) mostrou significativa perda de atividade (Figuras 5.7 e 5.8), tal qual como reportado por CORMA *et al.* [14] para zeólita USY e mesma proporção AIPO/zeólita. Entretanto, para as amostras com menor concentração de AIPO verificou-se um aumento da retenção da atividade. Sugere-se assim, a existência de ácido fosfórico residual na solução contendo o gel de AIPO usada para a incorporação do AIPO à zeólita. O ácido fosfórico livre poderia, então, realizar uma troca iônica com a zeólita que apresentaria comportamento similar ao observado na série impregnada com NH₄H₂PO₄ (Capítulo IV), ou seja: 1. neutralização de parte dos sítios ácidos; 2. aumento da retenção dos sítios ativos frente a desativação hidrotérmica; e, 3. retenção das espécies de fósforo dentro dos poros da P-FER dificultando o acesso aos sítios ácidos. Estes efeitos poderiam atuar isoladamente ou em conjunto, determinando a efetividade na retenção dos sítios ativos das amostras da série AP-FER I (1,33, Y:Z) St. Desta forma, as amostras AP-FER I (1,33, 1:2) St e AP-FER I (1,33, 1:4)

St podem ter sido estabilizadas tanto por espécies de fósforo provenientes do H_3PO_4 residual no gel como quanto pelo AlPO, tal como proposto por CAO *et al.* [17] para a zeólita ZSM-5.

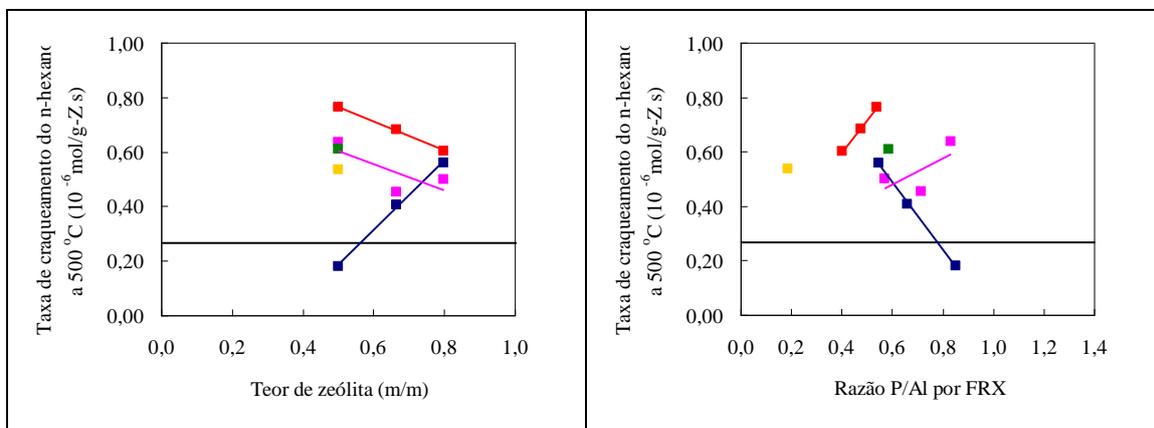


Fig. 5.7 – Método impregnação AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ■ AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ■ AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ■ AP-FER I (1,33, Y:Z) St.

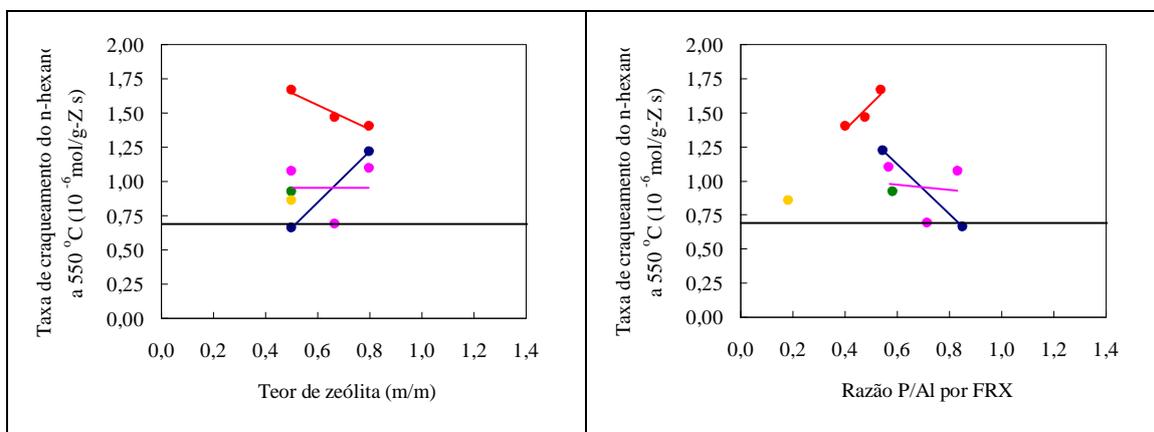


Fig. 5.8 – Método impregnação AP-FER. Taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C versus teor de zeólita ou razão P/Al por FRX: — H-FER St; ● AP-FER I (0,20, Y:Z) St; ● AP-FER I (0,67, Y:Z) St; ● AP-FER I (0,80, Y:Z) St; ● AP-FER I (1,00, Y:Z) St; ● AP-FER I (1,33, Y:Z) St.

A Figura 5.9 apresenta uma comparação entre os métodos de estabilização. Para tal foi utilizado o conceito de efetividade, que consiste na razão entre a taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C das amostras tratadas (P-FER St, AP-FER M (X, 1:1) St e AP-FER I (X, 1:1) St) pela taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C da H-

FER St. Observa-se que o método de impregnação com gel de AlPO (AP-FER I (X, 1:1) St) atingiu um máximo valor de efetividade de 2,4, superior ao observado para as amostras tratadas pelos métodos impregnação com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (P-FER St) e mistura física AlPO/FER (AP-FER M (X, 1:1) St), respectivamente 1,9 e 1,8. Além disso, a efetividade da estabilização da FER pelo método de impregnação com gel de AlPO se aproximou do observado para a P-ZSM-5 St, em torno de 2,4 [18].

Outro conceito é a razão P/Al ótima, que consiste na razão P/Al observada para as maiores taxas de craqueamento do n-hexano atingidas para as amostras de FER tratada pelos diferentes métodos de estabilização com espécies de fósforo. A razão P/Al ótima observada para as amostras AP-FER I (X, Y:Z) St foi em torno de 0,6 a 0,9 (Figura 5.9), enquanto que para a P-FER St é em torno da razão P/Al de 0,25 (Figura 5.9), isto é, inferior ao observado para o tratamento com o AlPO. Além disso, a faixa ótima observada para as amostras de AP-FER I (X, Y:Z) St se aproxima da faixa ótima observada para a P-ZSM-5 St, em torno de 0,5 a 1. Uma possível explicação para a diferença entre a razão P/Al ótima para as séries P-FER e AP-FER estaria relacionada com a baixa interação da FER com os compostos de fósforo e, portanto, sem a formação significativa de AlPO, enquanto que a P-ZSM-5 St possui uma grande quantidade de AlPO [18-20]. Sendo assim, o uso direto de AlPO na estabilização da FER mostrou-se mais eficiente e se aproximou do ótimo observado para a P-ZSM-5 St.

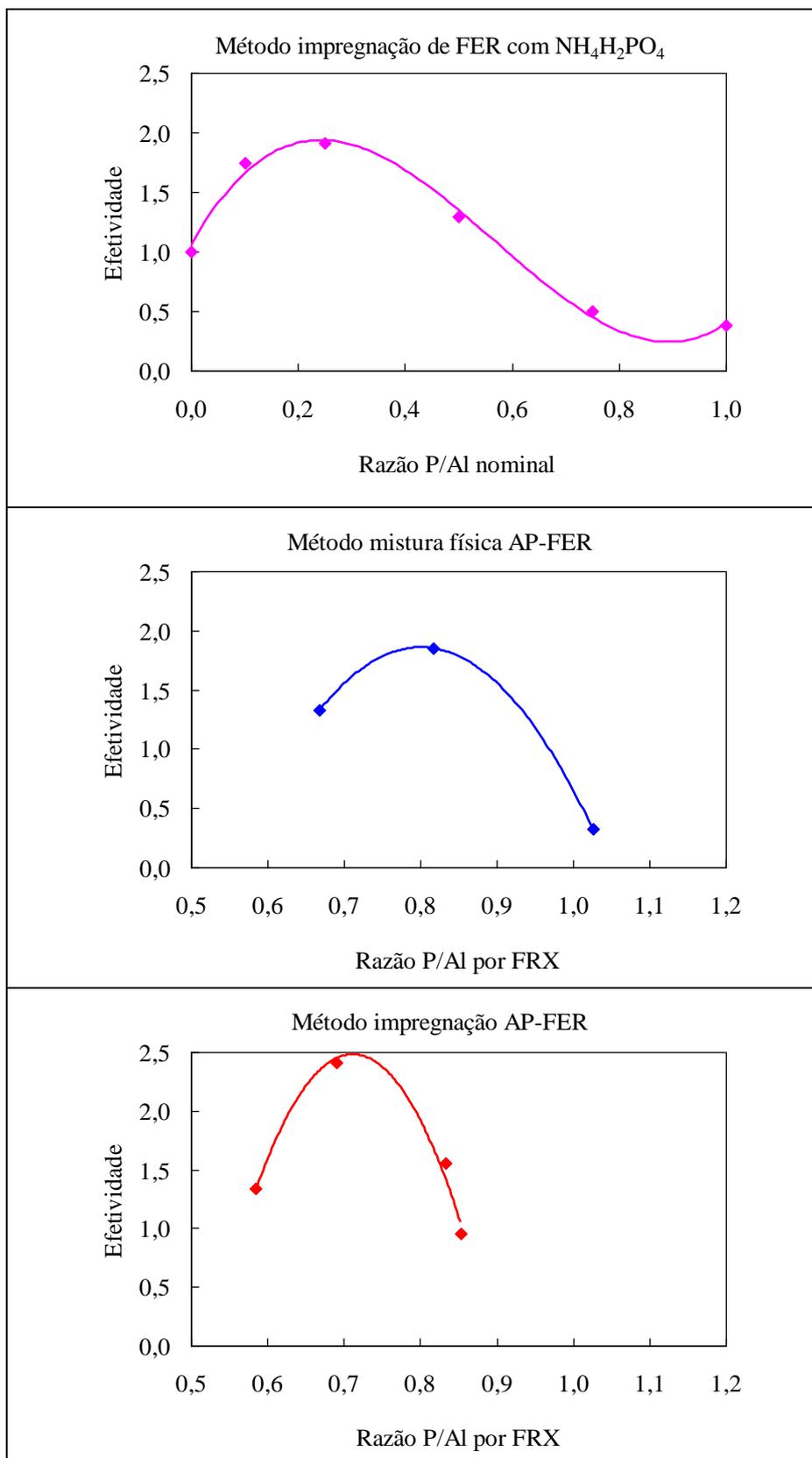


Fig. 5.9 – Comparação entre os métodos: impregnação de FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (◆ P-FER); mistura física AP-FER (◆ AP-FER M (X, 1:1)); e impregnação AP-FER (◆ AP-FER I (X, 1:1)).

5.3.3. RMN-MAS do ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P da FER tratada com AIPO (AP-FER)

A caracterização dos dois conjuntos de amostras de AP-FER por RMN-MAS do ^{27}Al , ^{29}Si e ^{31}P foi realizada com o objetivo de explicar como a razão P/Al do AIPO interfere na estabilização da FER. Além disso, procurou-se explicar, também, a baixa retenção de área específica, volume de microporos e atividade (taxa de craqueamento do n-hexano) das amostras de FER tratadas pelo método mistura física com o AIPO com razão P/Al igual a 1,33 (AP-FER M (1,33, Y:Z) St), principalmente pelo fato que tais efeitos não foram observado nesta magnitude para as amostras de FER tratadas pelo método impregnação com gel de AIPO (AP-FER I (1,33, Y:Z) St).

5.3.3.1. Influência da razão P/Al do AIPO na estabilização da FER pelo método impregnação com gel de AIPO

Os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al dos AIPOs preparados (AP (X) C), bem como dos mesmos tratados com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) (AP (X) St) são mostrados na Figura 5.10. A Tabela 5.5 apresenta a quantificação das espécies de alumínio referentes aos picos decompostos dos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al . Estas espécies foram genericamente indicadas como Al_{tet} , Al_{inter} e Al_{oct} . Os alumínios tetraédricos (Al_{tet}) (picos 30 a 60 ppm) podem ser atribuídos a alumínios tetraédricos ligados a fósforo (AIPO), onde o alumínio se encontra em coordenação IV ($\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$) [3,18,19]. Sendo que, o AIPO formado pode ser cristalino ou não. Os alumínios intermediários (Al_{inter}) (picos entre 10 e 30 ppm) podem ser atribuídos tanto a espécies de alumínio distorcidos ($\text{Al}_{\text{tet-dis}}$) como a espécies de alumínio penta-coordenados (Al_{pent}), que podem ou não estar ligado ao fósforo. E os alumínios octaédricos (Al_{oct}) (picos entre -50 e 10 ppm) podem ser atribuídos tanto a alumínios octaédricos fora da rede ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) (picos entre 0 e 10 ppm) como a alumínios octaédricos ligados a fósforo ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$) (picos entre -5 e -50 ppm) [18-19].

Os espectros das amostras cuja razão P/Al é igual a 1,33 (AP (1,33) C e AP (1,33) St) indicam apenas a presença de alumínio com coordenação tetraédrica com ambiente bem ordenado, ou seja $\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$ cristalino (um único sinal fino em torno de 39 ppm). Os espectros de RMN-MAS do ^{31}P (Figura 5.11) confirmam a presença de $\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$ cristalino (pico fino em torno de -27 ppm) em grande proporção e a presença de

polifosfatos na amostra AP-FER (1,33) St, que podem ou não estar ligados ao alumínio (picos com deslocamento químico superior a -38 ppm).

Entretanto, os AIPOs sintetizados com razão P/Al igual ou inferior a 1 apresentam picos largos tanto nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 5.10) como nos de RMN-MAS do ^{31}P (Figura 5.11), indicando perda de ordenação e sugerindo que estes AIPO podem ser amorfos e apresentam espécies de alumínio em diferentes coordenações. Esta tendência foi reportada por CORMA *et al.* [14] para a síntese deste tipo de AIPO.

O aumento do teor de alumínio no AIPO (redução da razão P/Al) resultou em um aumento da contribuição das espécies intermediárias (Al_{inter}) (10 – 30 ppm) e alumínios octaédricos fora da rede ($\text{Al}_{\text{oct-EF}}$) (0 – 10 ppm) com redução do alumínios octaédricos ligados a fósforo ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$). Este perfil indica uma diminuição da contribuição das espécies AIPO no espectro com o aumento da contribuição de espécies de alumínios não ligados a fósforo a medida que a concentração de alumínio aumenta.

O tratamento com vapor deslocou os picos do espectro de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 5.10) das amostras de AIPO para deslocamentos químicos mais altos, aumentando a contribuição das espécies de Al_{tet} (Tabela 5.5). Entretanto, os picos tanto no RMN-MAS do ^{27}Al como no RMN-MAS do ^{31}P são tão largos quanto seus correspondentes para as amostras não tratadas com vapor, e, portanto, não sugerem a formação significativa de $\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$ cristalino.

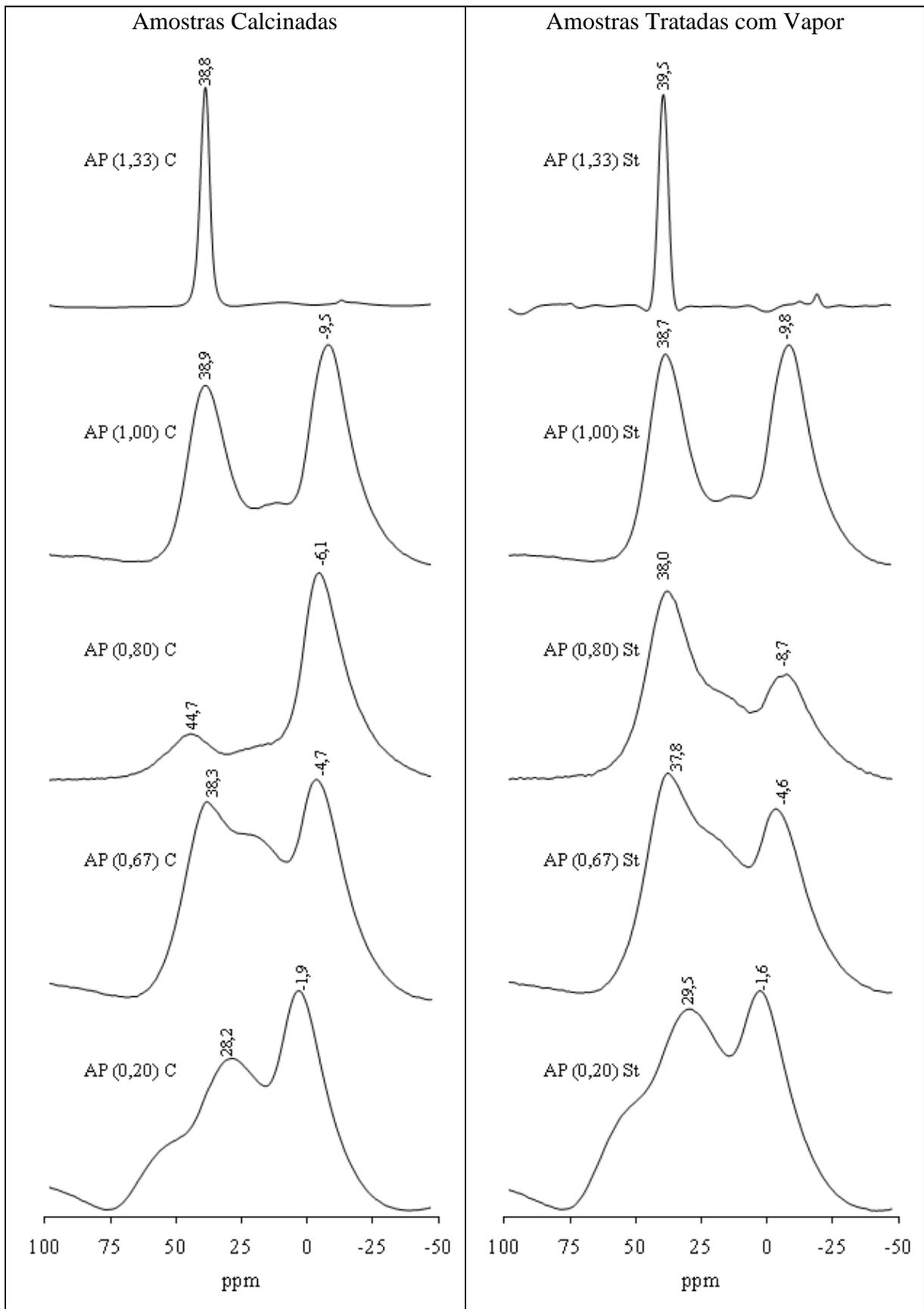


Fig. 5.10 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras: AP (X) C e AP (X) St.

