

CATALISADORES DE FCC MODIFICADOS COM SILOXANO PARA REDUÇÃO DO
ÍNDICE DE ATRITO

Alexandre de Figueiredo Costa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.

Prof^ª. Vera Maria Martins Salim, D. Sc.

Dr. Yiu Lau Lam, Ph.D.

Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc.

Prof. Luís Marcelo Tavares, Ph.D.

Prof. Vitor Teixeira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2006

COSTA, ALEXANDRE DE FIGUEIREDO

Catalisadores de FCC Modificados com Siloxanos
para Redução do Índice de Atrito [Rio de Janeiro]
2006

XVII, 233 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Catalisadores de Craqueamento Catalítico

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Esta Tese é dedicada:

A minha família que sempre me apoiou e
incentivou a fazer o meu melhor.

Agradeço a colaboração de:

- Lam Yiu Lau, por seu incentivo e espírito inovador que inspira a todos que trabalham com ele a ir além do possível.
- Eduardo Falabella Souza-Aguiar, pelos conselhos que me influenciaram decisivamente a iniciar este trabalho.
- Marlon Brando Bezerra de Almeida, Henrique Soares Cerqueira e José Marcos Moreira Ferreira, pelas discussões e idéias que me ajudaram a entender melhor os objetivos deste trabalho e a tentar outros caminhos também.
- Fátima Kousnik que me auxiliou em boa parte dos experimentos contidos nesta tese sempre com muito bom humor.
- Os técnicos do CENPES/TFCC que sempre estiveram disponíveis para ajudar no andamento do trabalho.
- Os técnicos do CENPES/HPE que realizaram várias caracterizações dos materiais estudados.
- Sebastião Cunha, pelas discussões e incentivo no decorrer deste trabalho.
- Carlos, pelas análises de XPS realizadas na COPPE
- Débora, pelas análises de FTIR realizadas na COPPE
- Cristina Martinez, pelo treinamento na execução dos testes catalíticos em unidade MAT e pela discussão dos resultados.
- Avelino Corma, pelo apoio decisivo na realização dos testes catalíticos com os ingredientes puros.
- Oscar Chamberlain que como representante da nossa empresa me disponibilizou os meios para a realização deste trabalho.

- Sonia Cabral, pelas discussões sobre os resultados de RMN apresentados nesta trabalho.
- José Carlos Pinto e Vera Salim, pelas discussões e idéias que acrescentaram muito na forma como entendo a pesquisa e a inovação.

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

CATALISADORES DE FCC MODIFICADOS COM SILOXANO PARA REDUÇÃO DO ÍNDICE DE ATRITO

Alexandre de Figueiredo Costa

Outubro/2006

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

Este trabalho tem como objetivo investigar o comportamento das partículas de catalisador de craqueamento catalítico resultantes da adição de polímeros como modificadores. Os polímeros escolhidos foram os siloxanos, formados por uma longa cadeia de sílica, ligada a radicais orgânicos. A adição dos siloxanos foi realizada de diferentes modos, tanto nos ingredientes de preparo, como misturados nos catalisadores finais. Foi proposto um modelo físico de interação entre os ingredientes dos catalisadores e os siloxanos para explicar o aumento da resistência ao impacto observado nas partículas finais de catalisador. A adição dos siloxanos ao catalisador de craqueamento catalítico reduziu as perdas avaliadas em testes de atrito; porém, o mecanismo básico de quebra de partícula não foi alterado. Os resultados experimentais indicam que a estrutura dos siloxanos pode ser, em parte, preservada no interior das partículas de catalisador, após tratamento térmico. Por isso, o efeito observado foi atribuído à composição global das partículas. Os resultados catalíticos indicam que os siloxanos podem bloquear o acesso aos sítios das zeólitas puras; contudo, o efeito nos catalisadores de craqueamento catalítico pode ser benéfico pela geração de novos sítios ácidos de Bronsted.

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

FCC CATALYST MODIFIED BY SILOXANES FOR REDUCTION OF THE ATTRITION
INDEX

Alexandre de Figueiredo Costa

October/2006

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Vera Maria Martins Salim

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work is to investigate the behavior of the fluid cracking catalyst after addition of polymers to modify some of the final catalyst properties. The selected polymers chosen were the siloxanes that are a long silica chains linked to organic radical branches. The addition of siloxanes into the catalyst was performed by different ways. A physical interaction model between the catalyst ingredients and the siloxanes was proposed to explain the enhanced catalyst impact resistance. The mechanical and catalytical behavior of the final catalyst particles were evaluated. The addition of siloxanes to the catalyst reduced the mass loss observed in attrition tests, although the particle break-up mechanism did not seem to be altered. The experimental results indicate that the siloxane structure was partially preserved inside the particles after burning of the organic constituents. It was concluded that the enhanced catalyst properties were related to the bulk catalyst composition. For pure zeolites, catalytic results showed that the siloxanes can block the access to the zeolite acid sites. However, the observed effects during the catalyst evaluation indicated that addition of siloxanes can be beneficial for catalyst performance due to the generation of additional Brønsted acid sites.

Índice

CAPÍTULO 1	1
Introdução	1
1.1 – O refino e as unidades de craqueamento catalítico	1
1.2 – A questão econômica	3
1.3 – A questão ambiental	4
1.3.1 – O que fazer para minimizar o problema de atrito	5
CAPÍTULO 2	9
O Processo e o Catalisador de FCC	9
2.1 – O Processo FCC na Refinaria	9
2.1.2 – O Processo FCC.....	12
2.1.2.1 – A carga	12
2.1.2.2 – A unidade.....	12
2.2 – Catalisadores de FCC	16
2.2.1 – Preparo do catalisador.....	17
2.2.2 – Zeólita – Síntese e modificação.....	22
2.2.3 – Matriz.....	24
2.2.3.1 – Matriz sintética.....	24
2.2.3.2 – Matriz ativa - Alumina	25
2.2.3.3 – Matriz Inerte - Caulim	25
2.2.3.4 – Algumas considerações sobre a sílica	26
2.3 – Fatores que influenciam o atrito	28
2.3.1 – Propriedades das partículas e processo de produção	28
2.3.2 – Fatores do processo	29
2.3.3 – Relação entre propriedades da partícula e fatores de processo - Velocidade e tamanho de partícula	29
2.3.4 – Modelo para o fenômeno de quebra ou como as partículas quebram?	30
2.3.5 – Por que as partículas quebram?.....	30
2.3.6 – Como é possível medir a resistência das partículas?	31
2.3.7 – Como ocorre o atrito no processo de FCC?	32
2.3.8 – Efeito da composição do catalisador nas suas propriedades.....	33
2.3.9 – Estimativa da energia para quebra	35
2.3.10 – Soluções propostas na literatura para melhorar o índice de atrito	36
2.4 – Como é a estrutura do principal ligante – A sílica	38
2.5 – Como o siloxano pode interagir com a sílica ou com os outros componentes?	39
2.6 – Conclusões	42
CAPÍTULO 3	45
Materiais, Métodos e Procedimentos	45
3.1 – Materiais	45
3.2 – Métodos de caracterização.....	45
3.2.1 – Volume de poros.....	45

3.2.2 – Viscosidade	45
3.2.3 – Índice de atrito	47
3.2.4 – Densidade aparente	48
3.2.5 – Índice de acessibilidade.....	48
3.2.6 – Tamanho de partícula.....	50
3.2.7 – Propriedades texturais.....	50
3.2.8 – Desativação hidrotérmica	50
3.2.9 – Tempo de gelificação.....	50
3.2.10 – Carbono total	51
3.2.11 – Composição por fluorescência de raios X	51
3.2.12 – Espectroscopia de infravermelho	51
3.2.13 – Análises termogravimétricas (TGA e DTG)	51
3.2.14 – Avaliação catalítica em unidade ACE de leito fluido.....	52
3.2.15 – Avaliação catalítica em unidade de leito fixo (MAT)	54
3.2.16 – Acidez por infravermelho	56
3.2.17 – Acidez por adsorção de n-propilamina	56
3.2.18 – Acidez indireta por craqueamento de n-hexano	57
3.2.19 – Microscopia eletrônica de varredura.....	57
3.2.20 – Porosimetria de mercúrio.....	57
3.2.21 – Ressonância magnética nuclear.....	58
CAPÍTULO 4	59
Influência das Variáveis do Preparo nas Propriedades Físicas e Texturais do Catalisador	59
4.1 – Introdução.....	59
4.2 – Efeito do envelhecimento da mistura precursora do catalisador	63
4.2.1 – Planejamento dos experimentos	63
4.2.2 – Resultados e discussão.....	64
4.3 – Comentários finais	70
CAPÍTULO 5	71
Preparo e Caracterização de Sílicas Modificadas com Poli(siloxanos) e Sua Aplicação Como Matrizes para Catalisadores de FCC	71
5.1 – Introdução.....	71
5.2 – Materiais e métodos de preparo	72
5.3 – Resultados e discussão.....	74
5.3.1 – Testes com sisol.....	74
5.3.2 – Testes com compósitos	79
5.4 – RMN da misturas físicas.....	86
5.5 – Comentários Finais.....	88
CAPÍTULO 6	90
Estudo do Índice de Atrito	90
6.1 – Introdução - Os catalisadores.....	90
6.2 – Atrito nos catalisadores de FCC	90
6.3 – Incorporação de PMFS em xileno e PDMS a catalisadores preparados com diferentes tecnologias.....	91
6.3.1 – Evidências da interação entre os siloxanos e os demais ingredientes durante o preparo.	91
6.3.2 – Caracterização do catalisador	94

6.4.1 – Análise de microscopia eletrônica de varredura e da distribuição de tamanho de partícula	101
6.4.2 – Discussão do mecanismo de quebra pele análise da relação entre abrasão e fragmentação	106
6.5 – Tratamento da superfície de catalisadores de alta acessibilidade com PMFS.	112
6.6 – Comentários finais	114
CAPÍTULO 7	115
Avaliação Catalítica com Molécula Modelo e Carga Real.....	115
7.1 – Introdução	115
7.2 – Materiais e métodos	116
7.3 – Resultados e discussão	117
7.4 – Comentários finais	127
CAPÍTULO 8	129
Considerações Finais e Conclusões	129
8.1 – Conclusão	129
8.2 – Trabalhos futuros	131
Referências Bibliográficas.....	133
ANEXO I.....	143
MEV das Amostras de Catalisadores Modificados com PDMS e PMFS antes e após a Desativação	143
ANEXO II.....	168
MEV das Amostras de Catalisadores Modificados com Emulsão de PMFS antes e após o Teste de Atrito	168
ANEXO III.....	189
Testes Catalíticos em Unidade ACE com os Catalisadores Modificados com Siloxanos.....	189
ANEXO IV.....	199
Testes Catalíticos em Unidade MAT com os Ingredientes dos Catalisadores de FCC Modificados com Siloxanos	199

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1 – Capacidade instalada das unidades de FCC (a) mundial (b) no Brasil.</i>	2
<i>Figura 2.1 – Esquema de refino de uma refinaria simples</i>	9
<i>Figura 2.2 – Esquema intermediário de refino</i>	10
<i>Figura 2.3 – Esquema de refino com unidade de coqueamento</i>	11
<i>Figura 2.4 – Esquema de refino com hidrotratamento</i>	11
<i>Figura 2.5 – Esquema da unidade típica de FCC</i>	14
<i>Figura 2.6. Sistema catalítico para unidades de FCC</i>	17
<i>Figura 2.7 – Esquema de preparo do catalisador de FCC</i>	18
<i>Figura 2.8 – Estrutura da zeólita Y</i>	22
<i>Figura 2.9 – Esquema de modificação da zeólita Y</i>	23
<i>Figura 2.10– Teste de atrito multipartículas em leito fluidizado</i>	32
<i>Figura 2.11 – Teste de impacto para uma partícula</i>	33
<i>Figura 2.12 – Esquema de polimerização de sílica e formação da partícula de compósito (a) primeiro passo-partículas de 1 nm, (b) crescimento, (c) envelhecimento, (d) crescimento na presença de outros ingredientes, (E) migração da sílica e (F) interconexões</i>	39
<i>Figura 2.13 – Mistura PMMA-siloxano</i>	40
<i>Figura 2.14 – RMN de ¹³C CPMAS das amostra de PMMA/siloxano A) silicone “Crosslinked” B) PMMA+Silicone c) PMMA puro</i>	40
<i>Figura 2.15 – Modelo de interação entre a sílica e o siloxano representando “ilhas” de siloxano sobre a sílica</i>	41
<i>Figura 2.16 – Modelo de interação sílica-polímero</i>	42
<i>Figura 2.17 – Interação do siloxano com os componentes do catalisador de FCC</i>	43
<i>Figura 3.1 - Teste de atrito Cenpes</i>	47