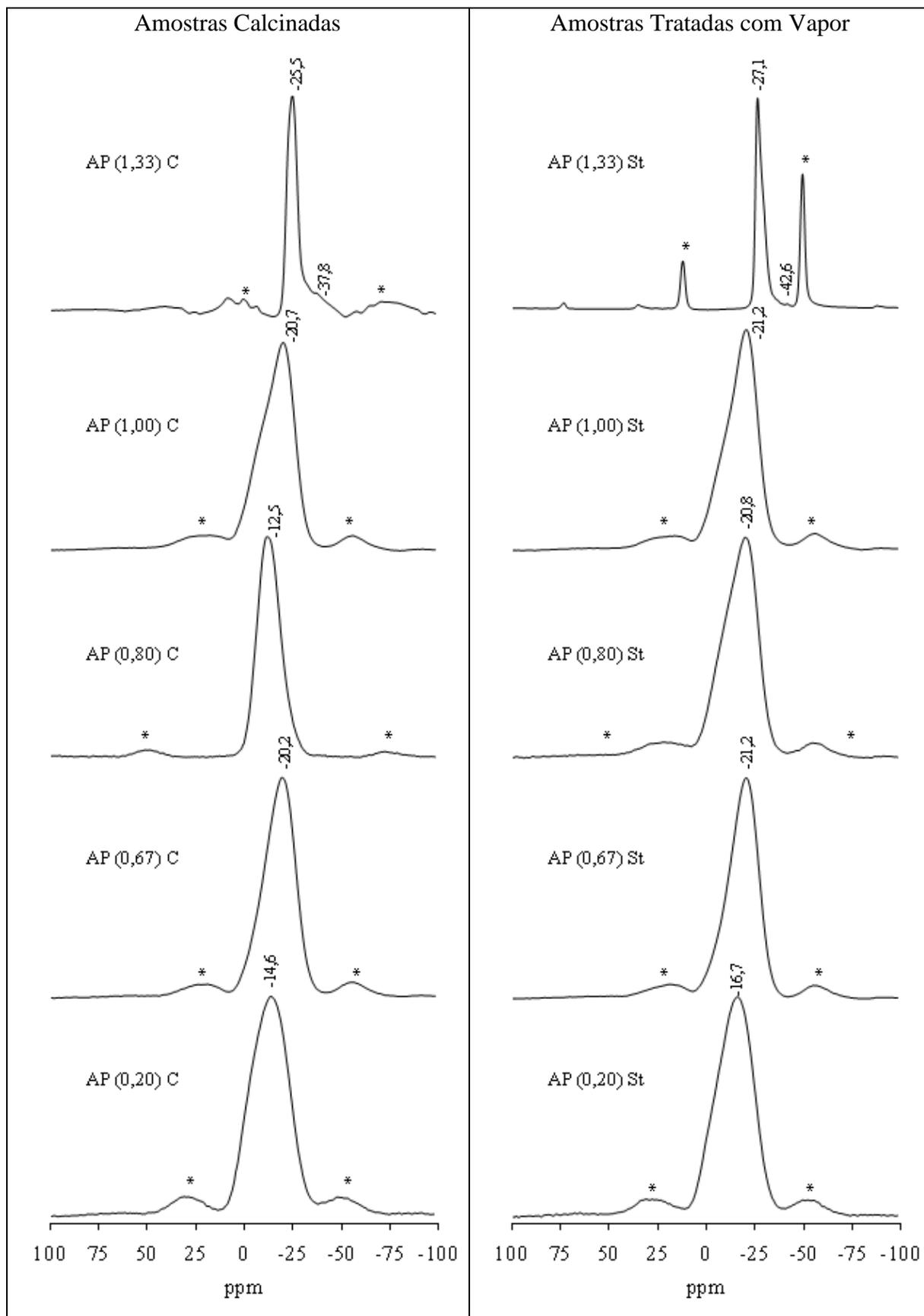


Fig. 5.11 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras: AP (X) C e AP (X) St².

² No espectro de RMN-MAS do P a indicação (*) refere-se à banda lateral de rotação.

Tabela 5.5 – Espécies de alumínio presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al dos AIPOs preparados antes e após o tratamento com vapor.

Amostra	RMN-MAS do ^{27}Al		
	Al_{tet}	Al_{inter}	Al_{oct}
	(~30 – 60 ppm)	(~10 – 30 ppm)	(~-50 – 10 ppm)
AP (1,33) C	100	-	-
AP (1,33) St	93	-	7
AP (1,00) C	37,0	1,2	61,8
AP (1,00) St	44,7	9,6	45,7
AP (0,80) C	34,1	21,5	44,4
AP (0,80) St	60,9	15,6	23,6
AP (0,67) C	39,8	31,4	28,7
AP (0,67) St	63,7	12,3	24,0
AP (0,20) C	14,5	39,2	46,3
AP (0,20) St	15,7	37,2	47,0

Os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al , RMN-MAS do ^{31}P e RMN-MAS do ^{29}Si da FER tratada com os diferentes tipos de AIPOs por impregnação (AP-FER (X, 1:1) C), bem como destas amostras tratadas com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) (AP-FER I (X, 1:1) St) são apresentados nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14, respectivamente. A Tabela. 5.6 apresenta a quantificação das espécies de Al referentes aos picos decompostos dos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e o SAR_{rede} calculado a partir dos picos decompostos dos espectros de RMN-MAS do ^{29}Si . Para efeito de comparação, a Tabela 5.6 repete a quantificação das espécies de alumínio para os AIPOs puros, visto que a contribuição das espécies de alumínio nas amostras AP-FER I (X, 1:1) C provém principalmente dos AIPOs.

Tanto para as amostras calcinadas (AP-FER I (X, 1:1) C) como para as amostras tratadas com vapor (AP-FER I (X, 1:1) St) não se pode distinguir as espécies de alumínios tetraédricos da rede cristalina da zeólita ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$) dos outros tipos de alumínios tetraédricos ligados ou não ao fósforo (Al_{tet}) (Tabela 5.6). Para se conseguir esta distinção seria necessário realizar as análises em um campo magnético maior (18,8 T) e, conseqüentemente, maior frequência (208,6 MHz para o átomo de alumínio) e com maior velocidade de rotação no MAS visando retirar as influências do efeito de

interação quadrupolar de segunda ordem e anisotropia do deslocamento químico, respectivamente.

Em geral, os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al das amostras de FER tratadas com AIPO (AP-FER I (X, 1:1) C) apresentaram um aumento da contribuição dos alumínio tetraédricos (Al_{tet}) com redução dos alumínio octaédricos (Al_{oct}) em relação aos seus respectivos AIPO puros (Figura 5.12 e Tabela 5.6).

O tratamento com vapor não mostrou uma tendência clara para as amostras AP-FER I (X, 1:1) St no espectro de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 5.12 e Tabela 5.6). Em alguns casos observou-se um aumento da contribuição das espécies de Al_{tet} , e este comportamento não era esperado. Entretanto, é necessário ressaltar que os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al não permitiram distinguir e quantificar as espécies de alumínio tetraédricos da rede cristalina da zeólita ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$). Além disso, este aumento pode estar correlacionado com o efeito observado com o AIPO puro, no qual houve o aumento de Al_{tet} após o tratamento com vapor, o que torna difícil de se concluir com base na intensidade das espécies de Al_{tet} que não foram bem discriminadas.

Os espectros de RMN-MAS do ^{31}P dos AIPO puros (Figura 5.11) são similares aos das amostras de FER tratadas com AIPO (AP-FER I (X, 1:1)) (Figura 5.13). Podem ser observados picos em torno de -2 a -12 ppm, atribuídos a espécies ortofosfato ligadas ou não ao alumínio; picos em torno de -15 a -19 ppm, atribuídos a grupos terminais ligados ao alumínio (AIPO); e picos em torno de -22 a -30 ppm, atribuídos a espécies de meio de cadeia ligadas ou não ao alumínio, portanto estas espécies podem ser AIPO. Desta forma, não se foram identificadas diferenças entre os tipos de espécies de fósforo presentes nos AIPO puros (AP (X)) e nas suas respectivas misturas com FER (AP-FER I (X, 1:1)). Da mesma maneira, o tratamento com vapor também não modificou o tipo de espécies de fósforo observadas nos espectros das amostras calcinadas. Nenhum dos espectros de RMN-MAS do ^{31}P sugere a formação significativa de $\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$ cristalino.

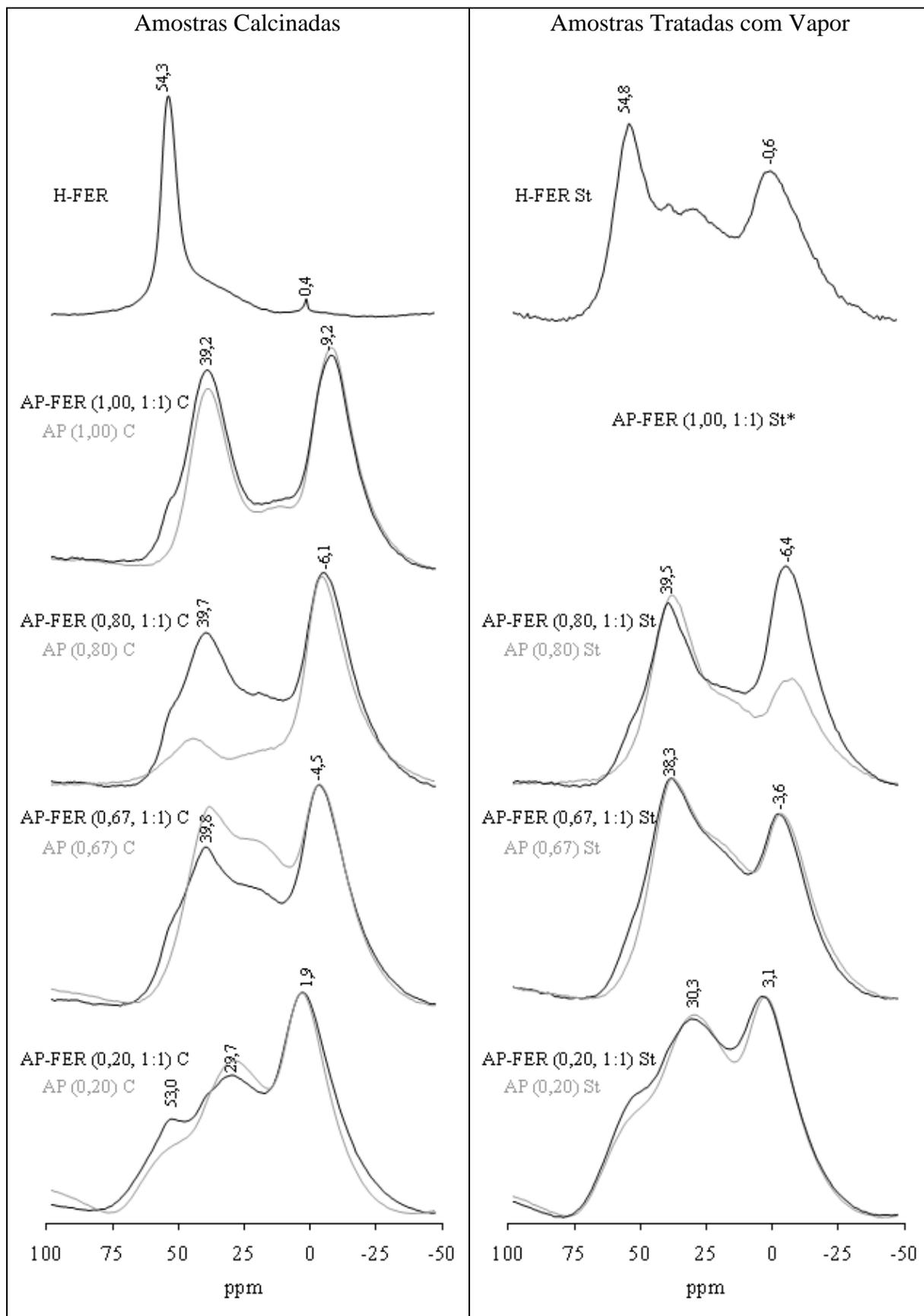


Fig. 5.12 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras: AP-FER I (X, 1:1) C e AP-FER I (X, 1:1) St.

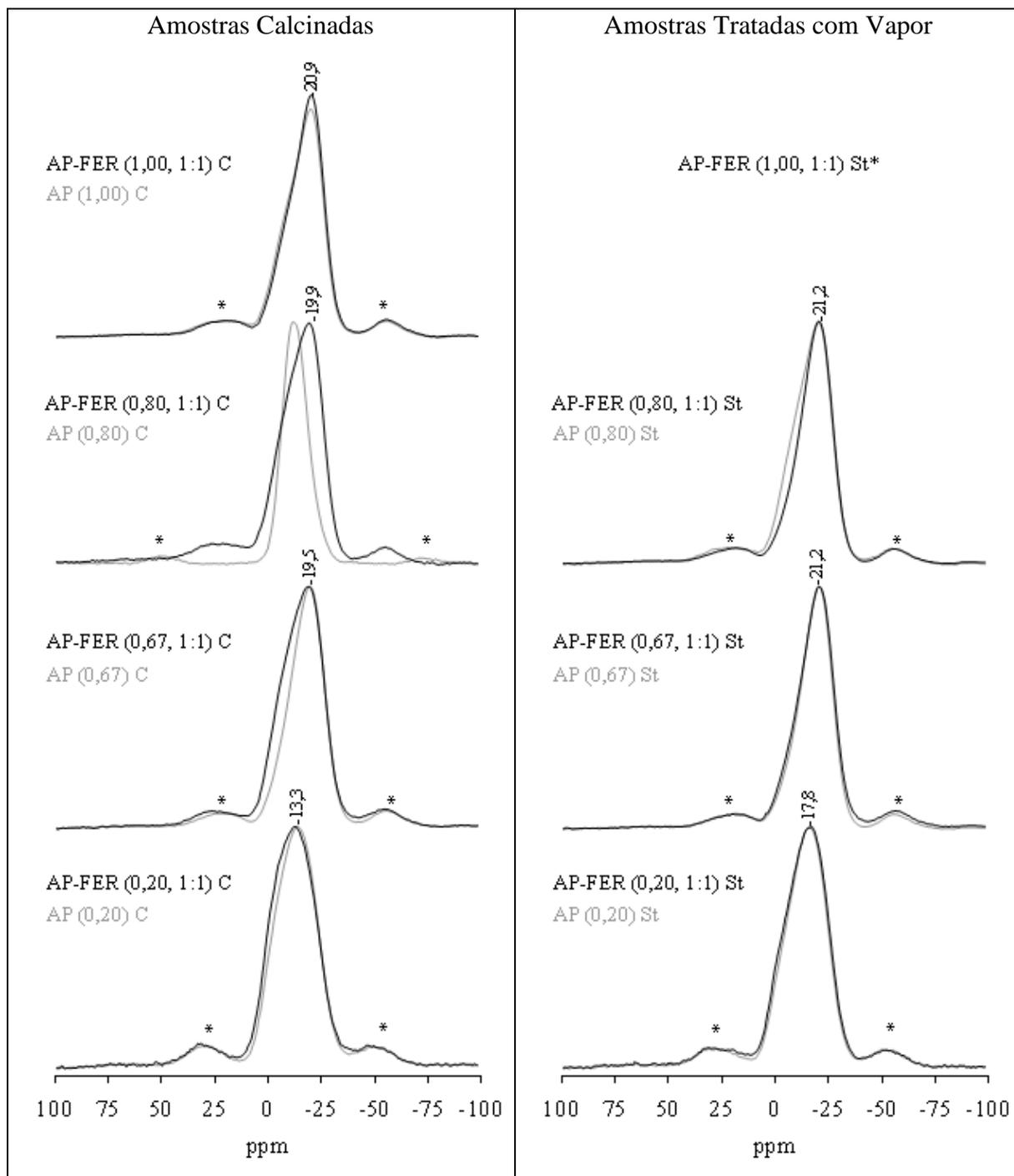


Fig. 5.13 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras: AP-FER I (X, 1:1) C e AP-FER I (X, 1:1) St³.

³ No espectro de RMN-MAS do P a indicação (*) refere-se à banda lateral de rotação.

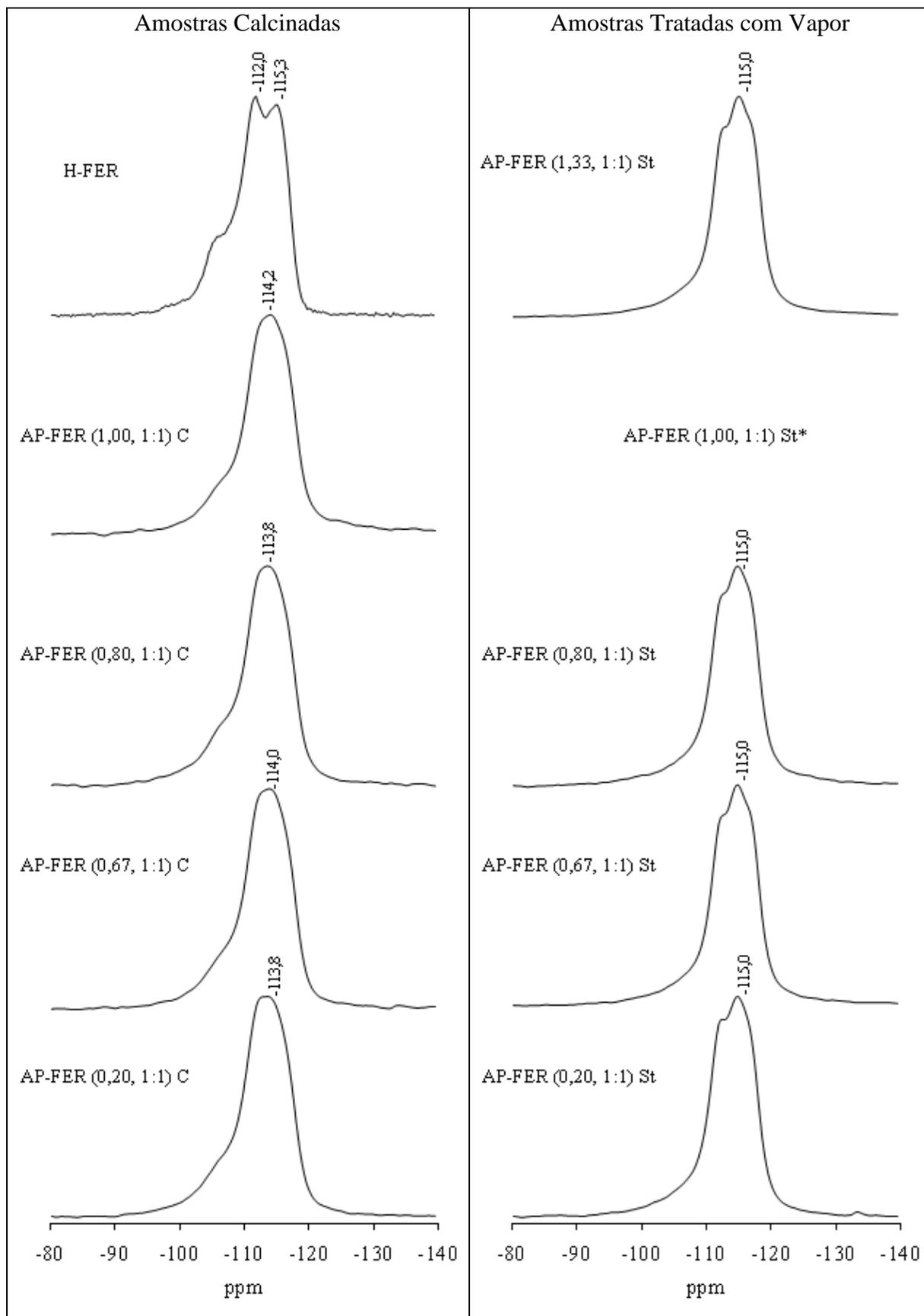


Fig. 5.14 – Espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras: AP-FER I (X, 1:1) C e AP-FER I (X, 1:1) St.

O SAR_{rede} de todas as amostras de FER tratada com diferentes tipos de AlPO são da mesma ordem de grandeza (Tabela 5.6), entretanto estes valores são maiores do que o observado para a H-FER (27,2) e a P-FER C (27 a 35) como mostrado no Capítulo IV (Tabela 4.2). Portanto, este resultado indica que o preparo da AP-FER pode causar algum grau de desaluminização da zeólita. Esta observação pode estar correlacionada com as condições de calcinação deste método de preparo (650 °C por 5 h), enquanto que a calcinação aplicada no método de impregnação de FER com $NH_4H_2PO_4$ (P-FER) foi de 500 °C por uma hora (Capítulo IV). Para as amostras AP-FER I (0,67, 1:1) St e AP-FER I (0,20, 1:1) St o SAR_{rede} foi maior do que da amostras não tratadas, indicando o efeito clássico de desaluminização da rede cristalina. Já a amostra AP-FER I (0,80, 1:1) St foi a que apresentou um SAR_{rede} inferior ao observado na amostra não tratada (H-FER St), sugerindo uma inibição da desaluminização pela presença do AlPO.

A atividade das amostras tratadas com vapor estimada tanto pela taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C quanto pela taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C foi correlacionada com o SAR_{rede} estimado pelo RMN-MAS do ^{29}Si (Figura 5.15). Observou-se uma boa correlação ($R^2 = 0,92$) entre as taxas de craqueamento do n-hexano a 500 °C e o SAR_{rede} das amostras AP-FER I (X, 1:1) St, e uma correlação menor ($R^2 = 0,76$) para as taxas de craqueamento do n-hexano a 550 °C. A piora na correlação para o teste do n-hexano a 550 °C pode ser atribuída a uma maior formação de coque, uma vez que a taxa de craqueamento do n-hexano é estimada pela média dos valores obtidos a 1020 e 1920 segundos.

Tabela 5.6 – Espécies de alumínio presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e valores de SAR_{rede} calculados a partir dos espectros de ^{29}Si para as amostras H-FER, AP (X), AP-FER I (X, 1:1).

Amostras	RMN-MAS do ^{27}Al			RMN-MAS
	Al_{tet}	Al_{inter}	Al_{oct}	do ^{29}Si
	(~30 – 60 ppm)	(~10 – 30 ppm)	(~10 – -50 ppm)	SAR_{rede}
H-FER	85,4	14,6	0,0	27,2
H-FER St	34,1	29,7	36,2	66,0
Amostras Calcinadas				
API (1,00) C	37,0	1,2	61,8	-
AP-FER I (1,00, 1:1) C	51,1	20,2	28,7	45,6
API (0,80) C	34,1	21,5	44,4	
AP-FER I (0,80, 1:1) C	46,3	4,8	48,9	55,8
API (0,67) C	39,8	31,4	28,7	
AP-FER I (0,67, 1:1) C	16,0	16,8	67,2	47,2
API (0,20) C	14,5	39,2	46,3	-
AP-FER I (0,20, 1:1) C	18,3	24,5	57,2	49,0
Amostras Tratadas com Vapor				
AP-FER I (1,00, 1:1) St	-	-	-	-
AP-FER I (0,80, 1:1) St	37,7	4,8	57,5	50,2
AP-FER I (0,67, 1:1) St	49,8	8,6	41,6	72,3
AP-FER I (0,20 ,1:1) St	16,6	44,4	38,9	99,3

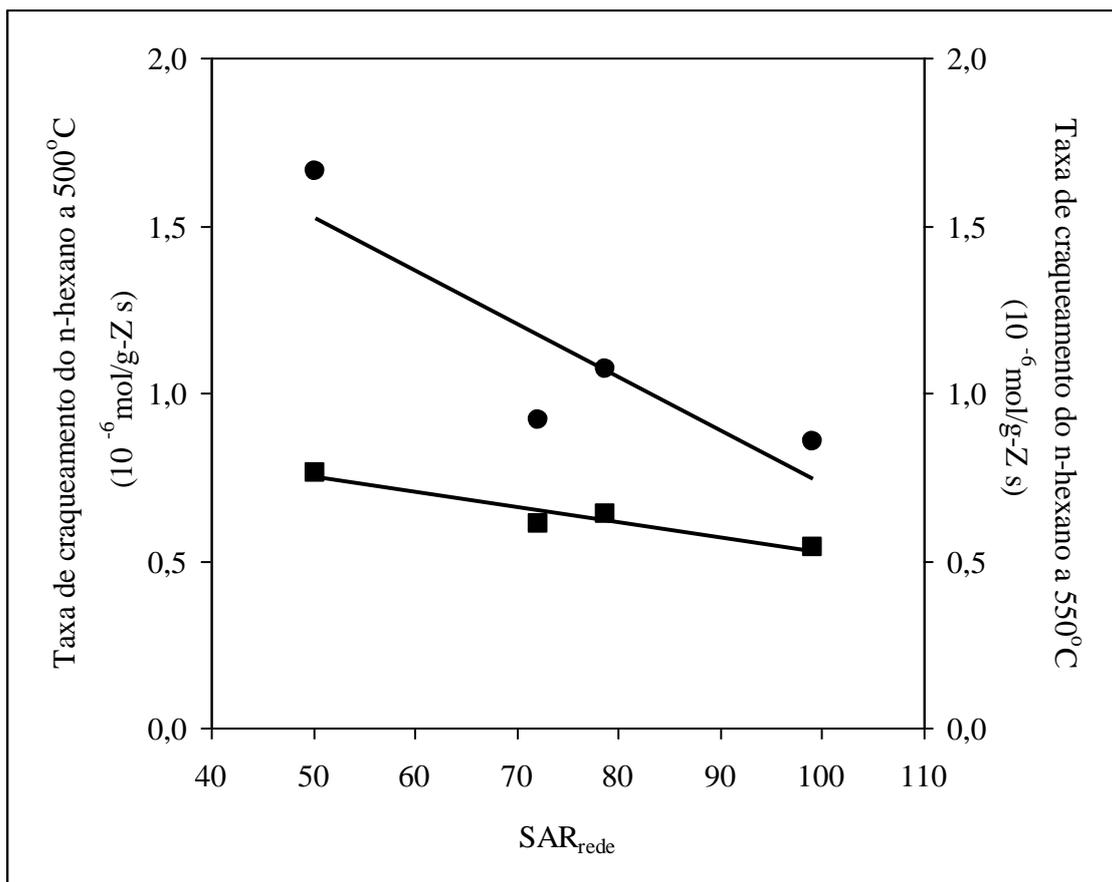


Fig. 5.15 – Correlação entre o SAR_{rede} (RMN-MAS do ²⁹Si) e a atividade da AP-FER I (X, 1:1) St, onde $X \leq 1$. ■ Taxa de craqueamento do n-hexano a 500 °C (taxa = $-0,0045 \times \text{SAR}_{\text{rede}} + 0,9721$; $R^2 = 0,92$); ● Taxa de craqueamento do n-hexano a 550 °C (taxa = $-0,0159 \times \text{SAR}_{\text{rede}} + 2,3224$; $R^2 = 0,76$).

5.3.3.2. Comparação entre os métodos de estabilização AP-FER para o AIPO de razão P/Al de 1,33

Os espectros de RMN-MAS do ²⁷Al, ³¹P e ²⁹Si das amostras AP M (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1), AP I (1,33) e AP-FER I (1,33, 1:1) calcinadas e tratadas com vapor (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) podem ser visualizados nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18, respectivamente. Os valores quantitativos dos picos do RMN-MAS do ²⁷Al são apresentados na Tabela 5.7, bem como a razão sílica/alumina de rede (SAR_{rede}) estimada a partir da simulação dos espectros de RMN-MAS do ²⁹Si. A Tabela A.3 do Anexo I apresenta os valores quantitativos dos picos do RMN-MAS do ³¹P.

Tabela 5.7 – Espécies de alumínio presentes nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e valores de SAR de rede calculados a partir dos espectros de ^{29}Si para as amostras H-FER, AP M (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1), AP I (1,33) e AP-FER I (1,33, 1:1).

Amostras	RMN-MAS do ^{27}Al					RMN-MAS do ^{29}Si
	Al_{tet}		Al_{inter}	Al_{oct}		
	$\text{Al}_{\text{tet-F}}$ (~56 ppm)	$\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$ (~37 ppm)	Al_{inter} (20-50 ppm)	$\text{Al}_{\text{oct-EF}}$ (~0 ppm)	$\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$ (~-20 ppm)	SAR
H-FER	61,6		31,8	6,7	-	27,2
H-FER St	34,1	-	29,7	36,2	-	66,0
AP (1,33) C	-	100,0	-	-	-	-
AP (1,33) St	-	95,6	-	-	4,4	-
AP-FER M (1,33, 1:1) C	5,3	92,0	-	-	2,7	41,2
AP-FER M (1,33, 1:1) St	-	100,0	-	-	-	57,6
AP (1,33)* C ⁽¹⁾	-	100,0	-	-	-	-
AP (1,33)* St ⁽¹⁾	-	93,0	-	-	7,0	-
AP-FER I (1,33, 1:1) C	1,7	83,5	-	-	14,8	45,8
AP-FER I (1,33, 1:1) St	1,7	80,3	-	-	18,0	57,0

⁽¹⁾ Novo lote da amostra AP (1,33) usado no preparo do conjunto de amostras de FER tratada pelo método de impregnação com gel (AP (1,33)*).

Foram preparados dois lotes de AlPOs puros, sendo um deles utilizado para incorporação à FER pelo método da mistura física (AP (1,33)) e o outro para incorporação pelo método de impregnação com gel de AlPO (AP (1,33)*), conforme descrito no item 5.2. Portanto, os espectros de RMN-MAS do ^{27}Al e do ^{31}P são muito semelhantes para estas amostras, bem como para as suas respectivas formas tratadas com vapor. Assim, as Figuras 5.16 (RMN-MAS do ^{27}Al) e Figura 5.17 (RMN-MAS do ^{31}P) mostram apenas os espectros referentes à amostra AP (1,33). Ambos os espectros indicaram a formação de AlPO cristalino, conforme já comentado no item 5.3.3.1. Além disso, o tratamento com vapor propiciou que parte do $\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$ cristalino se transformasse em $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$ conforme evidenciado no espectro de RMN-MAS do ^{27}Al

(pico com deslocamento químico em torno de -25 ppm) e no espectro de RMN-MAS do ^{31}P (picos com deslocamento químico a -14 ppm e -46 ppm).

As amostras de FER tratadas com AIPO tanto pelo método mistura física (AP-FER M (1,33, 1:1)) como pelo método impregnação com gel de AIPO (AP-FER I (1,33, 1:1)) apresentaram sinal a ~54 ppm nos espectros de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 5.16), característico de alumínio tetraédrico da rede da zeólita ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$). Sendo que este pico é mais pronunciado para a amostra de FER tratada pelo método mistura física (AP-FER M (1,33 1:1)). Ambas as amostras apresentaram a fase correspondente a AIPO cristalino ($\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$) conforme indicou o RMN-MAS do ^{27}Al (sinal fino e intenso à ~40 ppm) e o RMN-MAS do ^{31}P (sinal fino e intenso à ~-25 ppm) (Figura 5.17). Diferentemente dos AIPO puros, os espectros das amostras de FER tratadas com AIPO também sugerem a presença de AIPO não cristalino ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$). Entretanto, estas espécies são distintas de acordo com o método de preparo como mostram os espectros de RMN-MAS do ^{31}P (Figura 5.17). Para a amostra AP-FER M (1,33, 1:1) observa-se a presença de alumínios octaédricos ligados a polifosfatos altamente condensados (pico a ~-38 ppm), enquanto que para a amostra AP-FER I (1,33, 1:1) sugere-se a presença de grupos terminais de polifosfatos de cadeia curta ligados a alumínio (pico a ~-11 ppm).

É necessário ressaltar que as diferenças relativas entre os picos característicos da FER e do AIPO se devem à baixa concentração de alumínios na FER (4,2 %m/m). Entretanto, a não observação de alguns sinais de alumínio não pode ser descartada, em vista do tratamento dado às amostras. Sendo assim, é possível que o espectro de RMN-MAS do ^{27}Al não esteja mostrando todos os sinais quantitativamente ou que o efeito quadrupolar neste campo magnético torne alguns dos alumínios presentes “invisíveis”.

Independentemente do método no qual o AIPO foi introduzido na FER, o SAR_{rede} calculado é da mesma ordem de grandeza (Tabela 5.7). Entretanto, estes valores são maiores do que os observados para a H-FER (27,2) e a P-FER (27 a 35), indicando que o preparo da AP-FER pode causar algum grau de desaluminização da zeólita, independentemente do método aplicado. Conforme abordado no item 5.3.3.1, isto pode estar correlacionado com as condições de calcinação.

O tratamento com vapor das amostras AP-FER M (1,33 1:1) St e AP-FER I (1,33 1:1) St mostrou comportamento distinto entre os dois métodos de estabilização frente à desativação hidrotérmica. A amostra tratada através do método mistura física (AP-FER M (1,33 1:1) St) apresentou unicamente a formação de AIPO cristalino com sinal a ~40 ppm no espectro de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 5.16) e -25 ppm no espectro

de RMN-MAS do ^{31}P (Figura 5.17). Por outro lado, a amostra tratada através do método impregnação com gel de AIPO (AP-FER I (1,33 1:1) St) apresentou além do pico referente ao AIPO cristalino (pico a ~ 40 ppm no espectro de RMN-MAS do ^{27}Al (Figura 5.16)), um ombro a ~ 54 ppm, característico de alumínio tetraédrico da rede ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$) referente à zeólita, e outro pico em torno de ~ 8 ppm referente a AIPOs não cristalinos ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$). O espectro de RMN-MAS do ^{31}P da amostra AP-FER I (1,33 1:1) St (Figura 5.17) apresentou um pico intenso a $-24,5$ ppm, típico de AIPO cristalino ($\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$), mas o alargamento do mesmo na base pode sugerir também a presença de outras espécies de fósforo ligadas ao alumínio, que não foram quantificadas, o que confirmaria a presença de AIPO ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$) como sugerido pela análise de RMN-MAS do Al^{27} .

As amostras de AP-FER St também apresentaram um SAR_{rede} inferior ao observado na amostra não tratada (H-FER St), sugerindo uma inibição da desaluminização pela presença do AIPO, porém em igual magnitude para as amostras AP-FER M (1,33 1:1) St e AP-FER I (1,33 1:1) St, indicando que não há diferença entre os métodos de estabilização.