<i>Figura 3.2 – Ilustração da unidade ACE</i>	52
<i>Figura 3.3 - Esquema do MAT automático do ITQ-UPV</i>	55
<i>Figura 4.1. Esquema qualitativo da distribuição dos componentes na partícula de catalisador de FCC</i>	61
<i>Figura 4.2. Modelos para empacotamento do catalisador.</i>	62
<i>Figura 4.3. Efeito do preparo sobre o índice de acessibilidade .</i>	70
<i>Figura 5.1 – Distribuição de poros das sílicas medida por penetração de Hg</i>	76
<i>Figura 5.2 – Análise de infravermelho das sílicas secas em um secador por atomização</i>	78
<i>Figura 5.3 – Análise de IV das amostras C3-1095 e C3-1095+10% de PMFS</i>	79
<i>Figura 5.4- Análise termogravimétrica da amostra C3-1096 com PDMS</i>	81
<i>Figura 5.5 - Análise termogravimétrica da amostra C3-1099 com PMFS</i>	81
<i>Figura 5.6 - Análise termogravimétrica da amostra C3-1102 com PDMS</i>	82
<i>Figura 5.7 – Relação entre a perda observada e a perda esperada na análise TGA</i>	85
<i>Figura 5.8 – Distribuição de poros medida por penetração de Hg.</i>	85
<i>Figura 5.9 – RMN ²⁹Si NMR MAS – (A) Original, (B) Calcinação 300 °C por 1 hora e (C) Calcinação 800 °C por 5 horas.</i>	87
<i>Figura 6.1 – Viscosidade da mistura precursora do catalisador REF B logo após o preparo</i>	94
<i>Figura 6.2 – Viscosidade da mistura precursora do catalisador REF B após 40 horas</i>	94
<i>Figura. 6.3 - Microscopia eletrônica de varredura – (a) amostra 1132 desativada, (b) amostra 1163 desativada e (c) amostra 1164 desativada.</i>	96
<i>Figura 6.4 - Microscopia eletrônica de varredura – (a) amostra 1132 desativada, (b) amostra 1163 desativada e (c) amostra 1164 desativada</i>	97
<i>Figura 6.5 – PoSD-N2 catalisador convencional</i>	98
<i>Figura 6.6 – PoSD-N2 catalisador de alta acessibilidade</i>	98

<i>Figura 6.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras C3-1502 com diferentes faixas de tamanho de partícula (A) original, (B) 100-150 mesh, (C) 150-200 mesh e (D) 200-325 mesh</i>	101
<i>Figura 6.8 – Distribuição de tamanho de partícula amostra C3-1502 100-150 mesh</i>	102
<i>Figura 6.9 – DTP dos elutriados das amostras C3-1502 com diferentes mesh (A) 100-150 mesh, (B) 150-200 mesh e (c) 200-325 mesh</i>	103
<i>Figura 6.10 – MEV dos elutriados da amostra C3-1502 de 100 a 150 mesh (A) 5h, (B) 10h e (C) 20h</i>	105
<i>Figura 6.11 – MEV das amostras C3-1502 que sobraram na câmara após o teste (A) 100-150 mesh, (B) 150-200 mesh e (C) 200-325 mesh</i>	107
<i>Figura 6.12 – Perda total percentual em função do TMP das amostras iniciais.</i>	108
<i>Figura 6.13 – Perda por abrasão</i>	109
<i>Figura 6.14 – Perda por fragmentação</i>	109
<i>Figura 6.15 – Perda por outro mecanismo</i>	110
<i>Figura 6.16 – Relação fragmentação/abrasão em função do tamanho médio de partícula em micrômetros.</i>	110
<i>Figura 6.17 – DTP das amostras original C3-1502, após o teste e nos tempos 5h, 10h e 20h para as três faixas de PSD estudadas(A) 100-150 mesh, (B) 150-200 mesh e (C) 200-325 mesh</i>	111
<i>Figura 6.18 – Variação da perda por quebra com o tempo</i>	112
<i>Figura 6.19 – Efeito do teor de siloxano e da técnica de adição</i>	113
<i>Figura 7.1 – Conversão do n-decano sobre USY pura e USY tratada com siloxanos</i>	118
<i>Figura 7.2 – Rendimento de gasolina versus conversão total</i>	120
<i>Figura 7.3 – Rendimento de propeno versus conversão total</i>	120
<i>Figura 7.4 – IV da alumina e alumina+PMFS - Acidez de Bronsted e de Lewis</i>	121
<i>Figura 7.5 – Conversão total versus CTO para amostras de alumina</i>	122
<i>Figura 7.6 – Conversão total versus CTO para amostras de USY+H+C</i>	122
<i>Figura 7.7 – Conversão em função da relação catalisador-óleo.</i>	125

<i>Figura 7.8 – Rendimento de GLP versus conversão total.</i>	125
<i>Figura 7.9 – Rendimento de gasolina versus conversão total</i>	126
<i>Figura 7.10 – Rendimento de fundos versus rendimento de coque</i>	126

Lista de Tabelas

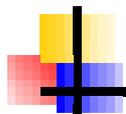
<i>Tabela 1.1 – Capacidade mundial de refino de petróleo</i>	1
<i>Tabela 1.2 – Consumo típico de catalisador por tipo de carga</i>	3
<i>Tabela 1.3 – Perdas de catalisador por atrito (desgaste e quebra)</i>	4
<i>Tabela 2.1 – Principais características da carga de FCC</i>	13
<i>Tabela 2.2 – Condições típicas de operação de uma unidade de FCC</i>	15
<i>Tabela 2.3 - Principais descobertas no sistema catalítico de FCC</i>	19
<i>Tabela 2.4. Exemplo de variáveis independentes para o preparo de catalisadores de FCC.</i>	20
<i>Tabela 2.5. Exemplo de propriedades de catalisadores de FCC</i>	20
<i>Tabela 2.6 – Propriedades típicas da matriz</i>	25
<i>Tabela 2.7 – Aditivos para a modificação da sílica (AMS)</i>	28
<i>Tabela 2.8 – Principais testes de atrito de sistemas particulados</i>	32
<i>Tabela 3.1 – Materiais utilizados</i>	46
<i>Tabela 3.2 – Características do GOP</i>	52
<i>Tabela 3.3 – Condições para as análises de RMN de Si</i>	58
<i>Tabela 3.4 – Condições para as análises de RMN de C e Al</i>	58
<i>Tabela 4.1 - Identificação das amostras</i>	64
<i>Tabela 4.2 - Caracterização dos catalisadores</i>	65
<i>Tabela 4.3 - Sumário da regressão para o Al</i>	67
<i>Tabela 4.4 - Sumário da regressão para o ABD</i>	67
<i>Tabela 4.5 - Sumário da regressão para RETAE</i>	68
<i>Tabela 4.6 - Sumário da regressão para AAI</i>	69

<i>Tabela 5.1- Propriedades dos siloxanos testados</i>	73
<i>Tabela 5.2 - Resumo dos primeiros resultados</i>	75
<i>Tabela 5.3 – Tamanho de partícula</i>	77
<i>Tabela 5.4 – Condições de preparo e caracterização dos testes com compósitos</i>	80
<i>Tabela 5.5 – TGA das amostras de sílica com PDMS</i>	83
<i>Tabela 5.6 - TGA das amostras de sílica com PMFS</i>	84
<i>Tabela 6.1 – Formulação e matérias primas</i>	92
<i>Tabela 6.2 – Propriedades da mistura precursora</i>	93
<i>Tabela 6.3 – Caracterização dos catalisadores</i>	95
<i>Tabela 6.4 – Resultados da análise de MEV após desativação</i>	97
<i>Tabela 6.5 – Resultados da análise de XPS</i>	99
<i>Tabela 6.6 - Dados dos catalisadores</i>	100
<i>Tabela 6.7 – Índice de atrito antes e após tratamento da superfície</i>	113
<i>Tabela 7.1 – Experimentos com componentes</i>	116
<i>Tabela 7.2 – Composição dos componentes</i>	117
<i>Tabela 7.3 – Acidez medida por IV das amostras dos componentes</i>	118
<i>Tabela 7.4 – Caracterização das amostras dos componentes tratadas com siloxanos</i>	119
<i>Tabela 7.5 – Caracterização dos catalisadores</i>	123
<i>Tabela 7.6 – Caracterização após a desativação</i>	124
<i>Tabela 7.7 – Acidez das amostras de catalisador</i>	127

Siglas e Abreviaturas

- a_0 – Tamanho de cela unitária (Tamanho da menor parte da zeólita que mantem a estrutura)
- AAI – (Akzo Accessibility Index) Índice de acessibilidade Akzo
- ABD – (Average Bulk Density) Densidade média
- ABD as – (Average Bulk Density as such) Densidade média sem calcinação
- ACE – (Advanced Catalyst Evaluation) Avaliação avançada de catalisadores
- AI – (Attrition Index) Índice de atrito
- API – Escala de densidade do American Petroleum Institute
- APS – (Average Particle Size) Tamanho médio de partícula (D_{50})
- CCR – (Conradson Carbon Residue) Medida de conteúdo de resíduo de carbono de uma fração
- cSt – Unidade de viscosidade centistokes
- CTO – (Catalyst to Oil Ratio) Relação (massa de catalisador)/(massa óleo)
- DRX – Difração de Raios-X
- DS – Destilação Simulada
- DSC – (Differential Scanning Calorimetry) Calorimetria diferencial de varredura
- DTA – (Differential Thermal Analysis) Análise térmica diferencial
- DTG – (Differential Thermogravimetric Analysis) Termogravimetria diferencial
- FCC – (Fluid Cracking Catalyst) Catalisador de craqueamento em leito fluido
- FID – (Flame Ionization Detector) Detector de ionização de chama
- FRX – Análise química por Fluorescência de Raios-X
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- GPK – Gasóleo pesado de coque
- HVGO – (Heavy VGO) Gasóleo pesado de vácuo
- KVGO – Kuwait VGO
- LS – (Laser Scattering) Técnica de medida de tamanho de partícula espalhamento de luz
- LCO – (Light Cyclo Oil) Óleo leve de reciclo
- MAT – (Microactivity Test) – Teste de atividade catalítica
- au – (Arbitrary Unit) Unidade arbitrária
- MeABP – Ponto de ebulição médio representativo da fração
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MGU – Medidor de Gás Úmido
- MiPV – (Micropore Volume) Volume de Microporos
- MiPV788 – Volume de microporos após a desativação hidrotérmica a 788°C
- MSA – (Mesopore Surface Area) Área associada aos mesoporos
- MSA788 – Área associada a mesoporos após a desativação hidrotérmica a 788°C

PDMS – Poli(dimetil-siloxano)
PMFS – Poli(metilfenil-siloxano)
PoSD – (Pore Size Distribution) Distribuição de tamanho de poros
PRA – (Pore Regulating Agent) Agente regulador de poros
RCR – (Ramsbottom Carbon Residue) Medida de conteúdo de resíduo de carbono de uma fração
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
SA – (Specific Area) Área específica (AE)
SA788 – Área específica após a desativação hidrotérmica a 788°C
SAR – (Silica to Alumina Ratio) Relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
SD – (Spray Dryer) Secador por atomização
SEM – (Scanning Electron Microscopy) Microscopia eletrônica de varredura
SISOL – (Silica Sol) Sol de sílica
SSB – Ácido poli(silícico) estabilizado com amônia
TCD – (Thermal Conductivity Detector) – Detector de condutividade térmica
TG – Termogravimetria
Tx% – Temperatura de em que x% da fração de petróleo encontra-se vaporizada.
UV – Ultravioleta
VGO – (Vacuum Gasoil) Gasóleo de vácuo
VP – Volume de Poros
XPS – (X-ray Photoelectron Spectroscopy) Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X



Capítulo 1

Introdução

1.1 – O refino e as unidades de craqueamento catalítico

O refino de petróleo é uma atividade complexa que exige uma série de diferentes processos para gerar combustíveis e insumos petroquímicos. Anualmente são publicados dados que acompanham a evolução da capacidade instalada dos processos de refino no mundo, considerando os seguintes processos: destilação, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, reforma, coqueamento, alquilação e hidrotreatamento. Considerando-se apenas os processos que envolvem os maiores volumes processados, a Tabela 1.1 resume a capacidade de refino mundial, no final de 2005, para os principais países e para o Brasil¹.

Tabela 1.1 – Capacidade mundial de refino de petróleo

Região/País	Número de Refinarias	Milhares de barris por dia			
		Cru	Craq. Catalítico	Reforma	Hidrocracq.
Estados Unidos	131	17126	5703	3508	1458
China	51	6246	588	156	52
Rússia	41	5340	330	745	57
Japão	31	4672	880	672	173
Coréia do Sul	6	2577	187	236	120
Alemanha	14	2344	360	388	178
Itália	17	2324	310	283	330
Total Mundial	661	85043	14272	11271	4626
Brasil	13	1908	505	24	0

Dentre estes, o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC-“Fluid Cracking Catalyst”) é uma das principais tecnologias de refino em uso no mundo e será descrito detalhadamente no Capítulo 2.

Somando-se as capacidades de processamento no mundo em dezembro de 2005, a capacidade instalada era de 85×10^6 b/dia. Deste volume, 14×10^6 b/dia eram posteriormente processados em unidades de FCC, o que corresponde a 17% do total destilado. No Brasil, em especial, o esquema de refino é baseado em unidades de FCC e esta relação sobe para 27% (1908×10^3 b/dia de carga para as destilações e 505×10^6 m³/dia para as unidades de FCC, respectivamente).

A capacidade das unidades de FCC instaladas na América do Sul dobrou nos últimos 20 anos e o Brasil acompanhou esta tendência de crescimento, como mostrado na Figura 1.1.