O valor do SAR_{rede} estimado para a amostra AP-FER M (1,33 1:1) St não condiz com os baixos valores observados tanto para área, volume de microporos e atividade (taxa de craqueamento do n-hexano a 500 e 550 °C) para as amostras de FER misturadas fisicamente com AIPO de razão P/Al de 1,33 e tratadas com vapor (Figuras 5.1, 5.2, 5.5 e 5.6). Desta forma, sugere-se que o SAR_{rede} da amostra AP-FER M (1,33 1:1) St seja bem superior ao quantificado pelo seu espectro de RMN-MAS do ^{29}Si . Sugere-se para as amostras AP-FER M (1,33, Y:Z) St que o fósforo excedente nos polifosfatos de alumínio se combine com parte dos alumínios tetraédricos da rede da zeólita ($\text{Al}_{\text{tet-F}}$) para formar AIPO cristalino ($\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$) como sugerido pela análises de RMN-MAS do ^{27}Al e do RMN-MAS do ^{31}P . Observa-se, também, que quanto maior a quantidade de AIPO na mistura, menor é a área específica e o volume de microporos da zeólita (Figuras 5.1 e 5.2). Isto não ocorreu para as amostras de FER tratadas com AIPO pelo método mistura física cuja razão P/Al do AIPO foi igual ou inferior a 1, pois nestes casos não existe fósforo em excesso.

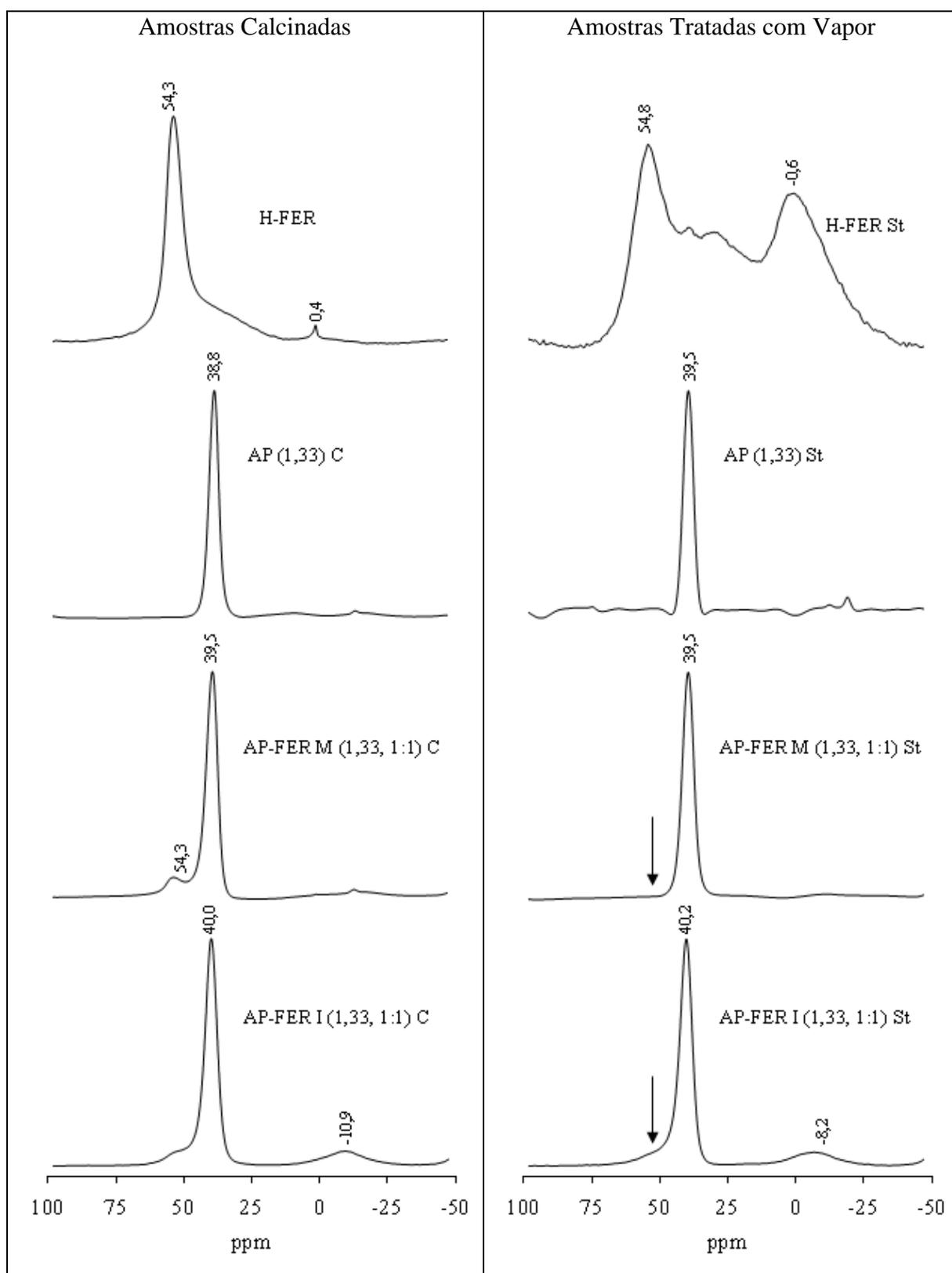


Fig. 5.16 – Espectros de RMN-MAS do ^{27}Al para as amostras: H-FER, AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) e AP-FER I (1,33, 1:1).

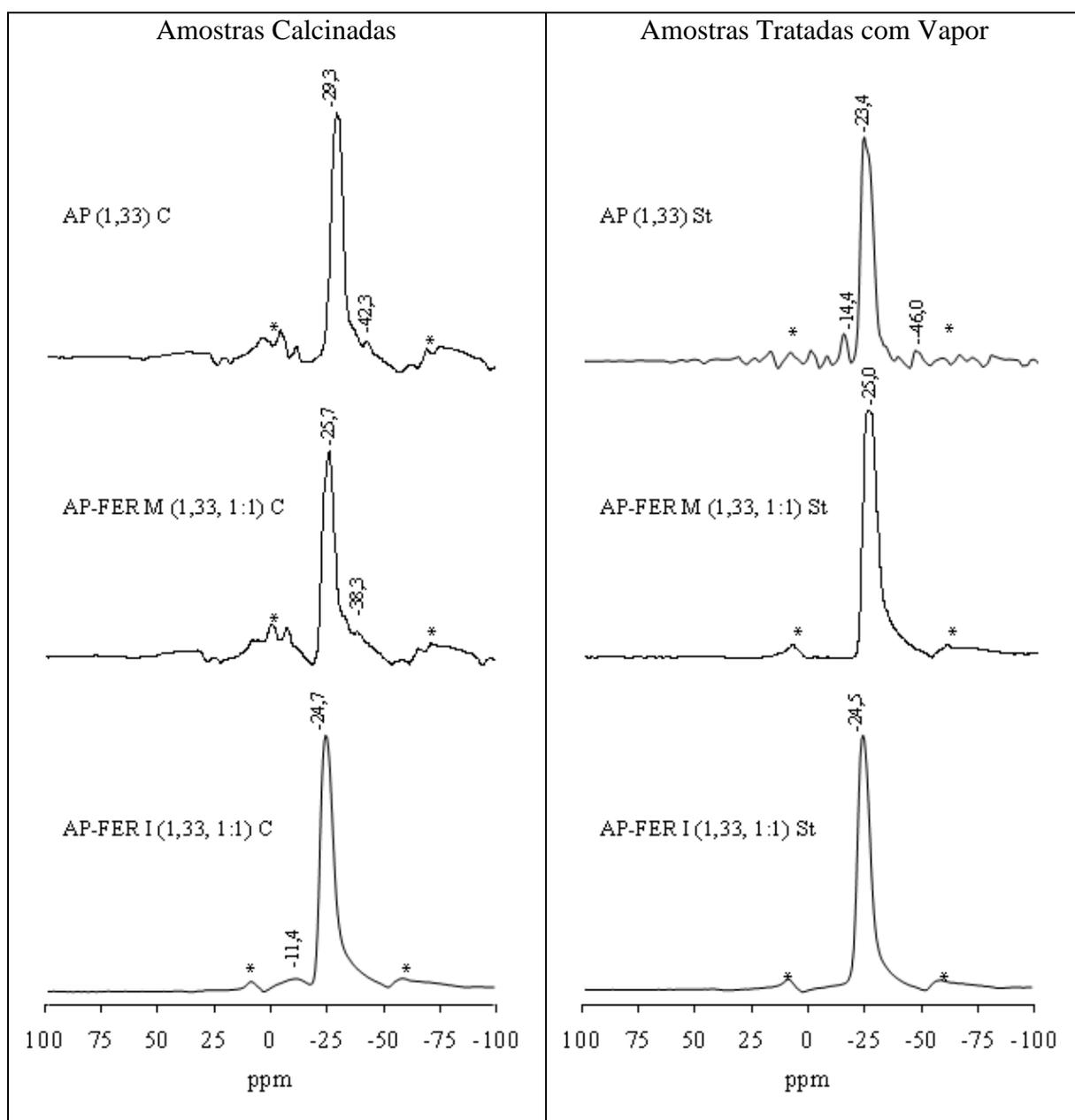


Fig. 5.17 – Espectros de RMN-MAS do ^{31}P para as amostras: H-FER, AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) e AP-FER I (1,33, 1:1)⁴.

⁴ No espectro de RMN-MAS do P a indicação (*) refere-se à banda lateral de rotação.

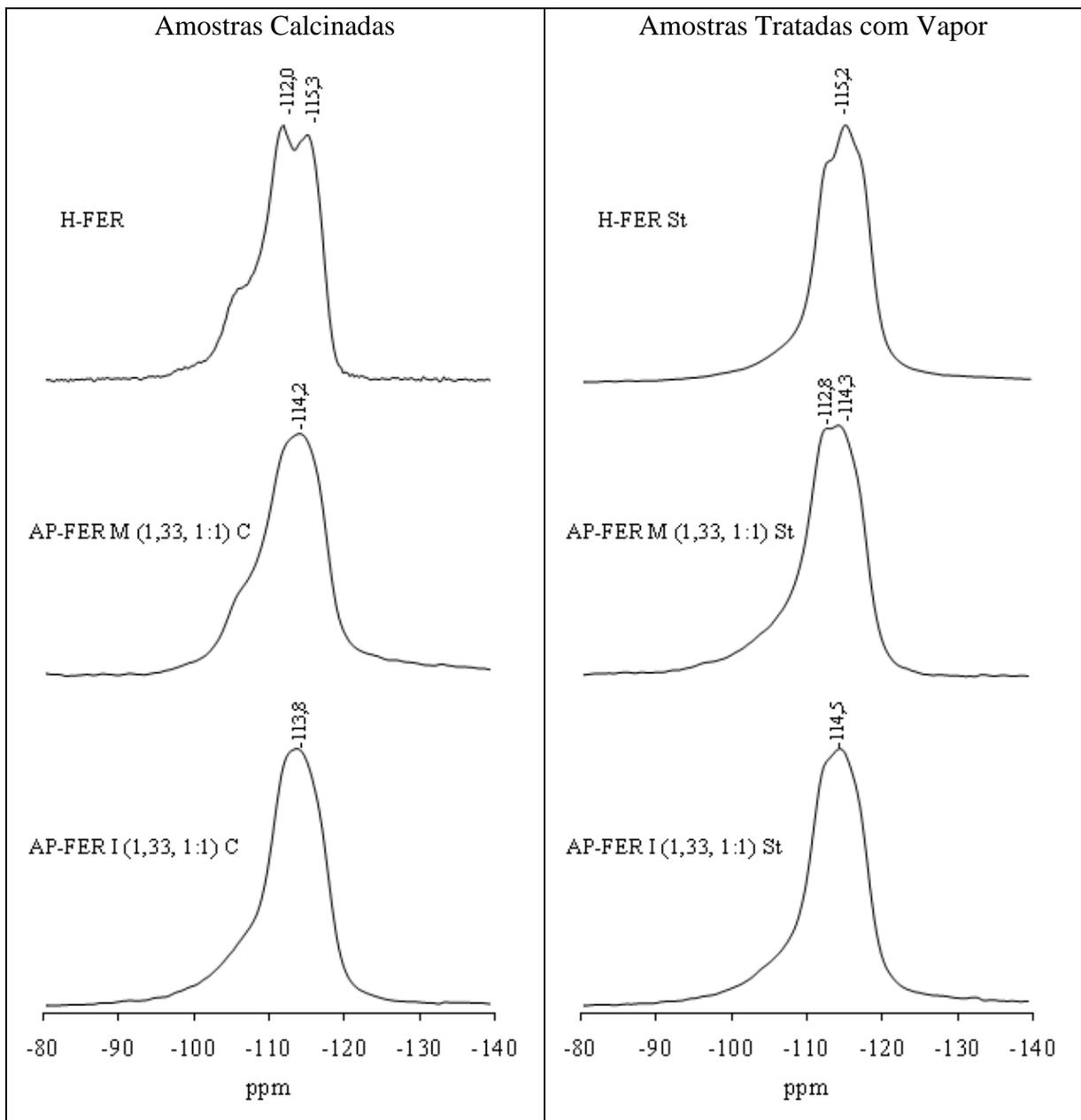


Fig. 5.18 – Espectros de RMN-MAS do ^{29}Si para as amostras: H-FER, AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) e AP-FER I (1,33, 1:1).

5.4. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados dos testes catalíticos de craqueamento do n-hexano a 500 °C e a 550 °C mostraram que também foi possível aumentar a retenção dos sítios ácidos da FER frente à desativação hidrotérmica (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) através do tratamento da mesma com alumínio-fosfatos (AIPO), tanto pelo método de impregnação com gel de AIPO (AP-FER I (X, Y:Z) St) quanto pelo método de mistura física (AP-FER M (X, Y:Z) St). O método de impregnação com gel de AIPO (AP-FER I (X, Y:Z) St) mostrou-se o mais eficaz na estabilização da FER, aumentando em 2,4 vezes a atividade em relação à zeólita desativada hidrotermicamente (H-FER St), enquanto que os métodos mistura física (AP-FER M (X, Y:Z) St) e impregnação com composto de fósforo (P-FER St) permitiram aumentar a atividade em 1,8 e 1,9 vezes, respectivamente.

O valor ótimo da retenção da atividade das amostras de AP-FER I (X, Y:Z) St foi observado para uma razão P/Al em torno de 0,5 a 0,7, próximo ao reportado para a P-ZSM-5 St, em torno de 0,5 a 1 [18-19], e superior ao observado para P-FER St (razão P/Al de 0,25). Estes resultados indicariam que, como sugerido por MENEZES *et al.* [18-19], o AIPO poderia atuar na inibição da desaluminização da rede cristalina da zeólita frente a desativação hidrotérmica e, portanto, a presença do AIPO seria fundamental no aumento da retenção dos sítios ácidos e da atividade catalítica das zeólitas. Desta maneira, quando o mesmo não é formado em quantidade adequada, a efetividade do método pode ser reduzida.

As análises por RMN-MAS do ^{27}Al e do ^{31}P permitiram identificar os tipos de AIPOs formados em função dos métodos utilizados. O AIPO amorfo foi sintetizado para razão P/Al igual ou inferior a 1. Para valores de P/Al superiores a 1 verificou-se a formação de AIPO cristalino ($\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$). Os AIPOs amorfos apresentam íons de alumínio em coordenação IV, V e VI, correspondendo às espécies $\text{Al}_{\text{tet-O-P}}$, $\text{Al}_{\text{pent-O-P}}$ e $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$, respectivamente [3]. Os AIPOs amorfos foram capazes de aumentar retenção da atividade da FER frente a desativação hidrotérmica para ambos os métodos. De fato, MENEZES [18-19] sugere que o aumento da retenção da acidez da P-ZSM-5 St seja alcançado pela formação de AIPO amorfo em coordenação VI ($\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$). Entretanto, o AIPO cristalino mostrou comportamento distinto. Para o método mistura física AIPO/FER, o tratamento com vapor propiciou a retirada dos alumínio tetraédricos da

rede da zeólita (Al_{tet-F}) que se combinou com os polifosfatos altamente condensados para formar uma fase pura de AlPO cristalino ($Al_{tet-O-P}$). Portanto, neste caso, sugere-se que a zeólita tenha atuado como uma fonte de alumínio para a formação do AlPO cristalino durante o tratamento com vapor, enquanto que para o método impregnação com gel de AlPO, parte do fósforo excedente durante a impregnação realizou uma troca iônica com a zeólita, e que após a calcinação forma espécies do tipo grupos terminais de polifosfatos de cadeia curta ligados ao alumínio ($Al_{oct-O-P}$), que estabilizam a FER. Desta forma, a estabilização nas amostras AP-FER I (1,33, Y:Z) St se deveu tanto ao efeito do fósforo impregnado na zeólita, quanto pelo AlPO, tal como proposto por CAO *et al.* [17] para a zeólita ZSM-5. Alguns estudos citam a estabilização da ZSM-5 com a utilização de AlPO cristalino, que também teria a função de aumentar a resistência mecânica da partícula de catalisador [11-13].

A caracterização por RMN MAS do ^{27}Al e ^{31}P das amostras de FER tratadas pelo método impregnação com gel de AlPO cuja a razão P/Al foi igual ou inferior a 1 (AP-FER I (X, 1:1)) indicou que as espécies formadas no tratamento com o AlPO e na desativação hidrotérmica foram semelhantes para estas amostras. Portanto, não foi possível correlacionar a razão P/Al ótima de estabilização da FER com AlPO e a natureza das espécies de fósforo formadas e identificada nos espectros. Porém, foi possível correlacionar a atividade da AP-FER I (X, 1:1) St com o SAR_{rede} , estimado através do RMN-MAS do ^{29}Si .

O modelo proposto de estabilização dos sítios ácidos da FER com espécies de fósforo, proposto no Capítulo IV, mostrou-se consistente e os dados obtidos nesta etapa do trabalho reforçam a proposta de que a presença de AlPO é fundamental na retenção dos sítios ativos durante a desativação hidrotérmica e que quando o mesmo não é formado em quantidade adequada a retenção dos sítios ativos é prejudicada.

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EDWARDS, E. M. "Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective". In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs P.A., Jansen, J.C. (eds), *Studies in Surface Science and Catalysis*, chapter 2, New York, USA, Elsevier Science, 2001.
- [2] KNIEP, R., KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. "Orthophosphates in the Ternary System $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ ", *Angewandte Chemie*, v. 25, n.5, pp. 525-534,

1986.

- [3] IWAMOTO, R., GRIMBLOT J. “Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina Based Hydrotreating Catalysts”, *Advances in Catalysis*, v. 44, n. 1, pp. 417-503, 1999.
- [4] FREIDING, J., PATCAS, F.-C. KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. “Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix”, *Applied Catalysis A: General*, v. 328, n.2, pp. 210-218, 2007.
- [5] FREIDING, J., KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. “Novel extruded fixed-bed MTO catalysts with high olefin selectivity and high resistance against coke deactivation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 391, n.1-2, pp. 254-260, 2011.
- [6] LEE, K.-Y., LEE, H.-K., IHM, S.-K. “Influence of Catalyst Binders on the Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolites for Methanol-to-Propylene (MTP) Process: Single and Binary Binder System”, *Topics in Catalysis*, v. 53, n.3-4, pp. 247-253, 2010.
- [7] WU, X., ALKHAWALDEH, A., ANTHONY, R.G. “Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 143, n.1, pp. 217-225, 2002.
- [8] CHANG, C. D., CHU, C. T-W., MIALE, J. N., BRIDGER, R. F., CALVERT, R. B. “Aluminum insertion into high silica zeolite frameworks. 1. Reaction with aluminum halides”, *Journal of American Chemical Society*, v. 106, n. 26, pp. 8143-8146, 1984.
- [9] SHIHABI, D., GARWOOD, W. E., CHU, P., MIALE, J. N., LAGO, R. M., CHU, C. T-W., CHANG, C. D. “Aluminum Insertion into High-Silica Zeolite Frameworks II. Binder Activation of High-Silica ZSM-5”, *Journal of Catalysis*, v. 93, n. 2, pp. 471-474, 1985.
- [10] DEVADAS, P., KINAGE, A. K., CHOUDHARY, V. R. “Effect of silica binder on acidity, catalytic activity and deactivation due to coking in propane aromatization over H-gallosilicate (MFI)”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 113, n.1, pp. 425-431, 1998.
- [11] LEE, Y.-J., KIM, Y.-W., VISWANADHAM, N., JUN, K.-W., BAE, J. W. “Novel aluminophosphate (AIPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction”, *Applied Catalysis A: General*, v. 374, n. 1, pp. 18-25, 2010.

- [12] PHILLIPS PETROLEUM Co. Walker et al. **Cracking Catalysts and Process**. US4765884. Aug. 23, 1988.
- [13] W. R. GRACE & CO.-CONN. Roberie et al. **Catalyst compositions**. US5194412. Mar. 16, 1993.
- [14] SHELL INTERNATIONALE RESEARCH. Corma et al. **Catalyst composition comprising a molecular sieve and an aluminium phosphate containing matrix**. WO9902260 (A1). Jan. 21, 1999.
- [15] YANG, S.-J., CHEN, Y.-W. "Effect of Matrix on the Metal Poisoning of REY Catalysts", *Industrial & Engineering Chemical Research*, v. 34, n. 4, pp. 1126-1131, 1995.
- [16] GULF R & D Co. Swift et al. **Magnesia-alumina-aluminum phosphate-zeolite catalyst**. US4222896. Sep. 16, 1980.
- [17] EXXON CHEMICAL PATENTES INC. G. Cao et al. **Aumento da atividade do catalisador zeólito pelo fosfato de alumínio e pelo fósforo**. PI 9908630-1 A. Nov. 14, 2000.
- [18] MENEZES, S. M. C., 2003. *Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido para caracterização de zeólitas industriais*. Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [19] MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., DAMODARAN, K., PRUSKI, M. "Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. Identification of aluminum species by ^{27}Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, n. 1-3, pp. 286-295, Jul. 2006.
- [20] DAMODARAN, K., WIENCH, J. W., MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., TREBOSC, J., AMOUREUX, J.-P., PRUSKI, M. "Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy", *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, n. 1-3, pp. 296-305, Jul. 2006.

CAPÍTULO VI

CAPÍTULO VI – USO DA ZEÓLITA FERRIERITA ESTABILIZADA COM COMPOSTOS DE FÓSFORO EM SISTEMAS CATALÍTICOS PARA HOCC

6.1. INTRODUÇÃO

No Capítulo III foi abordado o potencial de uso da zeólita H-FER protônica sem qualquer tratamento de desativação hidrotérmica em relação aos sistemas catalíticos tradicionais, que utilizam ZSM-5, em condições de operação de processos de HOCC. Os resultados indicaram que a H-FER tem potencial aplicação em processos de HOCC, sendo a melhor opção para a produção de olefinas leves o uso de ambas as zeólitas H-FER e H-ZSM-5. Esta combinação mostrou-se benéfica, porque a H-FER evita as reações excessivas de transferência de hidrogênio da H-ZSM-5, enquanto que a H-ZSM-5 compensa a menor atividade da H-FER. Nos Capítulos IV e V subsequentes buscou-se determinar o melhor método de estabilização da FER frente à desativação hidrotérmica utilizando a estabilização com espécies de fósforo e alumínio-fosfatos (AlPOs). O método impregnação com gel de AlPO mostrou-se o mais eficaz. Neste capítulo será abordado o comportamento catalítico da zeólita FER já estabilizada com espécies de fósforo e desativada hidrotérmicamente (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h) em relação a um sistema catalítico usual de processo HOCC.

6.1.1. Efeito da adição de fósforo na seletividade das zeólitas ao craqueamento

Testes realizados com carga real de FCC e HOCC (correntes C4, naftas e gasóleos e resíduos parafínicos) mostraram que as amostras de ZSM-5 estabilizadas com espécies fósforo, seja por impregnação com fosfatos seja com aluminofosfatos – AlPOs, apresentaram um desempenho superior em termos de atividade catalítica e rendimento à produção de olefinas leves [1-9]. Este mesmo efeito foi também observado para as zeólitas beta e mordenita [10]. No caso do craqueamento de gasóleo, os rendimentos em propeno, butenos e iso-butenos são maiores para a P-ZSM-5 St [1-8] e AlPO-ZSM-5 St [9]. A olefinicidade, especialmente a razão isobuteno/isobutano, é maior quando do uso da P-ZSM-5 St [3]. Este aumento claro da atividade da ZSM-5 como um aditivo de FCC é significativamente maior quando da incorporação da quantidade ótima de fósforo na zeólita.

Quatro conceitos têm sido reportados pela literatura no sentido de explicar o

maior rendimento de olefinas leves quando do uso de espécies de fósforo em ZSM-5. E estes conceitos podem atuar simultaneamente.

O primeiro conceito, e o mais aceito pela literatura, propõe que as espécies de fósforo aumentem a retenção dos alumínio tetraédricos de rede (Al_{tet-F}) frente à desativação hidrotérmica e, conseqüentemente, aumentando a retenção da acidez e da atividade ao craqueamento catalítico resultando em um maior rendimento a olefinas leves [1-6]. Neste sentido, MENEZES *et al.* [1-2] demonstraram que a quantidade de alumínio tetraédricos de rede (Al_{tet-F}) possui uma boa correlação com a acidez medida por TPD de n-propilamina para as amostras de P-ZSM-5 St. Além disso, a maior preservação no número de sítios ácidos da P-ZSM-5 St propiciou um maior rendimento a propeno e butenos na reação de craqueamento catalítico de gasóleo brasileiro. Da mesma forma BLASCO *et al.* [3] e CAEIRO *et al.* [4] também correlacionaram a maior acidez da P-ZSM-5 St com um maior rendimento a propeno, butenos e iso-buteno quando do craqueamento de gasóleo.

O segundo conceito reportado considera que a neutralização de parte da acidez dos sítios ácidos fortes pelas espécies de fósforo resulta no decréscimo dos sítios ácidos de Brönsted e em um pequeno decréscimo na concentração dos sítios ácidos de Lewis. As espécies de fósforo agem reduzindo não somente a concentração dos sítios ácidos fortes, mas também reduzem a força ácida destes sítios. Esta nova distribuição no número e na força ácida resulta em um decréscimo na conversão das olefinas, porém observa-se um incremento da seletividade a propeno por causa da redução das reações de transferência de hidrogênio, que são favorecidas em sítios ácidos fortes [6,7]. Associada à redução das reações de transferência de hidrogênios, observa-se também a redução de outras reações bimoleculares tais como reações de aromatização e formação de coque, o que resulta em uma maior estabilidade da P-ZSM-5 durante o craqueamento da corrente olefinica C4 [6]. Apesar do fundamento deste conceito, os estudos não foram realizados a iso-conversão. A seletividade aos produtos no caso das zeólitas H-ZSM-5 e P-ZSM-5 foram comparadas para um tempo inicial de reação, no qual foi reportada uma variação na conversão entre 61 a 84 %, e, portanto, o efeito da conversão na seletividade dos produtos não foi isolado.

O terceiro conceito reportado correlaciona as propriedades básicas da P-ZSM-5, inferidas por TPD de CO_2 , com a seletividade destes catalisadores ao craqueamento de butanos [7]. JIANG *et al.* [7] concluíram que as espécies de fósforo conduzem à formação de uma superfície mais básica para a P-ZSM-5 do que para a H-ZSM-5, além

disso foram também observados sítios básicos fortes apenas nas P-ZSM-5 e não na H-ZSM-5. A mudança na basicidade da superfície poderia inibir a readsorção de produtos de craqueamento, e, desta forma, inibir a adsorção das olefinas formadas, e por esta razão diminuir as reações bimoleculares, que resultam na formação de aromáticos. Da mesma forma como reportado para o estudo conduzido por ZHAO *et al.* [6], as comparações de seletividade não foram realizadas a iso-conversão, sendo observadas variações na conversão de 8% a 100%. Entretanto, um dado reportado sobre o rendimento de eteno+propeno em função da conversão sugere que tanto a H-ZSM-5 quanto a P-ZSM-5 possuem rendimentos semelhantes a iso-conversão para uma faixa de conversão de 0 a 80 %.

Outro conceito consiste na redução do diâmetro de poros da zeólita provocado pela presença de espécies extra-rede, que são originadas durante os tratamentos com espécies de fósforo. A diminuição do diâmetro de poros dificulta a difusão de reagentes e produtos dentro dos poros, resultando em uma maior seletividade a olefinas leves por redução das reações secundárias, entre as quais as reações de transferência de hidrogênio [11]. Este efeito é contestado por BLASCO *et al.* [3] que sugerem que a diminuição no volume de microporos não é tão significativa.

A diminuição do tamanho de poros pode ser estendida ao emprego de zeólitas de poros menores tais como a FER [12-13]. ANDERSON *et al.* [12] observaram que o decréscimo do diâmetro de poros da zeólita propicia um aumento da contribuição do mecanismo de craqueamento protolítico [12], mesmo que as reações secundárias ainda ocorram. KOMATSU *et al.* [13] reportam que a modificação da FER pela introdução dos cátions Ca^{2+} (Ca-FER) e Ba^{2+} (Ba-FER) possibilitou uma completa eliminação da formação de aromáticos no craqueamento do n-heptano a 500 °C. A ausência da formação de aromáticos na Ca-FER restringiu também a formação de coque, mantendo a atividade da zeólita por um longo tempo de reação (200 min). A Ca-FER também se mostrou mais seletiva a eteno e propeno do que a H-FER. Esta restrição na formação de aromáticos foi atribuída à localização do cátion cálcio na FER, que restringiu o espaço necessário para a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio. O cátion cálcio pode estar localizado no canal do anel de dez membros, estreitando o espaço intra-poros do canal principal. A outra localização provável do cátion cálcio seria na interseção dos canais de dez membros com o de oito membros, impedindo a difusão da molécula do canal de oito membros para o de dez membros ou estreitando o espaço da interseção [13].

Este capítulo se propõe a examinar o potencial da zeólita FER já estabilizada com compostos de fósforo na melhor condição observada (AP-FER I (0,80 1:1) St) em relação a um sistema catalítico usual de processo HOCC. Desta forma, a AP-FER e um aditivo comercial de ZSM-5 contendo compostos de fósforo (AD-ZSM-5) foram desativados hidrotérmicamente (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h), e, posteriormente, misturados com um catalisador comercial de equilíbrio de FCC (E-cat) e avaliados em condições de craqueamento catalítico de alta severidade (600 °C e gasóleo brasileiro). Uma comparação entre o perfil de produtos obtido desta avaliação e aquele relatado no Capítulo III, no qual foram estudadas zeólitas protônicas sem fósforo e não desativadas hidrotérmicamente, foi também realizada. Na avaliação proposta, com a utilização de zeólitas estabilizadas com espécies de fósforo e desativadas hidrotérmicamente, a atividade destas zeólitas se aproxima da atividade do sistema catalítico esperado em uma operação industrial de HOCC, onde tanto o catalisador base (E-cat) quanto os aditivos possuem atividade reduzida inerentes da desativação hidrotérmica do processo. É esperado também que a menor densidade de sítios ácidos para as zeólitas desativadas hidrotérmicamente propicie uma redução das reações de transferência de hidrogênio, principalmente no caso da AD-ZSM-5, desta forma o efeito da adição da AP-FER I (0,80 1:1) St pode não ser significativo.

6.2. PARTE EXPERIMENTAL

A zeólita FER estabilizada pelo método de impregnação com gel de AlPO (razão P/Al do AlPO de 0,8) na proporção de 50% de FER e 50% de AlPO (AP-FER I (0,80, 1:1)) e o aditivo comercial de referência AD-ZSM-5 (FCC S.A./PETROBRAS), à base de P-ZSM-5, foram desativados hidrotérmicamente em forno tubular (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C, por 3 h). Um catalisador comercial de equilíbrio de FCC (E-cat) foi fornecido por unidade de FCC da PETROBRAS e foi utilizado como referência. As características do E-cat bem como da AP-FER e do aditivo AD-ZSM-5 estão descritas na Tabela 6.1.

A AP-FER foi amplamente caracterizada no Capítulo V. O aditivo comercial a base de AD-ZSM-5 foi caracterizado apenas por fisissorção de N₂ a -196 °C, segundo metodologia descrita no Capítulo II.

O craqueamento catalítico do gasóleo a 600° C, simulando a condição de

processo de HOCC, foi estudado em unidade ACE-FB, como descrito no Capítulo II. Como catalisadores foram investigados a AP-FER e o AD-ZSM-5 puros e em misturas (1:1 e 2:1 m/m) com um catalisador de equilíbrio de FCC (E-cat). O teor de zeólita total AP-FER, AD-ZSM-5 ou misturas de ambas variou entre 2,5 e 40 %m/m. Quando necessário, sílica (inerte) foi incorporada à mistura buscando-se garantir teores equivalentes de zeólitas FER e ZSM-5, pois tanto a AP-FER quanto o aditivo AD-ZSM-5 possuem teores de zeólitas diferentes em seus preparos.

Tabela 6.1 – Propriedades química e física do E-cat, AD-ZSM-5 e AP-FER.

Catalisador/ aditivos	E-cat (referência)	AP-FER	AD-ZSM-5
Ni (mg/kg)	1013	0	0
V (mg/kg)	1391	0	0
P ₂ O ₅ (mg/kg)	6116	228900	Não identificado
BET (m ² /g)	148	238	187
Vol. microporos (cm ³ /g)	0,0457	0,0554	0,0578

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de craqueamento do n-hexano, a 500°C, foi utilizada para a comparação da atividade catalítica das amostras H-FER St, AP-FER St e AD-ZSM-5 St. A Tabela 6.2 apresenta os valores das taxas de reação, que podem ser considerados representativos da presença de sítios ácidos fortes nas amostras. Assim, a comparação dos valores obtidos para as amostras estudadas permite inferir a seguinte seqüência para a atividade catalítica: H-FER St << AP-FER St < AD-ZSM-5 St.

Comparando-se a as atividades das amostras AP-FER St e AD-ZSM-5 St com os valores reportados no Capítulo III para as zeólitas protônicas não desativadas hidrotermicamente, observa-se que a modificação com espécies de fósforo seguida da desativação hidrotérmica diminui de modo importante a atividade das zeólitas tratadas, que são, respectivamente, sete e nove vezes menores do que a das zeólitas H-FER ($6,2 \cdot 10^{-6}$ mol de n-hexano g⁻¹ s⁻¹) e H-ZSM-5 ($16 \cdot 10^{-6}$ mol de n-hexano g⁻¹ s⁻¹).

Tabela 6.2 – Teste do craqueamento do n-hexano a 500 °C.

Zeólita	H-FER St	AP-FER St	AD-ZSM-5 St
Massa utilizada, g	0,1927	0,1030	0,0998
Conversão (%m/m)	1,4%	1,4%	2,6%
Taxa de reação de craqueamento do n-hexano (10⁻⁶ mol de n-C6/g-Z • s)	0,27	1,01	1,76

6.3.1. Avaliação em condição de HOCC

Os catalisadores estudados foram avaliados em condição de HOCC (craqueamento catalítico de gasóleo a 600 °C em ACE-FB). Todos os catalisadores atingiram altos valores de conversão, superiores a 79,5 %, devido à alta severidade das condições experimentais utilizadas, conforme já abordado no Capítulo III. Os dados apresentados na Figura 6.1 e na Tabela 6.3 mostram que o aumento na quantidade de zeólita desativada hidrotermicamente em relação a catalisador base (E-cat) no sistema catalítico propiciou uma considerável queda de atividade, uma vez que o catalisador de referência continha matrizes ativas e zeólita Y, responsáveis pela geração de precursores que foram convertidos a olefinas leves pelas zeólitas ZSM-5 e FER. Nota-se, também, que este efeito foi muito mais significativo para a série AP-FER+E-cat, na qual a atividade caiu mais abruptamente, refletindo a menor atividade da AP-FER, também observada através do teste de craqueamento do n-hexano a 500 °C (Tabela 6.2). Convém mencionar que, devido à atividade catalítica significativamente maior das zeólitas na forma protônica (H-FER e H-ZSM-5), os teores totais de zeólita nos catalisadores praticados nesta etapa do trabalho foram bem superiores aos reportados quando do uso de zeólitas protônicas (Capítulo III).