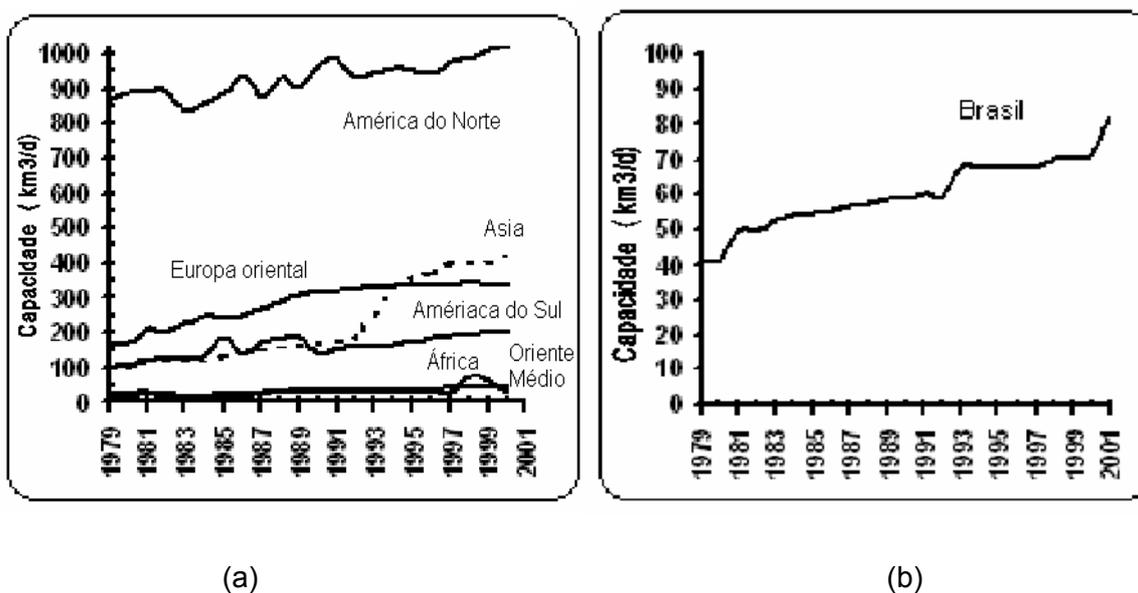


Figura 1.1 – Capacidade instalada das unidades de FCC (a) mundial (b) no Brasil².

No ano 2000, a capacidade mundial de refino das unidades de FCC encontrava-se distribuída em 440 unidades que, juntas, consumiam 470×10^3 t de catalisador³. Isto significa que 470×10^6 kg de catalisador por ano são consumidos para processar 808×10^6 m³ (5,08 bilhões de barris) de carga por ano nas unidades de FCC¹, o que dá um consumo médio de 0,582 (kg de catalisador)/(m³ de carga processada) (0,203 lb/bbl) processado. Biswas e Maxwell citam valores entre 0,287 e 0,573 kg/m³ (0,1 e 0,2 lb/bbl)⁴ e Maselli e Peters citam 0,373 kg/m³ (0,13 lb/bbl)⁵. Ao longo da década de 90 o consumo médio do catalisador caiu por causa do aumento da atividade e da estabilidade dos catalisadores, bem como pelo uso de catalisadores

exaustos reciclados (já usados em outra unidade e reusado) e de cargas mais leves (com preços mais atrativos na década de 90)³. Contudo, a tendência futura é o consumo de cargas cada vez mais pesadas (resíduo), levando a um provável aumento de consumo de catalisador por barril processado. As unidades que processam resíduo podem consumir mais que 1,433 kg/m³ (0,5 lb/bbl) de catalisador, podendo atingir um consumo de 16,2 ton/dia para o processamento de 30x10³ bbl/dia (1,19 lb de catalisador / bbl processado equivalente a 3,411 kg de cat/m³ processado), como citam Ushio e Kamiya⁶. A Tabela 1.2 indica os possíveis tipos de carga e os consumos típicos de catalisadores para cada uma delas.

Tabela 1.2 – Consumo típico de catalisador por tipo de carga

Tipo de Carga	Conradson Carbon Residue CCR (% pp) na carga	Ni + V no catalisador de equilíbrio (ppm)	Consumo de Catalisador (lb/bbl)
Gasóleo de vácuo (VGO)	<0,5	<2000	<0,2
Gasóleo pesado de vácuo (HVGO)	0,5-1,5	>2000	0,2-0,5
Resíduo	>1,5	-	>0,5

1.2 – A questão econômica

Comparando-se com outros processos, o consumo de catalisadores de craqueamento é muito alto. Isto se deve às condições de uso dos catalisadores. Nas unidades de FCC o catalisador circula várias vezes entre o regenerador e o reator, podendo o número de ciclos variar entre 10000 e 30000 para cada partícula, de acordo com o tamanho do inventário da unidade⁷. Durante estes ciclos o catalisador sofre oxidação no regenerador (onde o coque é queimado), redução no “riser” (reator de fluxo ascendente) e desaluminização no retificador. Além disso, a formação de coque em cada ciclo contribui para a desativação⁸. Por isso, as unidades devem ter uma reposição média de catalisador novo da ordem de 3-5 ton por dia. Durante a circulação do catalisador as velocidades atingidas são da ordem de 5-10 m/s. Apesar da alta eficiência dos ciclones que fazem a recuperação das partículas que escapam do processo, uma parte significativa das frações mais finas se perde, contribuindo para a necessidade de reposição. Peters et al. estimam estas perdas em 1% do inventário total da unidade de FCC ao dia⁹ ou ainda em 1 kg de catalisador por tonelada de

coque queimado no regenerador¹⁰. Para uma unidade que processe 6000 m³/d de gásóleo, pode-se fazer uma estimativa de perdas por atrito da ordem de 157,7 ton/ano de catalisador ou algo em torno de US\$ 320 000,00 por ano. A Tabela 1.3 apresenta uma breve descrição dos valores típicos observados numa unidade de FCC.

No caso do Brasil, o volume processado (Tabela 1.1) equivale a aproximadamente 69.000 m³/dia, de maneira que estas perdas somam cerca de US\$ 3,6 x 10⁶ por ano.

1.3 – A questão ambiental

Na operação de refinarias, a maior emissão de particulados está nos gases de combustão que deixam o regenerador de FCC. Em 2004, nos Estados Unidos, o limite de emissões estabelecido pela legislação era de 1 kg de sólidos por 1000 kg de coque queimado na regeneração do catalisador ou uma concentração 80-110 mg/Nm³. Na Europa, neste mesmo ano as legislações impuseram limites que variavam de 80 a 500 mg/Nm³ dependendo do país¹¹. Espera-se uma redução destes limites para 50 mg/Nm³. Uma outra medida quantitativa comumente usada é a opacidade da corrente gasosa efluente que hoje se encontra em níveis de 10 a 20%, correspondendo a emissões que variam entre 0,5 e 1 kg/t de coque queimada no regenerador¹². As emissões na Petrobras em 1999 variavam entre 104 a 1405 mg/Nm³, correspondendo a valores entre 1 e 13,3 kg de particulados por tonelada de coque queimado.

Tabela 1.3 – Perdas de catalisador por atrito (desgaste e quebra)

Carga da unidade (m ³ /d)	6000
Densidade da carga (kg/l)	0,9
Carga da unidade (t/d)	5400
Formação de coque (t/d) 8%	432
Perdas de catalisador por atrito (kg/d) 1kg de cat / ton de coque	432
Perdas de catalisador (t/ano)	157,7
Preço do catalisador (US\$/t)	2000,00
Perdas por atrito (US\$/ano)	315360,00

Os números apresentados até aqui mostram que as perdas de catalisador nas unidades de FCC do Brasil eram, no mínimo, da ordem de 1.8 t/ano, mesmo com sistemas de recuperação de finos baseado em ciclones extremamente eficientes

(99,98%). Ainda assim, em algumas regiões do Brasil, onde as especificações são mais estritas, como em São Paulo, outros equipamentos são necessários para reduzir as emissões de catalisadores para os níveis aceitáveis para uma legislação ambiental mais atual.

As tecnologias convencionais para remoção dos particulados incluem precipitadores eletrostáticos e lavadores de gases; porém, mais recentemente o uso de um terceiro estágio de ciclones tem se mostrado capaz de atingir resultados eficientes, inclusive para adequar o gás de saída do regenerador para a possibilidade de um pós-tratamento para a redução de NOx (“Selective Catalytic Reduction”)¹³.

Além dos equipamentos, novas técnicas de gerenciamento de emissões têm sido discutidas na literatura baseado na identificação sistemática das fontes emissoras e na divulgação de melhores práticas de operação¹⁴.

1.3.1 – O que fazer para minimizar o problema de atrito

Na unidade de FCC o catalisador encontra-se a temperaturas maiores que 500°C no reator e maiores que 700°C no regenerador. A formação de coque desativa o catalisador a cada passagem no “riser”. A queima deste coque é que garante o nível de atividade desejada, servindo ainda como fonte de energia para as reações endotérmicas do craqueamento catalítico. A circulação é muito grande e a massa que passa do regenerador ao “riser” pode atingir até 50 ton/minuto¹⁵ com velocidades de até 50 m/s. Nestas condições a resistência das partículas à quebra pode ser um fator crítico. O valor usado para medir esta resistência à quebra é o índice de atrito. Existem vários métodos que visam a avaliar a susceptibilidade das partículas à quebra, utilizando condições padrões definidas de teste¹⁶. Os testes de maior interesse para a área de FCC são os testes multi-partículas em leito fluidizado, discutidos no Capítulo 3.

Nos leitos fluidizados as partículas sofrem atrito devido às colisões com outras partículas e com as paredes do sistema. Zenz e Kelleher¹⁷ ressaltam que as áreas de maior atrito são a região de distribuição de ar e os ciclones do regenerador, devido à presença de altas velocidades. Nas unidades de FCC pode ocorrer ainda um atrito severo no próprio “riser” devido às altas velocidades atingidas.

Algumas das variáveis que caracterizam os catalisadores podem afetar o nível de emissões nas unidades de FCC, sendo por isso controladas para minimizar as emissões de particulados. Algumas dessas variáveis são a densidade, o tamanho médio de partícula, o índice de atrito e a fração de partículas com tamanho menor que 40 micrômetros. No entanto, outras características do catalisador podem também ser

afetadas durante o seu preparo, impedindo que um mínimo nas emissões seja atingido. O papel de certas propriedades, como a porosidade e a acessibilidade, é cada vez mais claro para o aumento da conversão de cargas pesadas e da seletividade dos catalisadores⁷. Por outro lado, encontram-se na literatura discussões sobre o efeito destas propriedades (como velocidade do gás, diâmetro médio das partículas, fração menor que 40 micrômetros e densidade esquelética) sobre a circulação da unidade de FCC¹⁸, que afetam em muito o desempenho da unidade. Por isso, a solução do problema de emissões de particulados não pode ser equacionada de maneira simples, pois as soluções conhecidas comprometem outras características do catalisador. Além destas limitações, deve-se ainda ressaltar que a erosão dos materiais estabelece mais um compromisso entre a dureza do catalisador e o limite de erosão dos equipamentos que constituem a unidade de FCC⁹. Fica claro que, apesar da preocupação e dos esforços significativos para a redução das emissões de particulados nas unidades de FCC ainda existem áreas onde o conhecimento e as diversas possibilidades técnicas ainda não foram abordadas exaustivamente.

Sendo assim, os objetivos principais deste trabalho são:

- Estudar o preparo de catalisadores de FCC, usando o bem conhecido processo *sisol*, para verificar a possibilidade de introduzir melhorias no processo de preparo, com impacto positivo nas propriedades dos catalisadores;
- Testar como certos aditivos (siloxanos) introduzidos durante o preparo de catalisadores afetam a atividade e as propriedades de desempenho do catalisador final;
- Avaliar como o índice de atrito responde a modificações das técnicas de preparação do catalisador e à introdução de aditivos;
- Discriminar entre um modelo de resistência das partículas baseado na superfície ou nas características globais das partículas dos catalisadores de FCC.
- Avaliar a interação dos aditivos (siloxanos) com os componentes do catalisador e estudar como essa interação afeta a atividade catalítica.

Esta tese está dividida em oito capítulos. No Capítulo 2 faz-se uma breve apresentação do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e do processo de preparo de catalisadores de FCC. Apresentam-se também possíveis modelos usados para explicar a interação entre os ingredientes do catalisador de FCC e os siloxanos usados como aditivos.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e os métodos experimentais utilizados no decorrer do trabalho.

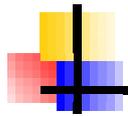
No Capítulo 4 são apresentados testes de preparo de catalisador com o sisol padrão, visando a aumentar a interação entre as partículas do sisol, sem comprometer características tais como densidade e porosidade. Os objetivos são mostrar que modificando as variáveis de preparo do catalisador, dentro de limitações estabelecidas pelo processo, não é possível atingir uma melhoria no índice de atrito sem comprometer outras propriedades importantes; e discutir o modelo de interação das partículas.

No Capítulo 5 foram preparadas de maneira inovadora amostras de compostos híbridos (com aditivos). São apresentados os resultados dos testes de preparo em planta piloto realizados com sílicas e compósitos modificados com siloxanos, assim como é feita a caracterização dos materiais obtidos. Os principais objetivos deste capítulo são verificar a possibilidade de preparar em escala piloto materiais híbridos com os siloxanos e verificar o efeito dos siloxanos nas propriedades dos materiais tratados. Mostra-se que, mesmo com pequenos teores de siloxano, as propriedades macroscópicas dos materiais são modificadas. Mostra-se em particular que o índice de atrito pode ser reduzido com esta estratégia. A interação do siloxano com sílica pelo processo sol gel é descrita na literatura, contudo foi possível observar por RMN, pela primeira vez, a interação do siloxano e do tri-hidróxido de alumínio, após impregnação e a calcinação do material híbrido, e verificar que a estrutura linear do siloxano é parcialmente preservada.

No Capítulo 6 apresentam-se resultados inovadores gerados pelo estudo do preparo dos catalisadores de FCC modificados com poli(dimetil-siloxano) e poli(metil-fenil-siloxano), segundo duas diferentes tecnologias. Verifica-se por XPS que a superfície dos catalisadores modificados com siloxanos não se altera. O mecanismo de quebra das partículas de FCC antes e após a modificação com os siloxanos é investigado, utilizando como ferramentas os testes multipartículas em leito fluido, a análise do material após o teste por MEV e a análise da distribuição de tamanho de partículas. Mostra-se que ocorre redução do índice de atrito nos compostos que têm siloxanos. As massas de fragmentos menores que 7 micrômetros e maiores que 7 micrômetros são reduzidas, indicando que tanto a fragmentação como a abrasão foram reduzidas. Fica evidente também que a morfologia tem um papel fundamental no índice de atrito, uma vez que, após o teste de atrito, as partículas de catalisador ficam completamente lisas. Há uma forte indicação de que a dissipação de energia durante o choque das partículas é maior nos compostos aditivados, embora medidas adicionais sejam necessárias para comprovar esta hipótese.

No Capítulo 7 estuda-se o efeito catalítico obtido pelo preparo de catalisadores de FCC, em escala piloto, usando-se siloxanos como aditivos. As principais características físicas e químicas são analisadas. O catalisador aditivado apresenta atividade catalítica melhor ou igual à do catalisador de referência e maior seletividade para frações leves (GLP+gasolina). Na tentativa de explicar os efeitos catalíticos observados, foram preparadas amostras dos componentes do catalisador modificados com siloxanos e a atividade catalítica para o craqueamento de n-decano foi estudada. Uma boa explicação que surge da análise dos dados é que o aumento da acidez total do catalisador modificado, medida por adsorção de n-propilamina, justifica o aumento de atividade.

No Capítulo 8 apresentam-se as principais conclusões e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros. Considerando-se o modelo físico proposto para explicar a interação entre os ingredientes do catalisador de FCC e os siloxanos, pode-se dizer que o siloxano fica ligado quimicamente aos ingredientes do catalisador sem migrar para a superfície das partículas. É provável que se estabeleçam ligações químicas com todos os ingredientes, de maneira que o siloxano mantém parte da estrutura linear após a desativação do catalisador (788°C/5h), o que aumenta a resistência das partículas e reduz o índice de atrito. A migração da sílica para a superfície durante a secagem e a morfologia final das partículas não se altera com a aditivação. Assim, o efeito do siloxano sobre as propriedades do catalisador é mais global do que superficial.



Capítulo 2

O Processo e o Catalisador de FCC

2.1 – O Processo FCC na Refinaria

O processo de FCC é o coração das refinarias atuais. Alguns fluxogramas simplificados indicam como a unidade de FCC se enquadra em diferentes esquemas de refino. Basicamente, o petróleo cru chega à refinaria e é primeiramente processado em uma unidade de destilação atmosférica, que pode produzir produtos de várias faixas de destilação, como GLP, nafta, querosene, diesel e óleo combustível (Figura 2.1).

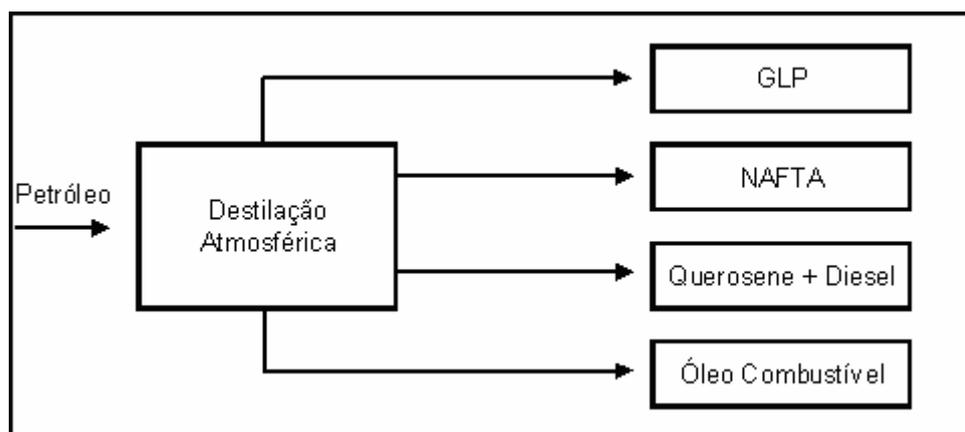


Figura 2.1 – Esquema de refino de uma refinaria simples

Em geral, o resíduo atmosférico, retirado do fundo da torre de destilação atmosférica, é enviado para uma segunda torre de destilação que opera a vácuo e, por isso, tem condições de retirar alguns produtos intermediários do resíduo atmosférico.

Um produto intermediário chamado de gasóleo (VGO-“Vacuum Gasoil”), pode ser enviado para a unidade de craqueamento catalítico para produzir gasolina e GLP a partir desta carga (Figura 2.2).

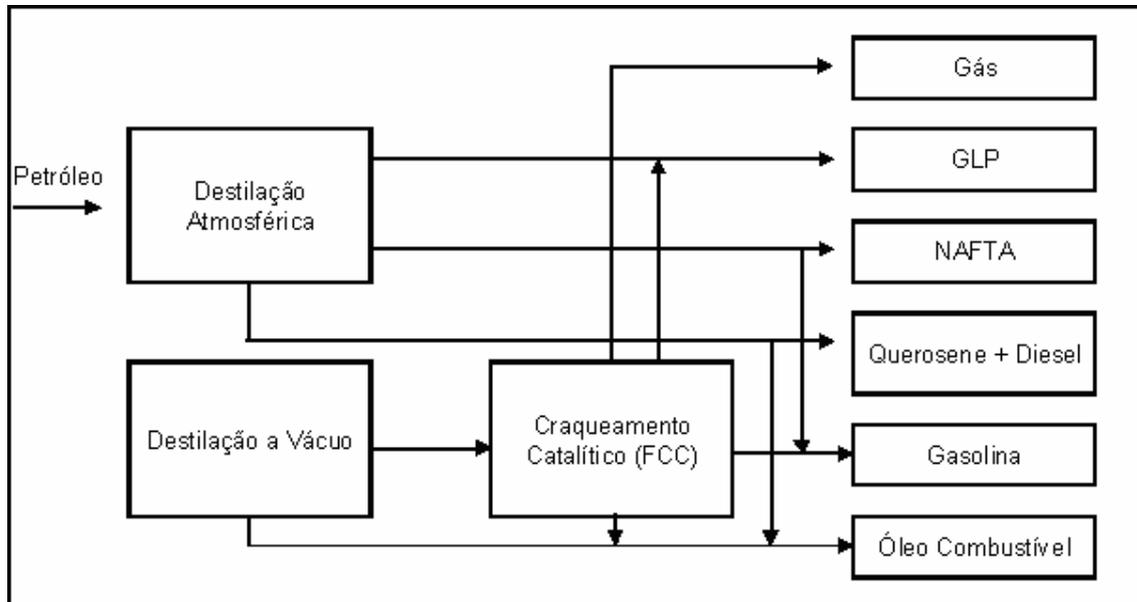


Figura 2.2 – Esquema intermediário de refino

As Figuras 2.3 e 2.4 mostram a evolução dos esquemas de refino, em que podem ser produzidos produtos que atendam a especificações mais exigentes. Na Figura 2.3 é apresentado um esquema de refino que inclui a unidade de coqueamento. Esse esquema, além da produção de coque para a fabricação de eletrodos, permite também a produção de GLP, gasolina, nafta, óleo diesel e gasóleo de coque (GPK), que pode ser enviado como carga para a unidade de FCC. O esquema da Figura 2.4 é mais flexível, podendo produzir mais óleo diesel e menos gasolina, adaptando a capacidade de produção às demandas do mercado por mais diesel e menos gasolina.

O hidrotratamento permite o pós-tratamento de algumas frações como o LCO e a nafta, podendo gerar mais óleo diesel e menos gasolina, com uma qualidade superior à das configurações anteriores.

Finalmente, podem ser incluídas diferentes unidades a estes esquemas de refino para produzir diesel (HCC) ou gasolina (alquilação ou isomerização) de alta qualidade.