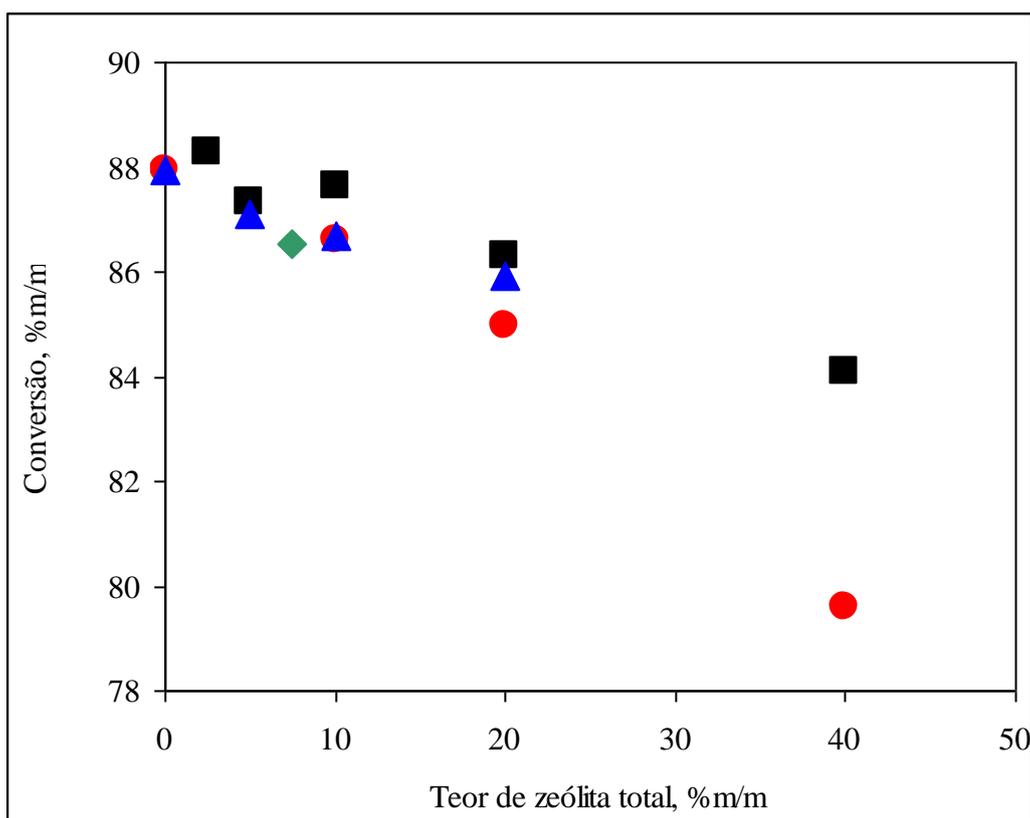


Figura 6.1 – Conversão em função do teor de zeólita na mistura. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat.

As Figuras 6.2 e 6.3 e as Tabelas 6.3 e 6.4 mostram os rendimentos em produtos em função do teor de zeólita na mistura com o E-cat. Os desvios padrão foram estimados para o teste catalítico com o E-cat de referência e são apresentados entre parênteses nas Tabelas 6.3 e 6.4.

O aumento do teor da AP-FER no catalisador de referência reduziu a atividade do sistema catalítico, aumentando o rendimento de LCO e reduzindo a formação de nafta e coque. Desta forma, o aditivo AP-FER teve um efeito equivalente ao de um inerte sobre a conversão. Portanto, a adição de uma quantidade expressiva deste aditivo (teor de zeólita FER igual ou superior a 40%) aumentou significativamente o rendimento de LCO (Figura 6.2 e Tabela 6.3).

Em contrapartida, os perfis de rendimentos dos produtos leves se alteraram significativamente com o aumento do teor de AD-ZSM-5 no sistema catalítico, tendo sido observado um aumento no rendimento em gás combustível e GLP à custa de uma redução do rendimento em nafta. Quantidades expressivas do aditivo AD-ZSM-5

também causaram um aumento no rendimento de LCO, indicando o efeito de diluição na atividade catalítica (Figura 6.2 e Tabela 6.3).

Os catalisadores contendo mistura de ambas as zeólitas (AP-FER e AD-ZSM-5) exibem perfis de rendimentos em GLP, nafta e LCO mais próximos daqueles observados para os catalisadores AD-ZSM-5+E-cat, contudo observa-se uma redução no rendimento a gás combustível (Figura 6.2 e Tabela 6.3).

Devido à severidade das condições empregadas, o rendimento em fundos foi muito baixo e muito similar para todos os catalisadores estudados (Figura 6.2 e Tabela 6.2). O rendimento de coque foi significativamente afetado pelo teor de zeólita no sistema catalítico, porém o tipo de zeólita não interferiu no rendimento final (Figura 6.2 e Tabela 6.3).

Tabela 6.3 – Conversão e rendimentos em função do teor de zeólita no catalisador em condição de processo HOCC (600 °C; gasóleo).

Tipo de catalisador/aditivo ou misturas de ambos	E-cat	AP-FER	AP-FER	AP-FER	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5
Zeólita (%)	0,0	10,0	20,0	40,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	5,0	7,5	10,0	20,0
ZSM-5%	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	2,5	2,5	5,0	10,0
FER%	0,0	10,0	20,0	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	5,0	5,0	10,0
Conversão (%m/m)	87,8 (±1,2)	86,5	84,9	79,5	88,2	87,3	87,6	86,3	84,0	87,1	86,5	86,6	85,9
Rendimentos (%m/m)													
Gás comb.	7,8 (±0,3)	8,3	7,9	7,7	10,9	12,4	14,4	15,2	14,7	8,7	11,5	11,3	13,7
GLP	30,0 (±0,9)	30,3	30,1	28,6	37,7	37,2	37,9	37,7	35,8	34,4	38,2	38,4	37,8
Nafta	45,3 (±0,6)	43,0	43,5	41,8	34,4	32,9	30,8	30,3	32,2	39,2	32,4	32,7	30,7
LCO	9,7 (±0,5)	11,0	12,5	18,3	9,5	10,4	10,3	11,4	13,9	10,7	10,9	10,9	11,8
Fundos	2,5 (±0,8)	2,5	2,6	2,2	2,2	2,4	2,1	2,3	2,1	2,2	2,6	2,4	2,3
Coque	4,8 (±0,6)	4,9	3,4	1,4	5,3	4,7	4,5	3,2	1,3	4,7	4,4	4,3	3,6

⁽¹⁾ AP-FER: zeólita FER estabilizada com AlPO (razão P/Al de 0,8) na proporção de 50% m/m de FER e 50% de AlPO (AP-FER I (0,80, 1:1)).

⁽²⁾ AD-ZSM-5: aditivo comercial de ZSM-5 contendo compostos de fósforo.

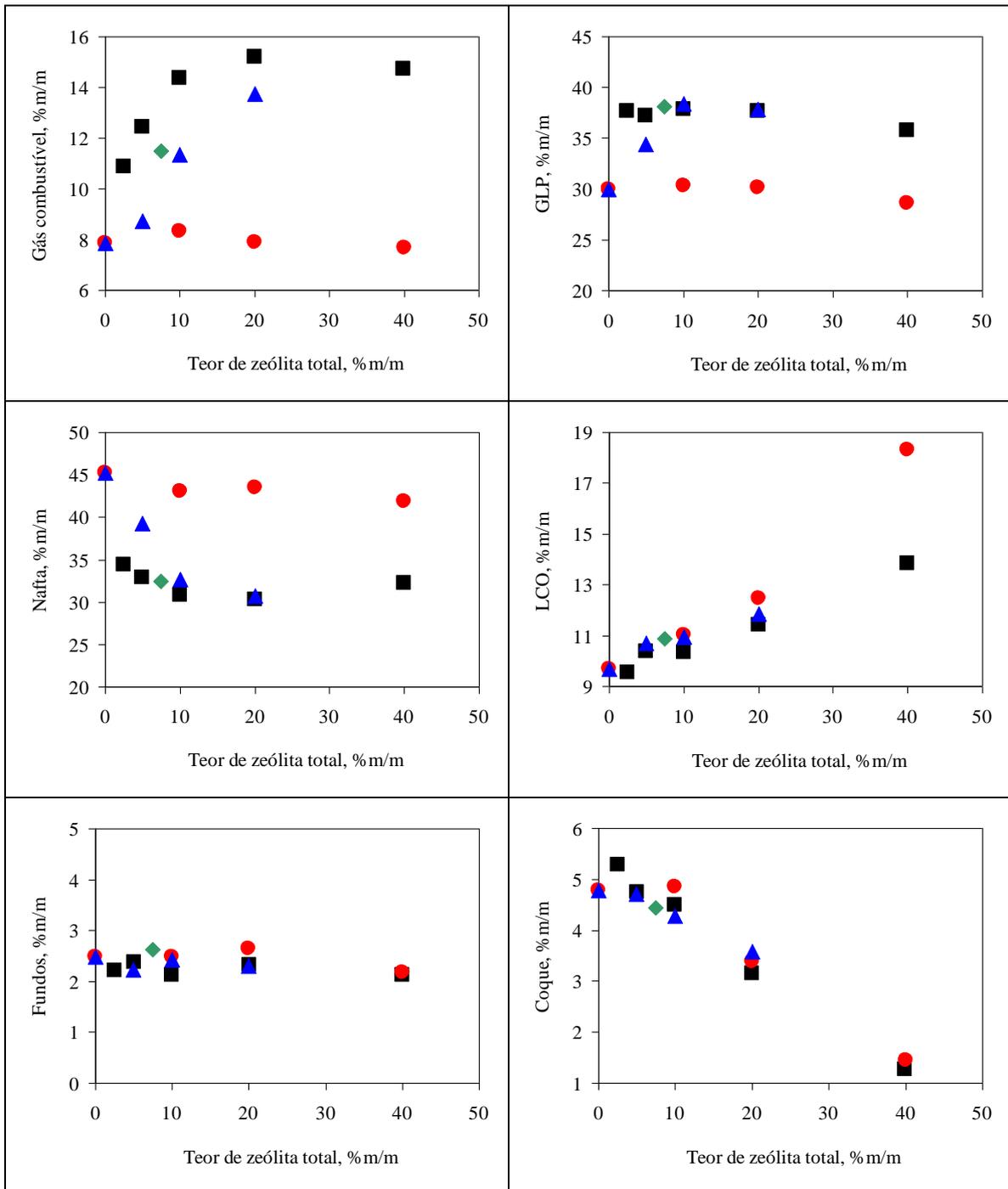


Figura 6.2 – Curvas de rendimentos em gás combustível, GLP, nafta, LCO, fundos e coque. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat.

Para distinguir melhor o efeito da AP-FER em relação à AD-ZSM-5, a Tabela 6.4 e a Figura 6.3 comparam o efeito da composição do catalisador sobre o rendimento em gases (C1 a C4). Para os catalisadores AP-FER+E-cat, os rendimentos em metano, etano, propano e butanos caíram quando comparados aos rendimentos correspondentes

obtidos para o E-cat de referência, ao passo que para os catalisadores AD-ZSM-5+E-cat, os rendimentos de etano e propano aumentaram com o aumento do teor de zeólita atingindo um platô, enquanto que o rendimento de metano e butanos diminuíram.

Por outro lado, os rendimentos de eteno, propeno e butenos aumentaram com o aumento do teor de AP-FER no catalisador, reforçando os resultados observados no Capítulo III no qual produtos olefínicos foram favorecidos sobre a FER. Este resultado também indica que a estabilização da FER com compostos de fósforo (AP-FER St) foi efetiva de forma a garantir a capacidade da FER em gerar olefinas leves em condições do processo de HOCC mesmo após sofrer desativação hidrotérmica severa (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h). Já no caso dos catalisadores AD-ZSM-5+E-cat, o rendimento de propeno aumentou com o aumento do teor de AD-ZSM-5 no catalisador, atingindo um máximo para um teor de 2,5 %m/m de AD-ZSM-5, e então decresceu. Por outro lado, o rendimento em eteno aumentou e o em butenos caiu com o aumento do teor de AD-ZSM-5 no catalisador. Este perfil de rendimentos está consistente com o observado no Capítulo III para a zeólita ZSM-5. Quando presente em pequena quantidade no sistema catalítico, esta zeólita atuou sobre os precursores das olefinas leves, craqueando principalmente a fração nafta e gerando GLP e, especialmente, olefinas leves. Entretanto, quando a sua quantidade foi aumentada, a ZSM-5 promoveu as reações secundárias de oligomerização, ciclização e transferência de hidrogênio que consomem as olefinas leves.

Para os catalisadores AP-FER/AD-ZSM-5+E-cat, os resultados mostraram a existência de um efeito sinérgico entre as duas zeólitas, que resultou, principalmente, em um aumento do rendimento de propeno quando comparado aos catalisadores que continham a mesma quantidade de zeólita AD-ZSM-5 ou AP-FER. O rendimento em eteno decresceu um pouco. A soma de rendimentos em eteno e propeno foi semelhante à observada para os catalisadores que continham apenas AD-ZSM-5. Assim, mesmo com o uso de zeólitas desativadas hidrotermicamente, foi possível perceber o efeito sinérgico do emprego de ambas as zeólitas (ZSM-5 e FER) estabilizadas com espécies de fósforo sobre o aumento significativo da produção de propeno em relação ao uso unicamente de uma só zeólita. Além disso, o uso dos catalisadores AP-FER/AD-ZSM-5+E-cat resultou em uma redução no rendimento das parafinas C1 a C3 em relação aos catalisadores que continham apenas AD-ZSM-5.

Com relação à produção de propeno, nota-se que o uso de misturas das zeólitas AD-ZSM-5 e AP-FER com razão de mistura de 1:2 mostrou-se superior ao uso de

misturas com razão 1:1. Isto se deve ao fato de que a AD-ZSM-5 possui uma atividade superior à da AP-FER. Assim, uma pequena quantidade de AD-ZSM-5 favoreceu a formação de olefinas leves e uma quantidade excessiva propiciou apenas a formação de maior quantidade de parafinas C1 a C3. Por outro lado, o aumento da proporção de AP-FER no sistema catalítico levou à redução das reações secundárias. Este efeito foi corroborado pela determinação da composição da fração nafta a partir de análises pelo método PIANO (Tabela 6.5 e Figura 6.4) Os componentes foram expressos por seus rendimentos, que correspondem à concentração de cada componente multiplicada pelo rendimento em nafta.

Tabela 6.4 – Conversão e rendimentos em função do teor de zeólita no catalisador em condição de processo HOCC (600 °C; gasóleo).

Tipo de catalisador/aditivo ou misturas de ambos	E-cat	AP-FER	AP-FER	AP-FER	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5
Zeólita (%)	0,0	10,0	20,0	40,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	5,0	7,5	10,0	20,0	
ZSM-5%	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	2,5	2,5	5,0	10,0	
FER%	0,0	10,0	20,0	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	5,0	5,0	10,0	
Conversão (%m/m)	87,8 (±1,2)	86,5	84,9	79,5	88,2	87,3	87,6	86,3	84,0	87,1	86,5	86,6	85,9	
Hidrogênio	0,4 (±0,1)	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	
Metano	3,0 (±0,1)	2,8	2,3	1,5	2,7	2,6	2,6	2,5	1,8	2,8	2,6	2,3	2,2	
Etano	1,9 (±0,1)	1,8	1,5	1,1	2,1	2,2	2,5	2,6	2,2	1,8	2,0	1,9	2,2	
Eteno	2,5 (±0,1)	3,3	3,7	4,7	5,7	7,3	8,9	9,8	10,5	3,7	6,5	6,8	9,0	
Propano	3,8 (±0,2)	3,6	3,1	1,9	5,5	6,3	7,7	9,0	9,2	4,2	5,2	5,5	7,2	
Propeno	9,2 (±0,2)	10,7	11,7	14,0	14,3	14,0	13,6	13,3	13,5	12,6	15,9	15,2	14,3	
Eteno+Propeno	11,7 (±0,3)	13,9	15,5	18,7	20,0	21,3	22,4	23,0	24,0	16,4	22,3	22,0	23,3	
Butenos	6,9 (±0,2)	6,8	7,3	8,0	7,1	6,4	6,0	5,8	5,8	7,1	6,9	7,4	6,6	

⁽¹⁾ AP-FER: zeólita FER estabilizada com AIPO (AP-FER I (0,80, 1:1)).

⁽²⁾ AD-ZSM-5: aditivo comercial de ZSM-5 contendo compostos de fósforo.