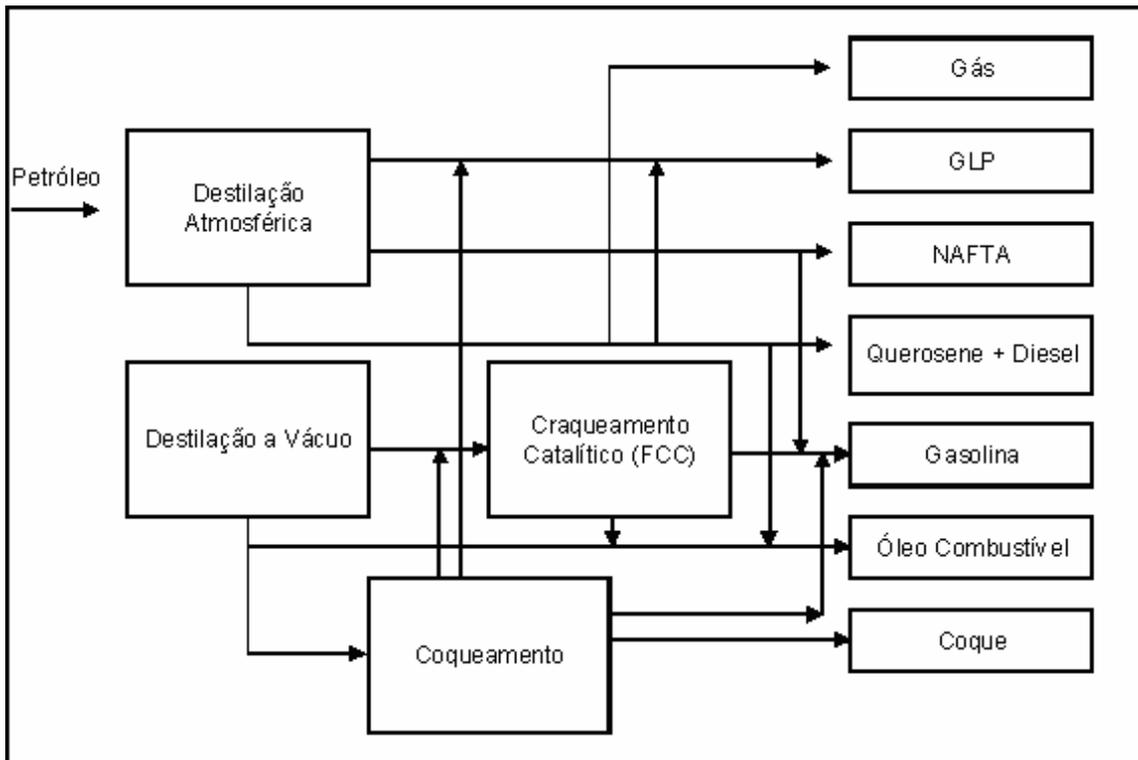


Figura 2.3 – Esquema de refino com unidade de coqueamento

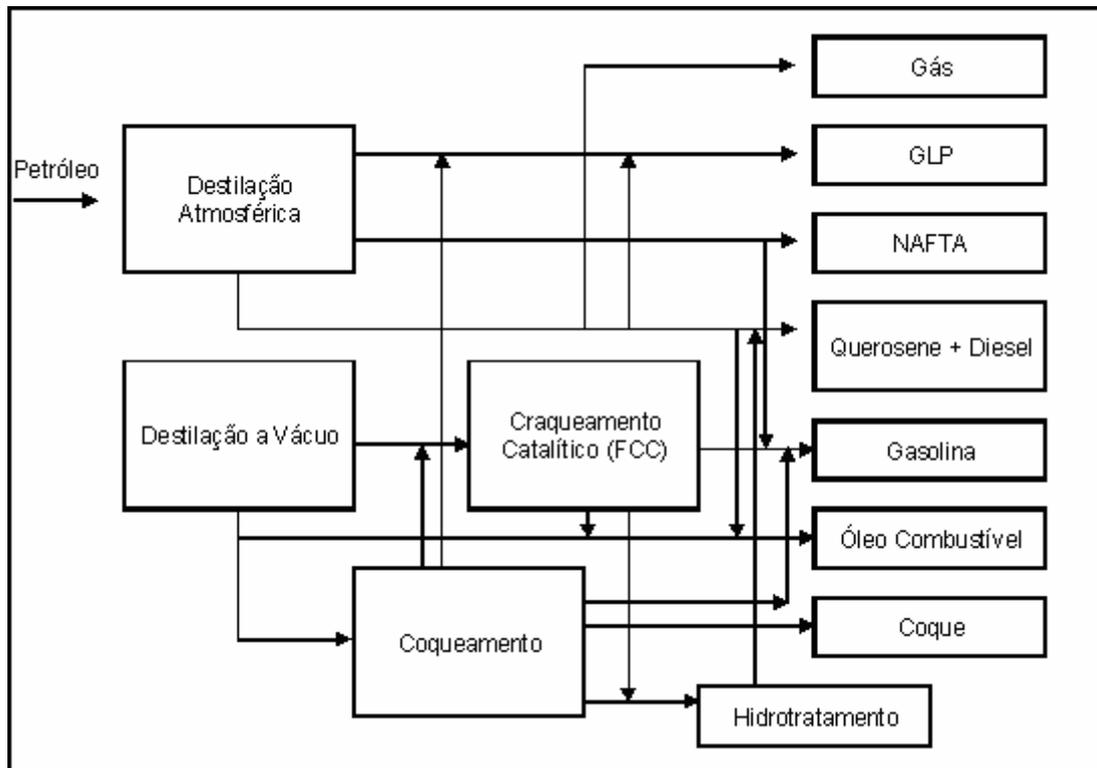


Figura 2.4 – Esquema de refino com hidrotratamento

2.1.2 – O Processo FCC

2.1.2.1 – A carga

A carga da unidade de FCC, vinda de diversas fontes, em separado ou em misturas, tem como características fundamentais as variáveis apresentadas na Tabela 2.1. O primeiro VGO da Tabela 2.1 (VGO1) foi apresentado por Lappas et al.¹⁹ como sendo uma carga não hidrotratada, enquanto o HVGO (“Heavy VGO”) foi reportado por Otterstedt²⁰. Pouwels et al. reportaram cargas de Gasóleo (VGO2) e resíduos médio e pesado²¹.

No mundo como um todo, e no Brasil em especial, a qualidade da carga tem deteriorado. No Brasil, do início dos anos 80 até 1995, com o aumento da produção em águas profundas, a densidade média das cargas de FCC passou de 0.9082 g/cm³ para 0.9297 g/cm³. Nesse período, o resíduo de carbono Ramsbottom (RCR) aumentou de 0.5 %pp para 1.5 %pp²². Os crus brasileiros não apresentam teores elevados de enxofre; contudo, o nitrogênio básico é alto e os teores aumentaram de 240 ppm para 850 ppm no mesmo período. Os metais contaminantes, como níquel e vanádio, também estão presentes em quantidades significativas nos crus brasileiros, e aumentaram em média de 0,5 para 2,5 ppm no mesmo período. Atualmente, a Petrobras tem duas unidades processando 100% de resíduo atmosférico, cujas principais características² estão descritas na Tabela 2.1.

O vanádio contaminante da carga afeta fortemente a desativação, destruindo a zeólita, principalmente na presença de sódio²³. O níquel promove as reações desidrogenantes no “riser”²⁴. A tendência à formação de carbono tem grande influência no balanço de energia da unidade de FCC, já que o calor desprendido devido à combustão do coque no regenerador deve satisfazer à demanda total de calor da unidade.

2.1.2.2 – A unidade

Uma breve descrição do processo é apresentada a seguir para facilitar a compreensão da tecnologia de FCC, pois esta tem evoluído e mudado muito no mundo ao longo das últimas décadas. Na Petrobras esta evolução tem sido na direção de permitir o processamento de cargas cada vez mais pesadas, com maiores quantidades de catalisador e temperaturas mais elevadas; ou seja, com maior severidade²⁵.

Tabela 2.1 – Principais características da carga de FCC

Código	VGO1	VGO2	HVGO	Resíduo médio	Resíduo	Resíduo Pesado
Densidade (g/cm ³)	0,9195	0,9250	0,9058	0,9460		0,9480
grau API		21,4		18,0		19,0
S (%pp)	2,13	2,90	0,40	0,70		0,70
Viscosidade cSt, 50°C	31,7		34,0			
Resíduo de Carbono	0,69	0,50 (CCR)	0,40 (RCR)	3,30 (CCR)	8,00 (RCR)	11,40 (CCR)
N ₂ (ppm)	500 Nit Bas		1000 Total		1900 Nit Bas	
Ni (ppm)			0,2		15,0	
V (ppm)			-		15,0	
Destilação ASTM D1160 (C)						
T50%	459	442		504		520
T5%		357	346	420		386
T20%	353					
T80%	503					
T95%		542	544	586		668

CCR – “Conradson Carbon Residue”

Em 1942, a Kellogg colocou em operação a sua primeira unidade de craqueamento catalítico, em Baton Rouge (USA). Inicialmente, as demandas do mercado eram pela produção de gasolina de alta octanagem; contudo, com o passar do tempo, alta atividade e alta resistência aos metais foram sendo cada vez mais necessárias aos catalisadores. Hoje em dia, a demanda tem sido cada vez maior pela produção de olefinas leves e isômeros ramificados, para produção de gasolina reformulada²⁶. Para que se possa atingir todos estes diferentes objetivos, requer-se uma flexibilidade muito grande do processo e uma ampla variedade de formulações de catalisador. Por isso, não chega a surpreender o fato de que os processos de FCC usam mais de 150 diferentes tipos de catalisadores.

Numa unidade típica de FCC mostrada na Figura 2.5, o primeiro passo é o pré-aquecimento da carga, que atinge temperaturas entre 200-350°C. Após o pré-aquecimento, a carga é injetada na base do “riser” com uma pequena quantidade de vapor (0,5-3%pp), que ajuda na atomização dos hidrocarbonetos e reduz a formação

de coque. Neste ponto, a carga encontra o catalisador regenerado a 700-720°C, resultando em vaporização rápida e rápida aceleração dos gases e do catalisador para a subida no “riser”. À medida que sobem, os gases sofrem craqueamento, ocorrendo também uma expansão por causa do aumento do número de moles. Assim, são atingidas velocidades da ordem de 7,5 m/s. O tempo de residência no “riser” típico varia entre 2 e 10 s. Ao final do “riser”, a temperatura atinge cerca de 580°C, sendo controlada pela circulação de catalisador quente.

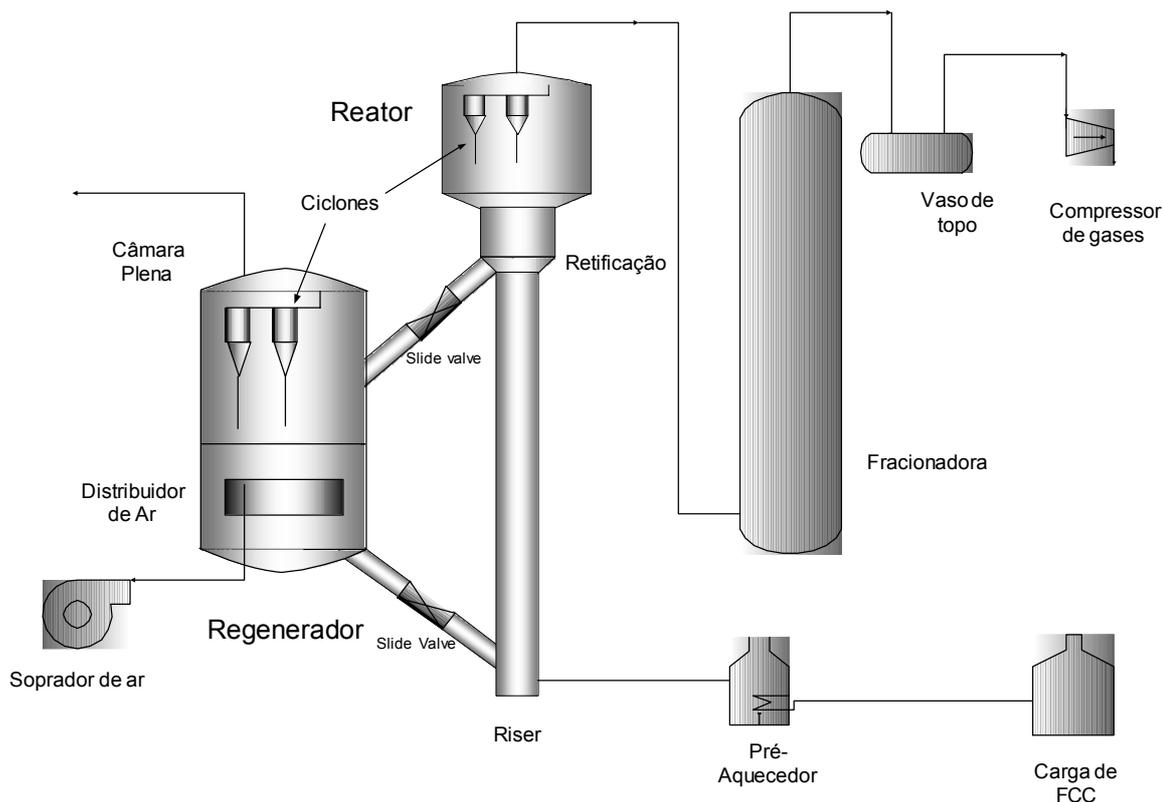


Figura 2.5 – Esquema da unidade típica de FCC

Em um sistema de ciclones abertos, a mistura catalisador-hidrocarbonetos atinge a área do reator onde ocorre a primeira separação do catalisador e dos hidrocarbonetos. A mistura entra no sistema de ciclones do reator, onde ocorre a separação dos produtos (que seguem para o vaso de separação de topo) e do catalisador (que retorna para o reator para a área de retificação). Na retificação é injetado vapor d’água, para deslocar os hidrocarbonetos ocluídos nas partículas do catalisador e ajudar a separação dos produtos. Em um sistema de ciclones fechados, a configuração muda e a mistura catalisador-hidrocarbonetos entra primeiro no sistema de ciclones, ocorrendo uma separação mais rápida.

Em seguida, o catalisador coberto de coque é transportado por gravidade para o regenerador. No regenerador o catalisador sofre a queima do coque através do ar injetado pelos sopradores nos distribuidores. A queima do coque fornece o calor necessário para as reações de craqueamento endotérmicas. Duas regiões distintas são formadas: uma região chamada de fase densa e outra região chamada de fase diluída. Na fase densa ocorre a queima do coque, em geral com um excesso de ar da ordem de 0,5 a 2%. Uma vez regenerado, o catalisador repete novamente o ciclo de reação-regeneração. Em uma unidade comercial de craqueamento catalítico o catalisador circula inúmeras vezes. Com o passar do tempo, o catalisador se desativa pela interação com os metais, desaluminização da zeólita e redução de área²⁷. Estima-se que uma partícula de catalisador deve passar em média umas 15000 vezes através deste ciclo durante a sua vida útil, estimada entre 2 e 3 meses²⁸. A Tabela 2.2 apresenta as condições típicas de operação de uma unidade de FCC da literatura²⁹.

Tabela 2.2 – Condições típicas de operação de uma unidade de FCC

"riser"	
Temperatura base, °C	550
Temperatura topo, °C	510
Pressão, atm	3
Razão catalisador/óleo	6
Tempo de residência de gás, s	5-7
Velocidade do gás, m/s	6-7,5 ³⁰
Densidade do leito na base, g/cm ³	0,08 ³⁰
Densidade do leito no topo, g/cm ³	0,05 ³⁰
"Slip ratio" (vgás/vcatalisador)	2,5-3,5 ³⁰
Regenerador	
Temperatura nos ciclones, °C	650-760
Razão molar CO/CO ₂	0,7-1,3 : 1
Pressão do fundo do leito fluido, atm	3,5
Velocidade superficial do gás, m/s	0,60
Tempo de residência do sólido, s	30
Teor de coque na entrada, %pp	0,8
Teor de coque na saída, %pp	<0,1

É importante ressaltar que inúmeros artigos da literatura estudam o efeito da distribuição radial de velocidades nos leitos fluidizados. As velocidades no centro do “riser” são bem maiores que a velocidade média. A velocidade nas proximidades das paredes tende a ser próxima de zero. Tipicamente, em um “riser” diluído a velocidade do gás no centro atinge cerca de 1,5 a 2 vezes a velocidade superficial do gás, enquanto uma velocidade muito mais baixa e próxima de zero pode ser encontrada nas vizinhanças da parede³¹. Um efeito associado à distribuição de velocidades no “riser” é a mistura axial e lateral do leito, muitas vezes associado a mudanças da eficiência catalítica do sistema³².

A modelagem das unidades de FCC é complexa e requer modelos da hidrodinâmica do escoamento e da cinética das reações. Inúmeros artigos discutem as diversas etapas do processo e as técnicas usadas para modelá-las^{33,34,35,36}. Contudo, nenhum destes trabalhos leva em consideração o índice de atrito das partículas. Este é, portanto, um assunto a ser ainda explorado.

2.2 – Catalisadores de FCC

Os catalisadores de FCC podem ser divididos em três categorias principais³⁷, dependendo dos objetivos perseguidos pelos refinadores: (i) catalisadores para a maximização de produtos de alto valor agregado, (ii) catalisadores para a melhora na qualidade da gasolina e (iii) catalisadores para minimização das frações mais pesadas (resíduo). Os catalisadores de FCC atuais contêm três componentes principais: a zeólita, a matriz inerte e a matriz ativa. Estes componentes englobam uma ampla variedade de materiais que atendem a diferentes objetivos dos refinadores. Assim, os catalisadores são, de fato, um compósito.

A zeólita, como cita Corma³⁸, confere ao catalisador de FCC:

- 1) alta concentração de sítios ativos para a reação;
- 2) alta estabilidade térmica e hidrotérmica;
- 3) alta seletividade.

Já as matrizes conferem à partícula:

- 1) porosidade;
- 2) acidez;
- 3) resistência a metais;
- 4) integridade física.

A porosidade confere ao catalisador a capacidade de difundir de forma mais rápida e eficiente às moléculas da carga e dos produtos através da partícula. A acidez da matriz é importante para aumentar a eficácia do craqueamento de moléculas mais pesadas, uma vez que é impossível o acesso de moléculas de alto peso molecular aos sítios internos da zeólita. A resistência aos metais é um papel fundamental da matriz, já que a zeólita pode ser destruída pela presença de vanádio. Destaca-se ainda o papel de ligante desempenhado pela matriz, mantendo a integridade física da partícula, uma vez que a zeólita não pode formar uma partícula resistente ao atrito, como exigido pelo processo de fluidização.

Os catalisadores podem incluir ainda ingredientes funcionais para, por exemplo, reduzir o teor de enxofre dos produtos, aumentar a resistência aos contaminantes metálicos, promover a combustão do gás carbônico (CO) a dióxido de carbono (CO₂), reduzir a emissão de compostos nitrogenados (NO_x) e aumentar a octanagem da gasolina. Algumas destas funções podem ser ainda desempenhadas por uma segunda partícula do sistema catalítico, ou seja, um aditivo. Em alguns casos, podem-se usar misturas físicas de dois ou mais catalisadores ou de aditivos e catalisadores. A Figura 2.6 dá uma idéia da complexidade destes sistemas².

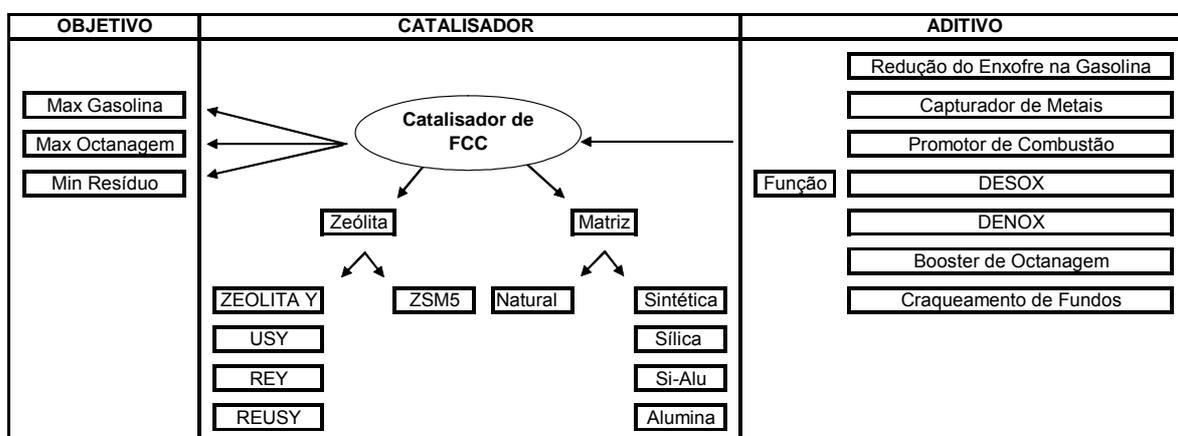


Figura 2.6. Sistema catalítico para unidades de FCC

2.2.1 – Preparo do catalisador

Como já foi ressaltado, existem hoje disponíveis para o mercado mais de 150 diferentes tipos de catalisadores de FCC. A evolução para este patamar de tecnologia começou na década de 40, com os catalisadores amorfos, seguidos depois pelos catalisadores que têm como principal ingrediente uma fase cristalina (zeólita). A transição entre estes dois períodos começou em 1964, após a descoberta de Planck e

Rosinski de que a diluição da zeólita em uma matriz relativamente inerte previne a rápida desativação pela formação de coque³⁹. Biswas e Maxwell⁴ apresentaram uma tabela cronológica com as principais descobertas para o sistema catalítico de FCC (Tabela 2.3).

O preparo do catalisador de FCC consiste na formação de um compósito na forma de partículas com tamanhos variando entre 20 e 150 micrômetros. O preparo, como ilustrado na Figura 2.7, começa em um reator, onde são dosados os ingredientes (como alumina, zeólita, caulim e sílica). A suspensão é enviada então para um secador por atomização (SD), onde a secagem das gotas atomizadas ocorre a temperaturas que variam de 120 a 450°C . Após a passagem pelo secador por atomização, as partículas na forma de pó são enviadas para um sistema de separação por tamanho, que pode incluir um ciclone e um classificador, para que as especificações de tamanho médio de partícula e de frações de partículas com tamanhos menores que 40 micrômetros e menores que 20 micrômetros sejam garantidas. Após a seleção adequada dos tamanhos de partícula, o catalisador é enviado para uma estocagem intermediária em silos.

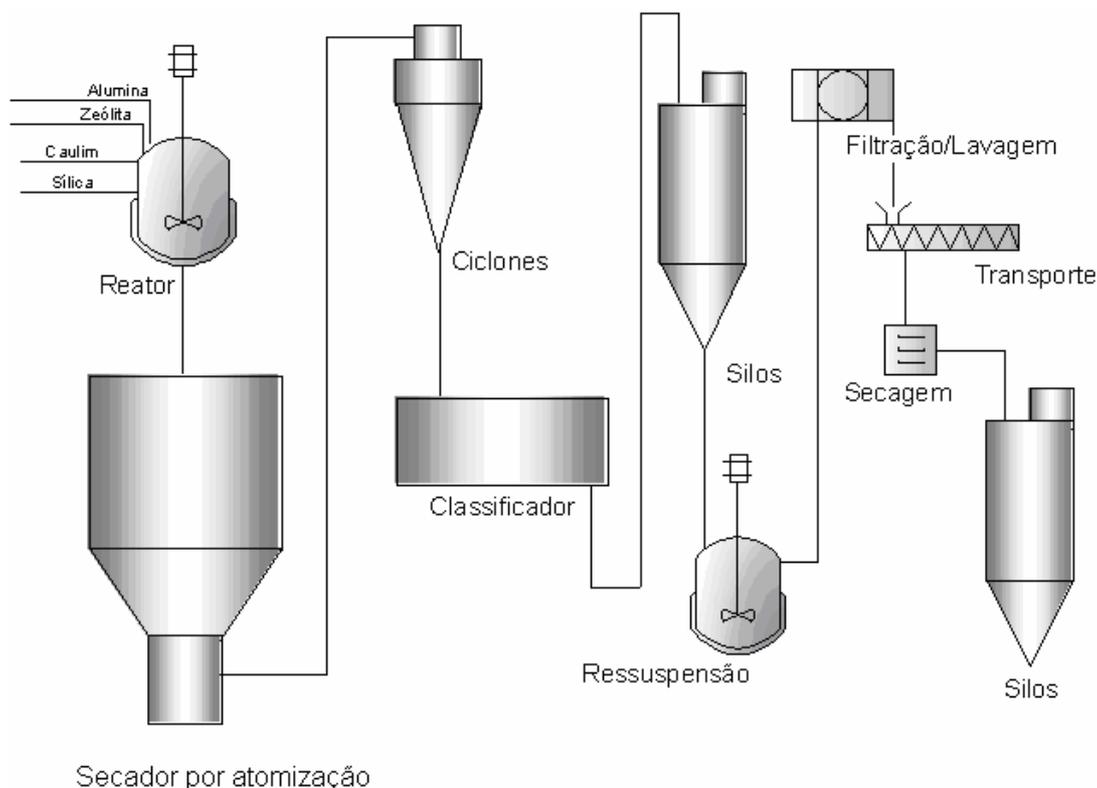


Figura 2.7 – Esquema de preparo do catalisador de FCC

Em geral, as matérias primas (alumina, zeólita, caulim e sílica) apresentam sais como sulfato de sódio; por isso, após a estocagem, o catalisador deve passar por uma etapa de lavagem, para remover o excesso de sais presentes. Ocorre então a ressuspensão, seguida de uma filtração e lavagem com sulfato de amônio para remoção do sódio residual. Uma segunda etapa de lavagem com água é necessária para a remoção do sulfato de amônio. A torta é então ressuspensa e transportada para a etapa final de secagem em um “flash dryer”, operando a aproximadamente 140°C. O pó seco é enviado para o armazenamento final em silos.

Tabela 2.3 - Principais descobertas no sistema catalítico de FCC

1942	Catalisador de baixa alumina (“clay basis”)
1947	Catalisador sintético
1952	Catalisador de alta alumina
1964	Catalisador com zeólita
1967	Catalisador com zeólita ultra-estável
1974	Promotor de combustão
1975	Passivador de vanádio (Sb-Sn)
1978	Catalisador para maximização de octanagem
1980	Redutor de SO _x
1983	Uso da ZSM-5
1984	Capturador de vanádio
1985	Extração de AFR da zeólita
1986	Estabilização química da zeólita
1987	Ênfase na tecnologia da matriz
1988	Zeólitas com estruturas sem defeitos.
1990 ⁴⁰	Aditivo para redução de emissões de NO _x
1995	Redutor de enxofre na gasolina

De uma maneira geral, as variáveis apresentadas na Tabela 2.4 determinam a qualidade de um catalisador de FCC após a etapa de preparo. A Tabela 2.4 reforça a idéia da extensão da área de preparo de catalisadores de FCC. Alterações em praticamente quaisquer das variáveis apresentadas podem conduzir a diferentes catalisadores e propriedades finais.

Após o preparo, um catalisador de FCC deve possuir inúmeras características. As principais características desejadas são destacadas na Tabela 2.5. Estas características serão discutidas com mais detalhes no decorrer deste texto. As ferramentas utilizadas para caracterizar essas propriedades serão descritas no Capítulo 3. Cabe aqui uma breve apreciação sobre os objetivos das análises efetuadas.

Tabela 2.4. Exemplo de variáveis independentes para o preparo de catalisadores de FCC.

Variáveis Independentes	Unidade	Mín	Máx
TEOR DE ZEÓLITA	%pp	10	50
TEOR DE MATRIZ INERTE	%pp	10	50
TEOR DE ALUMINA	%pp	0	40
SÓLIDOS DA ALUMINA	%pp	20	35
TEOR DE Na ₂ O NA ZEÓLITA	%pp	1,0	5,0
TEOR DE RE ₂ O ₃ NA ZEÓLITA	%pp	0	16
SÓLIDOS DA ZEÓLITA	%pp	20	35
TAMANHO MÉDIO DA ZEÓLITA	µm	2,0	6,0
SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DA ZEÓLITA	m ² /g	620	700
VOLUME DE MICROPOROS DA ZEÓLITA	cm ³ /g	0,260	0,300
TEMPERATURA DA MISTURA ANTES DO SD	°C	20	50
TEMPERATURA DO SECADOR POR ATOMIZAÇÃO (ENT)	°C	500	540
TEMPERATURA DO SECADOR POR ATOMIZAÇÃO (SAI)	°C	110	160

Tabela 2.5. Exemplo de propriedades de catalisadores de FCC

Variáveis Dependentes	Unidade	Mínimo	Típico ¹	Máximo
TEOR DE Na ₂ O	%	0,09		1,39
TEOR DE RE ₂ O ₃	%		1	
RELAÇÃO SiO ₂ /Al ₂ O ₃ MOLAR (SAR)			6	
ÁREA ESPECÍFICA (SA)	m ² /g	158	412	458
VOLUME DE MICROPOROS (MiPV)	cm ³ /g	0,026		0,145
ÁREA DE MESOPOROS (MSA)	m ² /g	38	139	184
CRISTALINIDADE	%	9,2		43,4
TAMANHO DE CELA UNITÁRIA ² (a ₀)	Å		24,49	
VOLUME DE POROS (VP)	cm ³ /g	0,22	0,198	0,40
DENSIDADE APARENTE (DA)	g/cm ³	0,66	0,9	0,98
ÍNDICE DE ATRITO (IA)	%	0,7		20,2
ÍNDICE DE ACESSIBILIDADE (AAI)	µmol			
PARTÍCULAS <40 µm	%	9		25
PARTÍCULAS <20 µm	%	0		3
TAMANHO DE PARTÍCULA	µm	58	70	92

1. Faixa para o catalisador apresentado na referência ⁴¹

2. Cella Unitária-menor unidade de material que mantém todas as suas características

A composição do catalisador é fundamental para validar o preparo em termos de dosagem dos ingredientes. Por exemplo, uma sobredosagem de alumina levaria a um desvio significativo para mais no teor de Al_2O_3 , causando uma queda no SAR e alterando a seletividade do catalisador, já que a matriz desempenha um papel importante na seletividade⁴². O teor de sódio é importante para o acompanhamento da lavagem do catalisador, com impactos muito grandes no desempenho^{43,44}. Da mesma forma, o teor de terras raras é afetado pela lavagem e uma baixa retenção de terras raras na lavagem pode levar à queda de atividade do catalisador e a mudanças de seletividade⁴⁵. As análises texturais (SA, MSA e MiPV) são importantes para a atividade final do catalisador e podem indicar se a composição está correta. Por exemplo, o volume de microporos pode ser associado ao teor total de zeólita presente no catalisador. Assim como a técnica de adsorção de nitrogênio, a técnica de difração de raios-X (DRX) pode ser utilizada para determinar o teor total de zeólita incorporada ao catalisador através da medida da intensidade do pico da fase zeolítica. A técnica de DRX pode ser também usada para controle ou acompanhamento da etapa de calcinação, uma vez que o parâmetro de cela unitária (associado ao SAR da rede⁴⁶) é fortemente afetado pela temperatura e pelo tempo de calcinação.