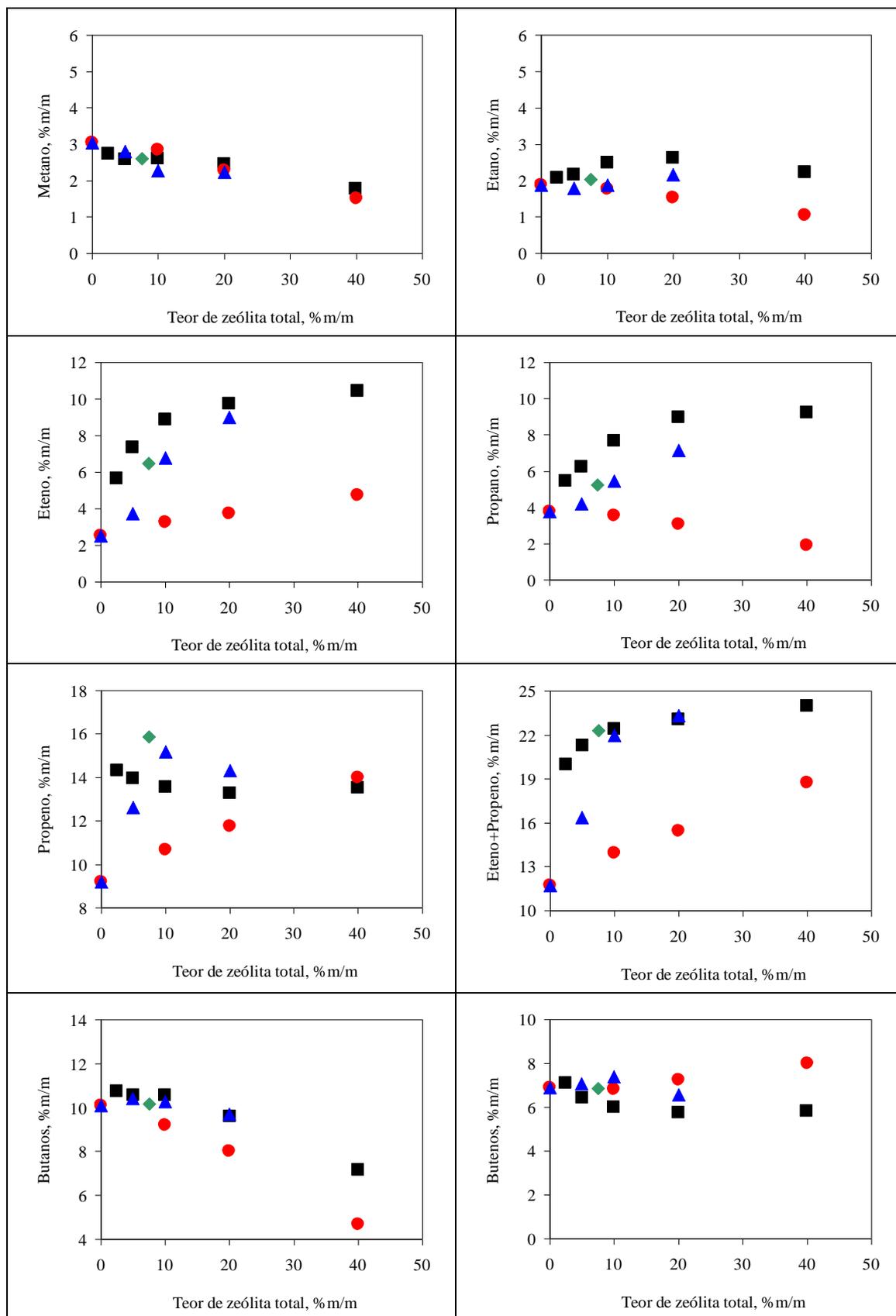


Figura 6.3 – Curvas de rendimentos em metano, etano, eteno, propano, propeno, eteno+propeno, butanos e butenos. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat.

Os catalisadores AP-FER+E-cat não promoveram de forma significativa a conversão de parafinas, iso-parafinas e olefinas. Além disso, para altos teores de zeólita FER verificou-se um aumento no rendimento de naftênicos com redução de aromáticos, porém sem aumento da soma naftênicos+aromáticos. De fato, a FER praticamente não craqueou a fração nafta e atuou principalmente restringindo as reações de transferência de hidrogênio na fração gasosa, reduzindo, assim, a formação das parafinas C1 a C4.

Os catalisadores AD-ZSM-5+E-cat foram capazes de craquear parafinas, isoparafinas, olefinas e naftênicos. Além disso, estes catalisadores restringiram a formação de aromáticos, mesmo para baixos teores de ZSM-5 no sistema catalítico.

O comportamento dos catalisadores AP-FER/AD-ZSM-5+E-cat se aproximou mais daquele dos catalisadores que continham somente AD-ZSM-5, particularmente com relação ao craqueamento das olefinas. Contudo, estes catalisadores apresentaram capacidade de converter parafinas, iso-parafinas e naftênicos levemente inferior à observada para a série AD-ZSM-5 + E-cat. Com relação à formação de aromáticos, nota-se que ela foi menor para a série de catalisadores AP-FER/AD-ZSM-5+E-cat com teor total de zeólitas superior a 5% m/m. Este efeito foi mais marcante para o catalisador com maior proporção de AP-FER (AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat) (Tabela 6.5 e Figura 6.4).

Assim, as tendências observadas na análise pelo método PIANIO concordam com aquelas inferidas a partir dos rendimentos em produtos na fase gasosa, uma vez que a maior produção de propeno correspondeu ao sistema catalítico (AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)/E-cat) que apresentou menor teor de aromáticos na faixa da nafta.

A Figura 6.5 mostra a composição da fração LCO determinada pela análise por cromatografia em fase gasosa bidimensional (GC vs GC). Os componentes também foram expressos pelos seus rendimentos, que correspondem à concentração de cada componente multiplicada pelo rendimento da fração LCO. Os resultados mostram que todos os catalisadores não foram ativos para o craqueamento do LCO, tendo sido observado o aumento das frações de não-aromáticos e mono-aromáticos e do rendimento em LCO (Tabela 6.3 e Figuras 6.2 e 6.5). Desta forma, não se detectou diminuição na produção de aromáticos na faixa do LCO quando do uso de AP-FER, AD-ZSM-5 ou misturas de ambas.

Tabela 6.5 – Determinação da composição da fração nafta pelo método PIANIO.

Tipo de catalisador/aditivo ou misturas de ambos	E-cat	AP-FER	AP-FER	AP-FER	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5	AP-FER+ AD-ZSM-5
Zeólita (%)	0,0	10,0	20,0	40,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	5,0	7,5	10,0	20,0	
ZSM-5%	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	5,0	10,0	20,0	40,0	2,5	2,5	5,0	10,0	
FER%	0,0	10,0	20,0	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	5,0	5,0	10,0	
Parafinas (%m/m)	3,2	2,7	3,1	3,5	1,7	0,9	0,4	0,1	0,1	2,5	1,6	1,5	0,6	
Iso-parafinas (%m/m)	5,0	4,0	4,9	4,4	1,8	1,3	0,9	0,6	1,0	3,4	2,5	1,7	1,3	
n-olefinas (%m/m)	0,6	0,4	0,6	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	
Iso-olefinas (%m/m)	0,9	0,6	0,9	1,5	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,2	0,2	
Olefinas (%m/m)	1,5	1,0	1,5	2,1	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,7	0,7	0,4	0,5	
Naftênicos (%m/m)	2,8	2,5	3,5	5,5	1,8	1,7	1,4	1,2	1,7	2,3	1,9	2,0	1,7	
Aromáticos (%m/m)	32,8	32,9	30,5	26,4	28,7	28,7	27,9	28,0	29,1	30,4	25,8	27,1	26,6	
Total (%)	45,3	43,0	43,5	41,8	34,4	32,9	30,8	30,3	32,2	39,2	32,4	32,7	30,7	

⁽¹⁾ AP-FER: zeólita FER estabilizada com AIPO (razão P/Al de 0,8) na proporção de 50% m/m de FER e 50% de AIPO (AP-FER I (0,80, 1:1)).

⁽²⁾ AD-ZSM-5: aditivo comercial de ZSM-5 contendo compostos de fósforo.

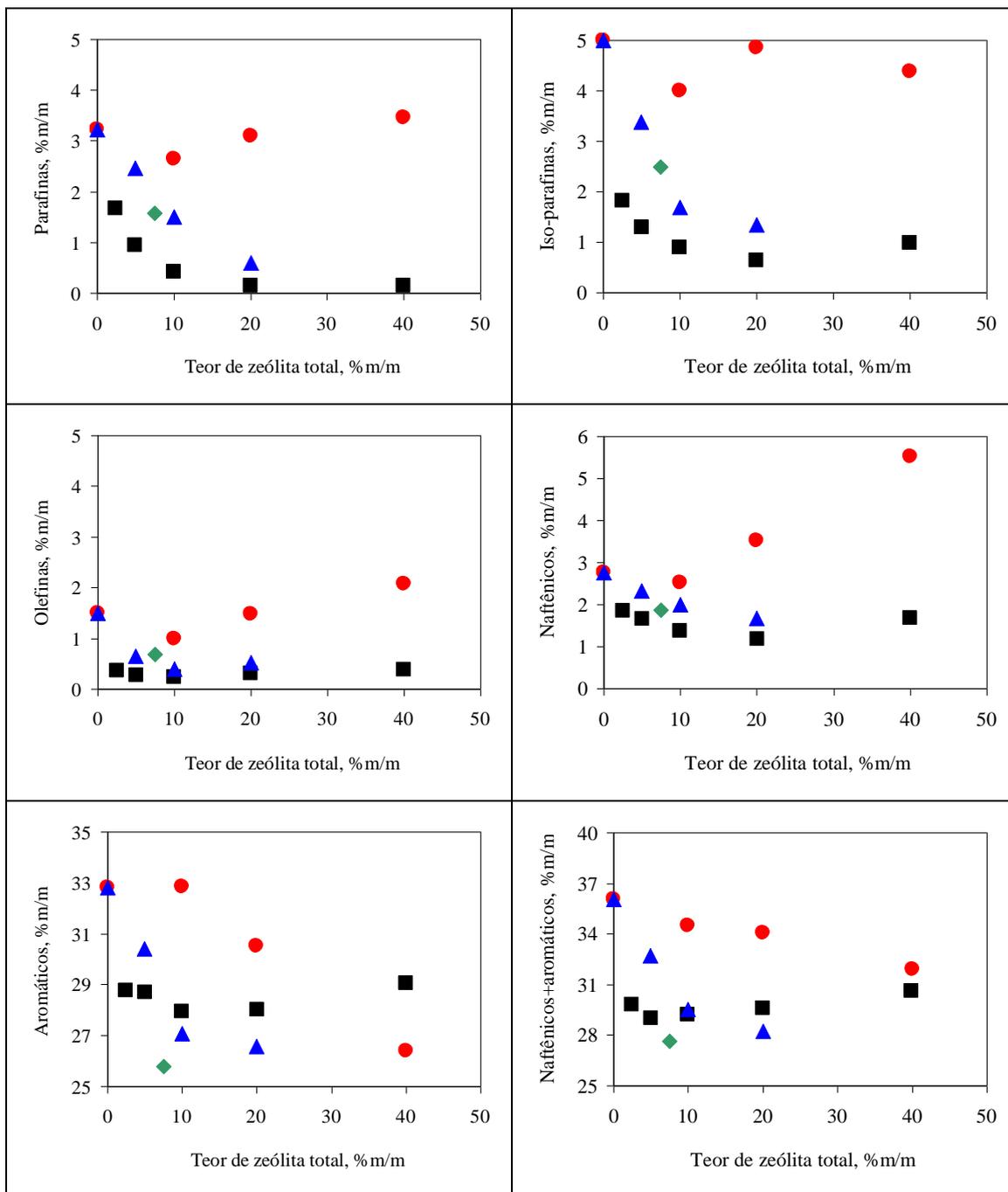


Figura 6.4 – Rendimento em parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos e naftênico+aromático na fração nafta. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AD-ZSM-5+AP-FER (1:1)/E-cat; ◆ AD-ZSM-5+AP-FER (1:2)/E-cat..

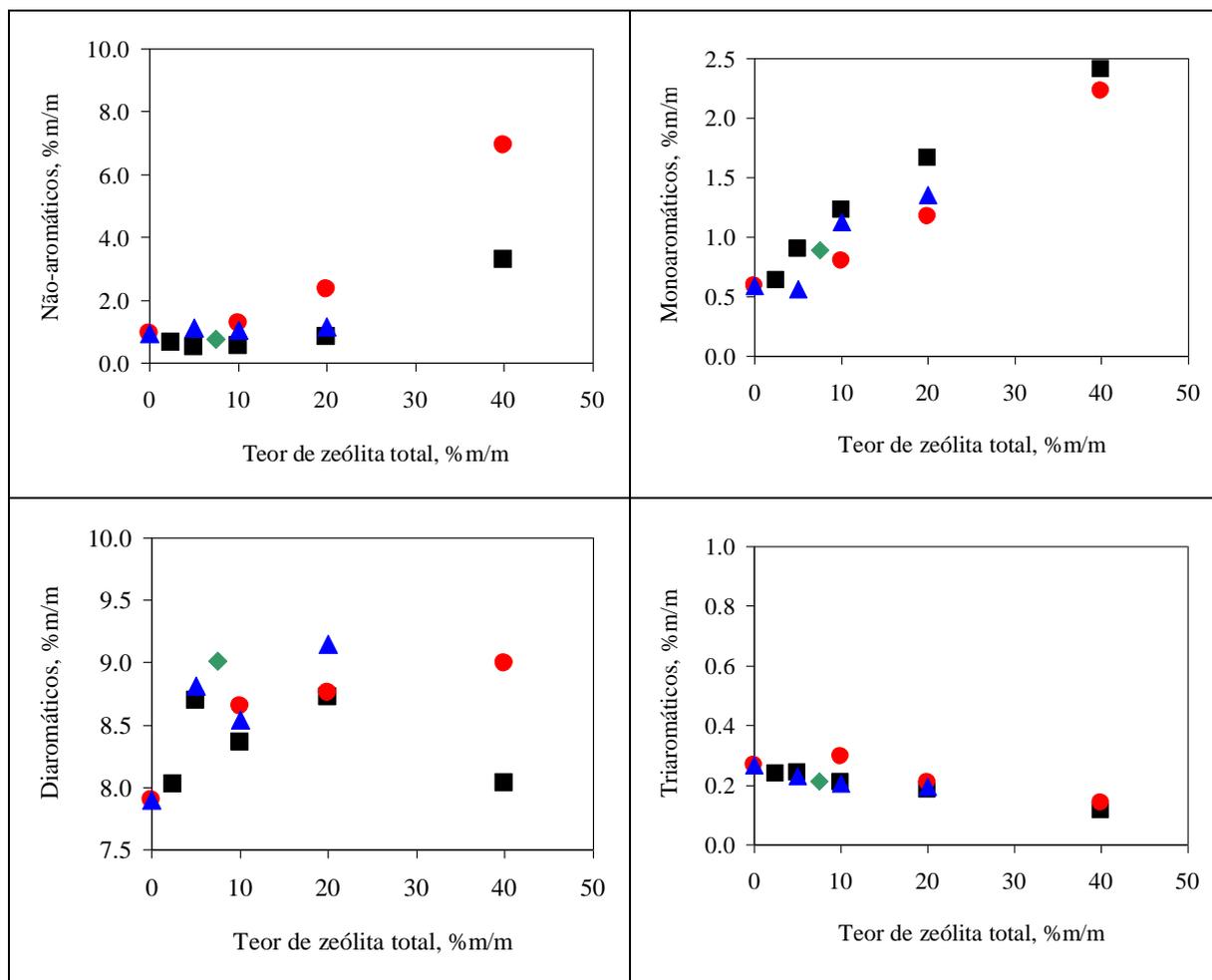


Figura 6.5 – Rendimento em parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos, aromáticos e naftênico+aromático na fração LCO. Catalisadores: ■ AD-ZSM-5+E-cat; ● AP-FER+E-cat; ▲ AP-FER/AD-ZSM-5 (1:1)+E-cat; ◆ AP-FER/AD-ZSM-5 (2:1)+E-cat.

6.3.2. Comparação entre os testes catalíticos: zeólitas protônicas e zeólitas tratadas com compostos de fósforo e desativadas hidrotermicamente

A menor atividade das zeólitas tratadas com espécies de fósforo e desativadas hidrotermicamente em relação à das zeólitas protônicas sem qualquer tratamento, indicada pela reação modelo de craqueamento do n-hexano a 500 °C, determinou um desempenho diferente das mesmas no craqueamento de gasóleo a 600 °C (avaliação em condição de HOCC). Contudo, a maior atividade da AD-ZSM-5 St em relação a AP-FER St foi mantida, tal qual como observado para a H-ZSM-5 em comparação com a H-FER.

A menor atividade da zeólita AP-FER St em relação a H-FER levou a uma diminuição significativa no craqueamento da fração nafta. Da mesma forma, a menor atividade da AD-ZSM-5 St resultou na perda de capacidade de craquear a fração LCO, quando comparada com a H-ZSM-5. De fato, o aumento da concentração das zeólitas AP-FER St e AD-ZSM-5 St ou misturas das mesmas no sistema catalítico resultou em um aumento do rendimento em LCO, indicando um efeito de diluição do sistema catalítico com o aumento da concentração destas zeólitas.

Para ambas as zeólitas, AP-FER St e AD-ZSM-5 St, verificou-se um aumento no rendimento em propeno e butenos em relação às zeólitas protônicas. A tendência de obtenção de produtos mais olefínicos observada para os catalisadores H-FER+E-cat, quando comparados aos H-ZSM-5+E-cat, foi mantida quando do uso da AP-FER St em comparação à AD-ZSM-5 St. Os altos rendimentos em propano obtidos quando do uso da zeólita H-ZSM-5 foram reduzidos quando do uso da AD-ZSM-5 St, porém o incremento de AD-ZSM-5 St no sistema catalítico também promoveu o aumento na produção desta parafina. Este novo perfil de rendimentos pode ser explicado pela diferença entre a atividade das zeólitas protônicas e das zeólitas tratadas com fósforo e desativadas hidrotermicamente. A menor atividade destas últimas reduziu as reações secundárias, principalmente de transferência de hidrogênio, que foram fortemente favorecidas quando do uso da zeólita H-ZSM-5 protônica sem qualquer tratamento hidrotérmico.

No caso da AP-FER St, o rendimento em eteno nos testes de craqueamento do gasóleo a 600 °C foi inferior ao máximo observado para a zeólita H-FER St. Enquanto que, para a AD-ZSM-5 St, ele foi superior ao máximo observado para a zeólita H-ZSM-5 St. Conforme abordado no Capítulo III, dois mecanismos contribuem para a produção do eteno: o mecanismo protolítico monomolecular e o craqueamento por β -cisão de um precursor olefínico maior, proveniente do craqueamento da carga ou da oligomerização de olefinas leves [15-16]. Desta forma, sugere-se que, para a AP-FER St, uma redução dos espaços intra-poros possa ter favorecido a redução da contribuição do segundo mecanismo para a formação do eteno. Por outro lado, para a AD-ZSM-5 St, a diminuição das reações secundárias também pode ter ocasionado uma redução da contribuição do segundo mecanismo, entretanto a redução do consumo do eteno formando etano pelas reações de transferência de hidrogênio pode ter sido preponderante e contribuído para este resultado.