Em termos de propriedades físicas, três características dos catalisadores podem ser consideradas como as mais importantes. O volume total de poros, medido por absorção de água, é muito correlacionado com a capacidade de converter cargas mais pesadas. A densidade aparente é inversamente proporcional ao volume de poros (para uma mesma tecnologia) e é extremamente relevante para a operação da unidade e para os parâmetros de fluidização. O índice de atrito, por sua vez, mede a estabilidade física das partículas. Estas três propriedades formam um conjunto de características muito importantes para a operação da unidade de FCC. A distribuição de tamanhos de partícula completa esse conjunto básico de análises do catalisador de FCC, afetando fortemente a fluidização dos catalisadores e a capacidade da unidade de reter as partículas.

Duas características são de especial interesse para o desenvolvimento de novos catalisadores: o índice de atrito, devido às restrições ambientais, e a acessibilidade⁴⁷, para o craqueamento das cargas pesadas⁴⁸.

O desgaste sofrido por atrito é um dos principais custos em processos conduzidos em leito fluidizado⁴⁹. Além do custo econômico, a dispersão das partículas de catalisador na atmosfera é um fator crítico para os refinadores que buscam soluções que levem em conta novas restrições ambientais. Muitas vezes um compromisso entre o índice de atrito e a acessibilidade determina o tipo de catalisador a ser usado em uma dada aplicação. Por causa da qualidade das cargas de FCC,

cada vez mais pesadas e com mais contaminantes (V, Ni, Fe e Na), a arquitetura de poros bem aberta da partícula de FCC é fundamental para aumentar a conversão das frações mais pesadas ⁵⁰.

2.2.2 – Zeólita – Síntese e modificação

As zeólitas podem ser entendidas como estruturas tridimensionais formadas por átomos de silício e oxigênio, nas quais algumas posições podem ser ocupadas por alumínio ou por outro metal, mantendo-se a estrutura cristalina (substituição isomórfica).

Duas zeólitas encontram ampla aplicação em craqueamento catalítico: a zeólita Y e a zeólita ZSM-5⁵¹. A estrutura da zeólita Y, que é a mais usada em craqueamento catalítico, é apresentada na Figura 2.8. Uma discussão detalhada sobre a síntese de zeólitas é encontrada em várias referências^{52,53,54,55}. A zeólita Y, na forma sódica em que normalmente é obtida, não é ativa e não é estável para as condições de operação das unidades de FCC, porque sofre severa desativação hidrotérmica, perdendo atividade.

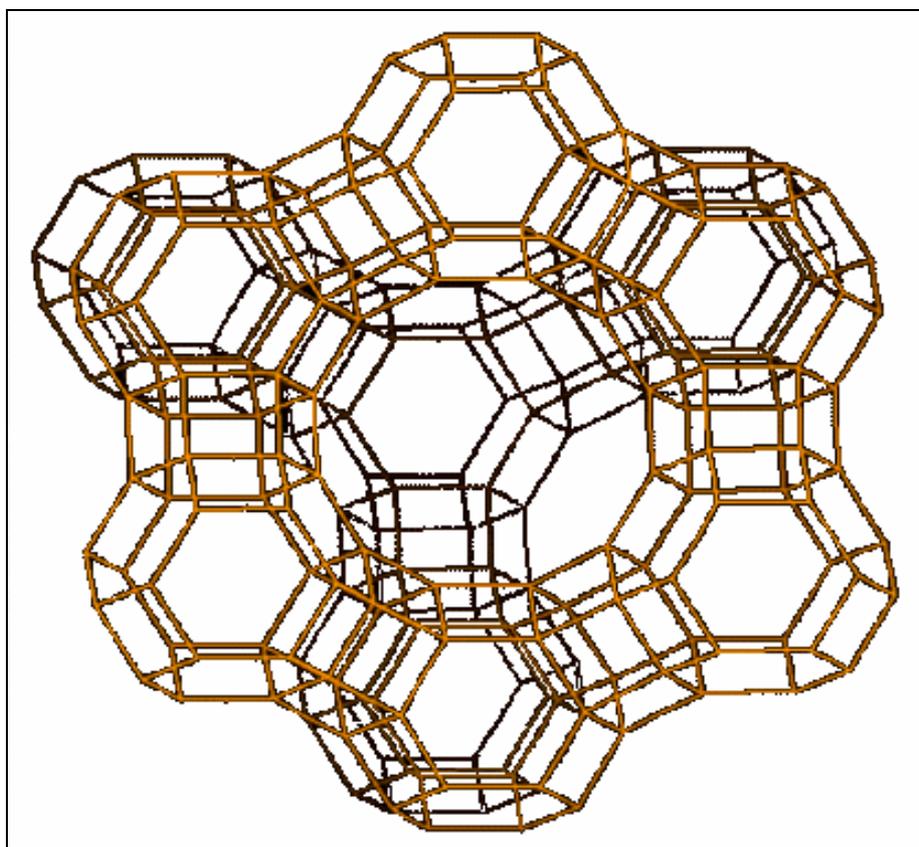


Figura 2.8 – Estrutura da zeólita Y⁵⁶

Para assegurar a estabilidade e a atividade, a zeólita Y deve ser submetida a uma operação de troca iônica, trocando-se os íons Na^+ por íons NH_4^+ ou por terras raras. Em ambos os casos, a zeólita deve ainda passar por um processo de calcinação a vapor para a ultra-estabilização. Através da calcinação pode-se controlar a desaluminização da zeólita, diminuindo o parâmetro cela unitária (a_0). Como o número de sítios ácidos é proporcional ao número de átomos de alumínio na rede, zeólitas com alta relação silício/alumínio têm menos sítios disponíveis e, portanto, menor atividade. Isto afeta a seletividade. De uma maneira geral, o aumento do a_0 aumenta a transferência de hidrogênio⁴² e a seletividade a coque, resultando em menor quantidade de propeno e menor octanagem, medida pelo “Research Octane Number” (RON)^{44,4}. Resumidamente, o processo de modificação da zeólita pode ser descrito como mostrado na Figura 2.9²⁶.

Para algumas aplicações o nível de sódio precisa ser muito baixo, sendo necessário fazer uma segunda troca iônica na zeólita. Como descrito anteriormente, após a dosagem dos ingredientes (incorporação) e a secagem, o catalisador é submetido a uma etapa de lavagem, que funciona como uma troca iônica adicional para a zeólita. Desta forma, o teor de Na_2O do catalisador pode atingir valores tão baixos como 0,10 %pp no catalisador final de FCC.

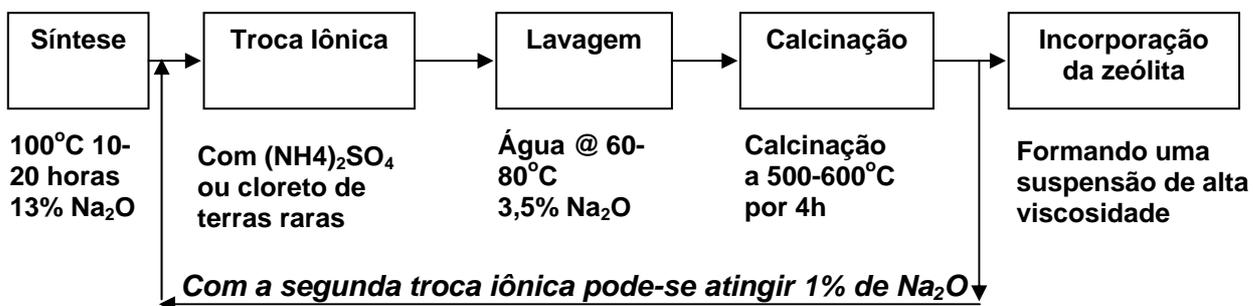


Figura 2.9 – Esquema de modificação da zeólita Y

Um método usado para que se atinjam valores mais altos da relação silício/alumínio é a desaluminização química. Pode-se usar nesse caso acetilacetona, tetracloreto de silício ou fluoro-silicato de amônio²⁶ durante o processo de modificação da zeólita. De uma forma simplificada, o processo consiste em ressuspender a zeólita e colocá-la em contato com uma solução dos compostos citados, a temperaturas abaixo de 100°C e tempos que variam, por exemplo, entre 1 e 16 horas⁵⁷.

2.2.3 – Matriz

A matriz do catalisador de FCC desempenha uma série de papéis, dentre os quais claramente destacam-se o papel de ligante e o de meio de difusão para os reagentes e os produtos da reação de craqueamento³⁷. A matriz pode ainda incorporar algumas funções catalíticas.

A maioria dos catalisadores utiliza um sistema misto de matrizes, onde se encontram presentes uma matriz sintética (sílica amorfa, sílica-alumina ou alumina) e um componente natural, como, por exemplo, o caulim. O sistema assim formado é comumente chamado de semi-sintético.

2.2.3.1 – Matriz sintética

Vários procedimentos para o preparo de matrizes sintéticas baseadas em sílica, alumina ou óxidos binários têm sido descritos na literatura⁵⁸. Estas matrizes são usadas principalmente com o objetivo de obter distribuições de poro mais definidas e específicas para um dado tipo de carga. De uma maneira geral, qualquer silicato de metal alcalino e qualquer ácido mineral pode ser usado para o preparo de matrizes sintéticas. Durante o processo de precipitação e secagem, diferentes componentes podem ser adicionados à matriz para formar o catalisador.

Magee e Blazek⁵⁹, em uma extensa revisão da área de preparo de catalisadores de FCC, descreveram o preparo de catalisadores em escala de laboratório e comercial, com ênfase no preparo de matrizes de sílica e sílica-alumina.

Hoffman reivindica um processo de preparo em que o catalisador exibe excelente índice de atrito e alta atividade. O catalisador é preparado com um sol de sílica formado pela passagem do silicato de sódio em uma coluna de troca iônica⁶⁰. Na literatura de patentes, o preparo de hidrogéis de sílica-alumina a um alto pH, com subsequente reação com um sal ácido de alumínio para obter um hidrogel a pH inferior a 4, é citado como forma de se obter um catalisador denso e de excelente índice de atrito⁶¹.

Stamires e Alafandi citam a produção de um cogel ativo a partir de silicato de sódio com pH ajustado para 11 com ácido sulfúrico. Depois disso, o silicato reage com sulfato de alumínio sob agitação constante até atingir o pH de 3-3,5. A solução final é levada para pH em torno de 8,5 com hidróxido de amônio⁶². A amostra assim preparada é filtrada, lavada e ressuspensa em nitrato de amônio e novamente filtrada e lavada, estando assim pronta para uso nos catalisadores de FCC.

Como mostra Peters⁵, a matriz pode apresentar valores bem distintos de propriedades (tais como área específica, volume de poros e atividade) em função basicamente da sua composição e condição de preparo. Valores típicos para três formulações são apresentados na Tabela 2.6. Nesta Tabela, a atividade é a conversão percentual em peso de uma carga de gasóleo em produtos, excluindo-se as frações de LCO (“light cyclo oil”) e resíduo em um teste padrão MAT (“microactivity test”). Contudo, uma série de variáveis de preparação, tais como concentração, temperatura, tempo, pH e relação silício/sódio podem também influenciar a estrutura de poros gerada.

Tabela 2.6 – Propriedades típicas da matriz

Aditivo	A	B	C
%Al ₂ O ₃	70-75	65-72	30-40
Área específica (m ² /g)	350	250	100
Volume de poro (cm ³ /g)	0,5	0,4	0,3
Atividade (%)	70	60	40

2.2.3.2 – Matriz ativa - Alumina

A alumina pode ser introduzida na formulação do catalisador de diversas formas. Normalmente isso é feito: a) pela precipitação do óxido a partir de um sal e posterior incorporação em um gel de silício; b) pela mistura de um silicato de metal alcalino (silicato de sódio) com um sal de alumínio (sulfato de alumínio), formando diretamente um gel⁶²; c) ou ainda na forma de alumínio cloridrol [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, que reduz a viscosidade do sistema⁶³. Os géis de alumínio podem conferir ainda melhor resistência ao atrito aos catalisadores.