O efeito sinérgico do uso de ambas as zeólitas AP-FER St e AD-ZSM-5 St no

sistema catalítico (AP-FER+AD-ZSM-5+E-cat) foi evidenciado pelo rendimento em propeno na avaliação em condição HOCC, o qual atingiu um valor superior ao observado quando os catalisadores AD-ZSM-5+E-cat ou AP-FER+E-cat foram utilizados. Quando comparadas às zeólitas protônicas, este efeito sinérgico foi observado para a soma dos rendimentos em eteno e propeno. A redução do rendimento em eteno pode ser, então, atribuída a um efeito de diluição pela AP-FER St, que não é tão seletiva a eteno quanto a AD-ZSM-5 St.

Desta forma, o aumento da adição de AP-FER St à mistura, reduzindo a participação da AD-ZSM-5 St, não só favoreceu o craqueamento protolítico na fração leve para gerar propeno, mas também evitou o seu consumo por indesejáveis reações secundárias. Neste sentido, a mistura com maior proporção de AP-FER St (proporção AP-FER/AD-ZSM-5 de 2) foi a que mais contribuiu na produção de propeno com redução do rendimento de parafinas leves e aromáticos na nafta.

6.4. CONCLUSÕES

As zeólitas AP-FER St e AD-ZSM-5 St apresentaram atividade catalítica inferior à das formas protônicas correspondentes. Contudo, a estabilização da FER pela metodologia descrita no Capítulo V resultou em uma significativa retenção de atividade frente a desativação hidrotérmica, tornando-a bastante adequada para a aplicação na condição de HOCC.

A diferença entre o desempenho das zeólitas estabilizadas e desativadas hidrotérmicamente e o das formas protônicas correspondentes (não desativadas) na avaliação em condição de HOCC pode ser explicada pelas diferenças com relação à densidade de sítios ácidos e à acessibilidade, que por sua vez são resultantes dos tratamentos realizados.

De fato, as zeólitas estabilizadas e desativadas hidrotermicamente apresentaram maior seletividade a olefinas leves por reduzirem significativamente as reações de transferência de hidrogênio. Assim, no estudo em condição de HOCC, os rendimentos em olefinas leves foram superiores aos observados com as zeólitas protônicas.

Como observado na avaliação da H-FER e da H-ZSM-5 na condição de HOCC (Capítulo III), o favorecimento ao aumento da olefinicidade dos produtos foi também constatado para a AP-FER St, em relação à AD-ZSM-5 St. Neste caso, o efeito de supressão das reações de transferência de hidrogênio pela AP-FER St foi claramente

demonstrado através da diminuição dos rendimentos em propano e butanos com o aumento do teor de AP-FER St numa ampla faixa.

Analogamente ao observado para o estudo com as zeólitas protônicas (H-ZSM-5 e H-FER), os resultados comprovaram a existência de um efeito sinérgico quando do uso da mistura das duas zeólitas (AP-FER St e AD-ZSM-5 St) na produção de propeno. Esta combinação foi benéfica porque a AP-FER St atuou reduzindo a excessiva ocorrência das reações de transferência de hidrogênio típicas da AD-ZSM-5 St, enquanto que a AD-ZSM-5 St agiu compensando a menor atividade da AP-FER St. Neste sentido, o ideal é a utilização de sistemas catalíticos que contenham em maior proporção a FER do que a ZSM-5.

6.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MENEZES, S. M. C., 2003. *Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido para caracterização de zeólitas industriais*. Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [2] MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., DAMODARAN, K., PRUSKI, M. “Modification of AD-ZSM-5 zeolites with phosphorus. Identification of aluminum species by ^{27}Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 95, pp. 286-295, Jul. 2006.
- [3] BLASCO, T., CORMA, A., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. “Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition”, *Journal of Catalysis*, v. 237, pp. 267-277, 2006.
- [4] CAEIRO, G., MAGNOUX, P., LOPES, J. M., RAMÔA RIBEIRO, F., MENEZES, S. M. C., COSTA, A. F., CERQUEIRA, H. S. “Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 314, n. 2, pp. 160-171, 2006.
- [5] CORMA, A., MENGUAL, J., MIGUEL, P. J. “Steam catalytic cracking of naphtha over ZSM-5 zeolite for production of propene and ethene: Micro and macroscopic implications of the presence of steam”, *Applied Catalysis A: General*, v. 417– 418, pp. 220-235, 2012.
- [6] ZHAO, G., TENG, J., XIE, Z., JIN, W., YANG, W., CHEN, Q., TANG, Y. “Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions

- to produce propylene”, *Journal of Catalysis*, v. 248, pp. 29-37, 2007.
- [7] JIANG, G., ZHANG, L., ZHAO, Z., ZHOU, X., DUAN, A., XU, C., GAO, J. “Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C4 alkanes to produce light olefins”, *Applied Catalysis A: General*, v. 340, pp. 176-182, 2008.
- [8] PETROLEO BRASILEIRO S.A. – PETROBRAS. Lau et al. **Process for obtaining zeolites more resistant to hydrothermal deactivation.** US20070173399. Jul. 26, 2007.
- [9] W. R. GRACE & CO.-CONN. Roberie et al. **Catalyst compositions.** US5194412. Mar. 16, 1993.
- [10] COSTA, A. F., CERQUEIRA, H. S., FERREIRA, J. M. M., RUIZ, N. M. S., MENEZES, S. M. C. “BEA and MOR additives for light olefins production”, *Applied Catalysis A: General*, v. 319, pp. 137-143, 2007.
- [11] KAEDING, W. W., BUTTER, S. A. “Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins”, *Journal of Catalysis*, v. 61, pp. 155-164, 1980.
- [12] ANDERSON, B.G., SCHUMACHER, R.R., VAN DUREN, R., SINGH, A.P., VAN SANTEN, R.A. “An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 181, n. 1, pp. 291-301, 2002.
- [13] KOMATSU, T., ISHIHARA, H., FUKUI, Y., YASHIMA, T. “Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca²⁺-exchanged ferrierite”, *Applied Catalysis A: General*, v. 214, n.1, pp.103-109, 2001.
- [14] SHIGEISHI, R., GARFORTH, A., HARRIS, I., DWYER, J. “The conversion of butanes in HZSM-5”, *Journal of Catalysis*, v. 130, n. 1, pp. 423-439, 1991.
- [15] JOLLY, S., SAUSSEY, J., BETTAHAR, M. M., LAVALLEY, J. C., BENAZZI E. “Reaction mechanisms and kinetics in n-hexane cracking over zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 156, n.1, pp. 71-96, 1997.
- [16] SHIGEISHI, R., GARFORTH, A., HARRIS, I., DWYER, J. “The conversion of butanes in HZSM-5”, *Journal of Catalysis*, v. 130, n. 1, pp. 423-439, 1991.

CAPÍTULO VII

CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES

O presente trabalho se propôs a estudar o potencial da zeólita FER em sistemas catalíticos para a sua aplicação em processos de HOCC bem como os métodos que possam aumentar a retenção dos seus sítios ativos da FER frente à desativação hidrotérmica inerente ao processo.

O potencial uso da zeólita FER em sistemas catalíticos para processos de HOCC foi comprovado neste estudo. O uso da FER favoreceu a maior olefinicidade dos produtos suprimindo as reações de transferência de hidrogênio, ciclização e aromatização. Além disso, os resultados indicaram que, uma vez que a FER possui menor atividade do que a zeólita ZSM-5, ela deve ser empregada no processo de HOCC juntamente com a ZSM-5. Assim, foi comprovada a existência de um efeito sinérgico quando do uso da mistura das duas zeólitas (FER e ZSM-5), tendo sido evidenciado um aumento na produção de olefinas leves, quando do uso de zeólitas protônicas sem qualquer tratamento hidrotérmico, e de propeno, quando do uso de zeólitas desativadas hidrotermicamente (pressão de vapor da água 101,32 kPa, 750 °C por 3 h).

Foi possível também aumentar a retenção dos sítios ativos da FER frente à desativação hidrotérmica inerente ao processo de HOCC e desta forma confirmar que é possível utilizar esta zeólita neste processo. Os três métodos de estabilização da FER com compostos de fósforo investigados demonstraram ser possível aumentar a retenção dos sítios ativos, porém cada método possui uma condição ótima. A inibição da desaluminização da rede cristalina da zeólita frente à desativação hidrotérmica foi associada à presença de espécies aluminofosfatos ou AIPO (picos entre -15 a -50 ppm no espectro de RMN-MAS do ^{31}P) e à interação destes com os sítios ácidos. Foi mostrado que a condição ótima de cada método foi determinada pelo tipo, pela quantidade e pela interação adequada do AIPO com o sítio ácido da zeólita.

O método de impregnação de FER com $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (P-FER) mostrou uma menor interação da FER com as espécies de fósforo com uma menor formação de AIPO quando comparada com a ZSM-5. A impregnação com espécies de fósforo resultou em uma grande quantidade de espécies ortofosfatos livres (pico em torno de 0 ppm no espectro de RMN-MAS do ^{31}P) que permaneceram preferencialmente no interior dos poros. Desta maneira, tanto a menor formação do AIPO como o maior bloqueio dos poros podem ter contribuído com a redução da efetividade deste método na retenção da atividade para a zeólita FER.

A síntese do AIPO com razão P/Al superior a 1 indicou a formação de AIPO cristalino ($Al_{tet-O-P}$) para valores iguais ou inferiores verificou-se a formação de AIPO amorfo distribuído nas seguintes espécies $Al_{tet-O-P}$, Al_{inter} e $Al_{oct-O-P}$. A impregnação direta da FER com gel de AIPO aumentou a efetividade da retenção da atividade da FER. A retenção da atividade só não foi tão efetiva quando do uso de mistura física AIPO/FER, sugerindo restrição de interação entre o AIPO e a estrutura da rede cristalina da zeólita.

Utilizando o melhor método de estabilização de sítios ativos para a FER, impregnação de FER com gel de AIPO, o potencial do uso da zeólita FER após desativação a vapor foi confirmado em avaliação catalítica em condição de processos de HOCC. As diferenças no desempenho catalítico da zeólita FER estabilizada com AIPO e desativada hidrotermicamente com a sua correspondente forma protônica foram interpretadas considerando-se as diferenças na densidade de sítios ativos e acessibilidade aos mesmos. Apesar destas diferenças, a FER quando adicionada aos sistemas catalíticos convencionais do processo de HOCC foi capaz de aumentar a olefinicidade dos produtos, suprimindo as reações de transferência de hidrogênio, ciclização e aromatização.

ANEXO I

ANEXO I – DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE FÓSFORO POR RMN-MAS DO ^{31}P

MENEZES [1] denotou as espécies de fósforo com a seguinte terminologia: QP^n_m , onde n e m representam o número de conectividades de P–O–P e P–O–Al, respectivamente, com coordenação tetraédrica do fósforo.

1. Pico em torno de 0 ppm é atribuído ao PO_4^{3-} de ortofosfatos livres (QP^0_0), que podem incluir o dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), utilizado na impregnação das amostras com fósforo;
2. Pico em torno de -8 ppm é atribuído a ortofosfatos ligados (QP^1_0 e QP^0_1);
3. Pico em torno de -15 ppm é atribuído a grupos terminais ligados ao alumínio (QP^1_1).
4. Picos entre -22 e -33 ppm possuem a seguinte representação: $\text{Al}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{PO}_4^3)_n$ onde $n=3, 2$ e 1 . Estes podem ser atribuídos a espécies de meio de cadeia não ligadas ao alumínio (QP^0_2); espécies de meio de cadeia ligadas ao alumínio (QP^1_2) inclusive bidentadas.
5. Picos com deslocamento químico inferior a -39 ppm são atribuídos a polifosfatos altamente condensados ligados ao alumínio (QP^1_3).

Os resultados obtidos a partir da decomposição dos espectros apresentados na Figuras 4.1, 5.11, 5.13 e 5.17 podem ser observados nas Tabelas A.1, A.2 e A.3.

Tabela A.1 – Espécies de fósforo por análise de RMN-MAS de ^{31}P para as amostras P-FER.

Amostra	P/Al nominal	(1) (≈ 0 ppm)	(2) (≈ 8 ppm)	(3) (≈ 15 ppm)	(4) (≈ 22 ppm)	(5) (< 39 ppm)
P-FER C (P/Al=0,10)	0,10	57,4	12,3	16,5	13,8	-
P-FER C (P/Al=0,25)	0,25	66,5	11,2	11,5	10,8	-
P-FER C (P/Al=0,50)	0,50	72,4	6,7	14,7	6,2	-
P-FER C (P/Al=1,00)	1,00	82,8	3,3	5,4	8,5	-
P-FER St (P/Al=0,10)	0,10	-	16,5	11,9	43,1	19,2
P-FER St (P/Al=0,25)	0,25	34,1	23,6	4,0	18,1	20,2
P-FER St (P/Al=0,50)	0,50	17,1	51,0	5,7	10,4	15,8
P-FER St (P/Al=1,00)	1,00	18,2	41,3	7,0	20,4	13,0

Tabela A.2 – Espécies de fósforo por análise de RMN-MAS de ^{31}P para as amostras AP I (X), AP-FER I (X, 1:1) C, API (X) St e AP-FER I (X, 1:1) St.

Amostra	% P (molar)		
	(2) (-2 a -12 ppm)	(3) (-15 a -19 ppm)	(4) (-22 a - 30 ppm)
API (1,00)	14,8	31,8	50,4
API (1,00) St	23,9	26,8	49,4
AP-FER I (1,00, 1:1)	20,5	16,7	62,7
AP-FER I (1,00, 1:1) St	-	-	-
API (0,80)	27,9	27,0	45,1
API (0,80) St	14,5	27,0	58,5
AP-FER I (0,80, 1:1)	26,8	21,6	51,7
AP-FER I (0,80, 1:1) St	17,4	23,6	58,9
API (0,67)	18,5	29,5	51,9
API (0,67) St	21,5	29,8	48,8
AP-FER I (0,67, 1:1)	44,1	31,3	24,6
AP-FER I (0,67, 1:1) St	25,1	35,4	39,4
API (0,20)	33,9	30,9	35,1
API (0,20) St	12,4	23,0	64,6
AP-FER I (0,20, 1:1)	28,0	26,9	45,2
AP-FER I (0,20 ,1:1) St	35,0	27,0	38,0

Tabela A.3 – Espécies de fósforo por análise de RMN-MAS de ^{31}P para as amostras AP (1,33), AP-FER M (1,33, 1:1) C, AP-FER I (1,33, 1:1) C, AP (1,33) St e AP-FER I (1,33, 1:1) St.

Amostras	% P (molar)		
	QP ₁ ¹ (-14ppm) ⁽¹⁾	AlPO cristalino (~ -29ppm)	Poliosfatos não cristalinos (< -39ppm)
AP (1,33)	-	85,6	14,4
AP (1,33) St	4,7	91,8	3,4
AP-FER M (1,33, 1:1)	-	88,7	11,3
AP-FER M (1,33, 1:1) St	-	100,0	-
AP (1,33)	-	86,8	13,2
AP (1,33) St	25,6	74,4	-
AP-FER I (1,33, 1:1)	5,1	94,9	-
AP-FER I (1,33, 1:1) St	-	100,0	-

⁽¹⁾ Grupos terminais de polifosfatos de cadeia curta ligados à Al (QP₁¹).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MENEZES, S. M. C., 2003. *Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido para caracterização de zeólitas industriais*. Tese de D.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

ANEXO II

ANEXO II – PREPARO DAS AMOSTRAS AP-FER M E AP-FER I

Tabela A.4 – Quantidades de reagentes no preparo das amostras AP-FER M (X, Y:Z) C.

Amostra	Massa de H-FER (g)	Massa de AlCl ₃ .6H ₂ O (g)	Massa de H ₃ PO ₄ (g)	Massa de H ₂ O (g)
AP M (0,80)	0	23,6	9,0	10,6
AP-FER M (0,80, 4:1)	2,5	23,6	9,0	10,6
AP-FER M (0,80, 2:1)	5	23,6	9,0	10,6
AP-FER M (0,80, 1:1)	10	23,6	9,0	10,6
AP M (1,00)	0	19,9	9,5	8,9
AP-FER M (1,00, 4:1)	2,5	19,9	9,5	8,9
AP-FER M (1,00, 2:1)	5	19,9	9,5	8,9
AP-FER M (1,00, 1:1)	10	19,9	9,5	8,9
AP M (1,33)	0	15,8	10,0	7,1
AP-FER M (1,33, 4:1)	2,5	15,8	10,0	7,1
AP-FER M (1,33, 2:1)	5	15,8	10,0	7,1
AP-FER M (1,33, 1:1)	10	15,8	10,0	7,1

Tabela A.5 – Quantidades de reagentes no preparo das amostras AP-FER I (X, Y:Z) C.

Amostra	Massa de H-FER (g)	Massa de AlCl₃.6H₂O (g)	Massa de H₃PO₄ (g)	Massa de H₂O (g)
AP-FER I (0,20, 1:1)	10,0	52,8	5,0	822,0
AP-FER I (0,67, 1:1)	10,0	26,9	8,5	418,5
AP I (0,80)	0,0	23,6	9,0	367,0
AP-FER I (0,80, 1:1)	10,0	23,6	9,0	367,0
AP-FER I (0,80, 1:2)	10,0	11,8	4,5	183,5
AP-FER I (0,80, 1:4)	10,0	5,9	2,2	91,8
AP I (1,00)	0,0	19,9	9,5	309,9
AP-FER I (1,00, 1:1)	10,0	19,9	9,5	309,9
AP-FER I (1,00, 1:2)	10,0	9,9	4,7	154,9
AP-FER I (1,00, 1:4)	10,0	5,0	2,4	77,5
AP I (1,33)	0,0	15,8	10,0	246,0
AP-FER I (1,33, 1:1)	10,0	15,8	10,0	246,0
AP-FER I (1,33, 1:2)	10,0	7,9	5,0	123,0
AP-FER I (1,33, 1:4)	10,0	3,9	2,5	61,5