A formação de um cogel de sílica e alumina cria a máxima interação entre as duas espécies⁶⁴, aumentando a atividade da matriz. A alumina pode ser utilizada como uma matriz ativa, tendo a sua interação com a sílica e a sua porosidade controladas para craquear de maneira seletiva as moléculas maiores, que não podem penetrar nas cavidades da zeólita⁴⁷.

2.2.3.3 – Matriz Inerte - Caulim

O caulim é um tipo de argila. As argilas são materiais naturais, terrosos e de granulação fina, que adquirem certa plasticidade quando misturados com água. O

caulim é formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Quanto à estrutura, o caulim apresenta folhas de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ⁶⁵ ligadas entre si por um oxigênio comum.

A importância da presença de uma distribuição de poros adequada, para difusão de reagentes e produtos, é bem conhecida^{66,67}, sendo inclusive reconhecida por Hettinger⁶⁸ como sendo uma das causas da introdução do caulim como componente dos catalisadores de FCC, em escala comercial já em 1957⁶⁹.

O caulim confere propriedades físicas desejadas aos catalisadores, aumentando a densidade e reduzindo o índice de atrito, mas o caulim não apresenta propriedades catalíticas.

Em sistemas como os descritos por Demmel^{70,71,72,73}, a reação do caulim com o ácido fosfórico, ou outra fonte de fósforo, em condições hidrotérmicas resulta em propriedades físicas muito superiores àquelas resultantes dos preparos de matrizes baseados no processo sol-gel. Outros métodos de preparo de catalisadores utilizam também o caulim. Em um deles prepara-se um catalisador com alto teor de zeólita (>40%) e resistência ao atrito excelente, no qual uma suspensão de metacaulim (caulim calcinado) e caulim é seca em um secador por atomização e posteriormente sofrem troca iônica para remover os cátions de sódio. As microesferas assim preparadas contêm 30-60% em peso de metacaulim e 40-70% em peso de caulim. Estas microesferas sofrem então um processo de zeolitização, no qual a composição da mistura é ajustada. A reação ocorre a aproximadamente 100°C durante 10-24 horas e são atingidos percentuais maiores que 40% de zeólita⁷⁴.

2.2.3.4 – Algumas considerações sobre a sílica

Uma das possíveis formas de se adicionar a sílica aos catalisadores de FCC é preparar um sol de sílica, chamado sisol. O sisol pode ser preparado pela neutralização de um silicato de metal alcalino e qualquer ácido mineral. Neste processo ocorre a polimerização dos monômeros, formando as partículas primárias, que crescem e se interconectam à medida que o processo evolui.

Nos catalisadores de FCC o sisol tem a função primordial de formar a matriz ligante. O silicato de sódio e o ácido sulfúrico são os compostos mais freqüentemente empregados para a preparação do sisol devido aos seus baixos custos, resultando em um sol ácido e provocando precipitação do sal de sódio⁷⁵.

Magee e Blazek⁵⁹ destacaram que a etapa de neutralização ácida do silicato de sódio para o preparo da matriz do catalisador de FCC controla a distribuição de poros do catalisador final. Neste caso, a polimerização da sílica ocorre durante o preparo do sisol, durante a etapa de dosagem dos outros ingredientes do catalisador e ainda durante a etapa de secagem.

O preparo de sílica a partir do processo sol-gel é bastante discutido na literatura. Contudo, no contexto dos catalisadores de FCC, os estudos parecem menos fundamentais. Alguns conceitos comuns, no entanto, podem nortear a direção do desenvolvimento de novas matrizes com base em sílica para catalisadores de FCC. A análise mais detalhada de sistemas similares, onde a polimerização da sílica também ocorre e define a qualidade do material produzido, pode jogar um pouco mais de luz nesta discussão.

Partículas de sílica podem ser obtidas pela homopolimerização de outros materiais, Mothé et al.⁷⁶ estudaram a homopolimerização do tetraetóxi-silano (TEOS) pelo processo sol-gel catalisado por hidróxido de amônio em etanol. A adição de terminadores, como o trimetilcloro-silano (TMCS) ou o trimetiletóxi-silano (TMES), modifica as características da superfície das esferas produzidas, bem como o seu diâmetro médio. As reações do tipo sol-gel com TEOS catalisadas por ácido geram cadeias lineares ou microesferas em presença de catalisador básico. A adição do terminador modifica a polaridade da superfície da sílica, tornando mais propícia à adsorção de moléculas apolares. Além das variáveis já citadas, que afetam a polimerização da sílica, Mothé et al. destacam ainda que o tipo de solvente pode afetar o crescimento das partículas.

Voltando à produção de sisol, a utilização de aditivos pode modificar a formação das partículas primárias, causando mudanças na distribuição de tamanhos, permitindo controlar a porosidade e melhorando as propriedades mecânicas do material final. O uso de terminadores como o Trimetilclorosilano (TMCS) e Trimetiletóxisilano (TMES) interrompe o crescimento das partículas de sílica, por terem funcionalidade um, controlando assim o diâmetro médio das partículas formadas e evitando a aglomeração. Desta forma, cria-se uma estrutura mais porosa e mais resistente ao atrito, por causa das novas ligações químicas geradas. A adição de compostos com duas ligações, tal como dimetil-diclorosilano, ou com diferentes substituintes pode induzir a formação de estruturas mais lineares, se adicionados antes da acidificação do silicato ou logo após a acidificação, sem que ocorra o envelhecimento. Oligômeros do tipo $\text{OH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{-OH}$ (poli(dimetil-siloxano)), que podem ser usados ao final da reação para formar ligações entre as partículas de sílica já pré-formadas, podem criar uma estrutura mais porosa e com maior resistência ao

atrimento, devido às novas ligações químicas geradas, como reivindicado na literatura de patentes⁷⁷. A Tabela 2.7 resume estas possibilidades.

Tabela 2.7 – Aditivos para a modificação da sílica (AMS)

Aditivo	Substituintes para o Cloro	Papel	Ordem de adição
Trimetilclorosilano (TMCS)	OEt, OMe, OH-	Terminar a reação	Final do preparo do sísol
Dimetildiclorosilano		Induzir cadeias lineares	Início do preparo do sísol
Oligômero Cl-[Si(CH ₃) ₂] _n -Cl		Gerar ligações entre as partículas de sílica	Final do preparo do catalisador

2.3 – Fatores que influenciam o atrito

2.3.1 – Propriedades das partículas e processo de produção

Pode-se verificar que na literatura são citadas diversas variáveis que podem ser classificadas em dois grandes grupos variáveis de processo de produção das partículas e propriedades das partículas produzidas. As características de processo de produção são muitas vezes interdependentes entre si, assim como as propriedades das partículas.

Diversas variáveis e propriedades são importantes para a definição da resistência a fratura por impacto (forças grandes) e a abrasão (forças pequenas)^{78,79} de pós e materiais granulados:

1. propriedades elásticas;
2. dureza (entendida como a resistência à penetração por um marcador - "indenter"),
3. tensão de escoamento (tensão necessária para produzir uma deformação plástica),
4. temperatura de fusão,
5. microestrutura,
6. composição,
7. morfologia,
8. processo de produção,
9. tamanho de partícula.

Podem ser ainda citadas a energia interfacial, a porosidade, a densidade de contatos (número de ligações/área), o arranjo local próximo à área de impacto, o tamanho, a forma e a dureza das partículas e presença de fissuras (“cracks”), dentre muitos outros fatores. Trata-se portanto de um problema bastante complexo.

Na literatura é citado que a morfologia pode ter um efeito importante para determinar a resistência ao impacto das partículas⁸⁰. Knight sugere que os principais fatores que controlam o índice de atrito são a composição, a estrutura e o processo de produção das partículas⁸¹. Ghadiri mostra que o tamanho de partícula tem um papel fundamental na taxa de atrito e que, abaixo de um tamanho limite, não ocorre a quebra das partículas¹⁵.

A resistência das ligações entre as partículas que compõem um aglomerado é função principalmente do tipo de interação que ocorre entre as partículas. Para micropartículas, as forças de Van der Waals podem ser bastante significativas. As forças de Van der Waals são atrativas e ocorrem devido à polarização das partículas, podendo ser classificadas em três diferentes tipos. A primeira é conhecida como Força de Keesom e é causada pela interação entre dipolos permanentes. A segunda é chamada de Força de Debye e é causada pela interação entre um dipolo permanente e um dipolo induzido; A terceira é conhecida como Força de London, é transitória e é devida à interação entre dois dipolos induzidos.

Além destas forças de atração, pode ocorrer ainda condensação química entre as partículas que compõem um aglomerado⁸², o que contribui para a maior resistência das partículas.

2.3.2 – Fatores do processo

Outros parâmetros inerentes ao processo são também importantes para o índice de atrito. Podem ser citados como propriedades do processo a velocidade das partículas dentro do sistema, a concentração do sólido, o tempo de residência, a pressão de operação, a tensão de cisalhamento sobre as partículas e temperatura de operação do sistema.

2.3.3 – Relação entre propriedades da partícula e fatores de processo - Velocidade e tamanho de partícula

Em geral, as partículas sofrem muito pouco dano quando se chocam entre si e/ou com anteparos abaixo de uma velocidade limite. Acima deste limite de velocidade

ocorre a quebra e é possível que exista uma velocidade limite abaixo da qual não ocorra perda por atrito¹⁶.

A energia do impacto de um aglomerado contra um anteparo pode ser medida pela sua energia cinética. Acima da velocidade mínima começa a ocorrer quebra dos aglomerados. A energia necessária para a quebra é proporcional à energia requerida para se formar uma nova superfície. Se a fratura for geometricamente similar, a superfície formada vai ser proporcional ao quadrado do diâmetro do aglomerado (partículas esféricas). Desta forma, como a energia cinética é proporcional ao cubo de um diâmetro característico (para uma mesma velocidade), a razão entre a energia cinética disponível e a energia para que ocorra a fratura é proporcional ao diâmetro dos aglomerados. Assim, quanto maior o diâmetro, maior a probabilidade de quebra das partículas⁸³.

2.3.4 – Modelo para o fenômeno de quebra ou como as partículas quebram?

Para energias maiores que a energia mínima para a quebra, Mishra e Thornton⁸⁴ apresentam uma classificação que define quatro modos distintos de fragmentação das partículas nos processos de transporte. O primeiro modo de fragmentação é a fratura, quando ocorre um nítido plano de fratura, com formação de dois ou mais pedaços grandes e uma grande quantidade de fragmentos pequenos. Caso estes fragmentos maiores se despedacem em outros menores, ocorre a quebra da partícula, que é o segundo modo de fragmentação. No terceiro modo de fragmentação, a partícula se fragmenta em um pedaço grande e em vários pedaços formados por pequenos aglomerados de partículas primárias. Pode-se dizer nesse caso que ocorreu a desintegração. E, finalmente, para velocidades superiores às velocidades de desintegração da partícula, nenhum pedaço grande sobrevive e ocorre a desintegração total da partícula.

2.3.5 – Por que as partículas quebram?

Porque a energia total fornecida para a partícula foi maior que a energia necessária para causar a fragmentação.

Se a energia de um impacto único é maior que a energia necessária para causar a fragmentação, existem dois modelos propostos para explicar a fragmentação de partículas. O primeiro deles é o modelo de fratura frágil, em que se admite que a resistência das partículas depende da presença de fissuras (“cracks”) e de defeitos

nas partículas. No segundo modelo, admite-se que a resistência é relacionada com a microestrutura e que depende das ligações existentes entre as partículas. Neste caso, a fragmentação ocorre por ruptura destas ligações, que podem ser forças de Van der Waals ou ligações químicas.

Se a energia do impacto em cada evento é menor que a energia mínima necessária para causar a fragmentação da partícula, esta poderá ocorrer após vários impactos. Existem pelo menos duas razões para que uma partícula não se fragmente após o primeiro impacto⁸⁵: A primeira razão diz respeito à resistência da partícula, que depende da sua orientação. Assim, podem ser necessários vários impactos até que uma orientação favorável possa ser atingida, relativa às falhas estruturais pré-existentes (fator probabilístico). A outra razão está relacionada ao fato de que os impactos repetidos acentuam os defeitos pré-existentes, que podem então atingir tamanhos e concentrações críticos para a fragmentação (fator cumulativo).

2.3.6 – Como é possível medir a resistência das partículas?

Através de testes de impacto (testes de queda livre-“drop test” ou impacto de uma única partícula-“single particle impact test”⁸⁶) é possível medir a resistência ao impacto das partículas. Estes testes mostram que a principal variável que determina a resistência dos aglomerados são as forças de ligação entre as partículas.

Outros métodos nos quais as partículas são fluidizadas são aplicados mais especificamente aos catalisadores de FCC, para a medida do índice de atrito. Contudo, estes métodos não discriminam o modo de quebra das partículas e nem caracterizam de forma inequívoca se as partículas estão quebrando ou sendo arrastadas do equipamento de medição por causa de outros fatores, como a baixa densidade ou o menor tamanho de partícula. De forma similar, para partículas muito grandes, o efeito deletério do maior diâmetro sobre as taxas de quebra não é considerado.

Existem vários métodos que objetivam definir a susceptibilidade das partículas ao atrito, utilizando condições padrões definidas. A Tabela 2.8 apresenta um panorama dos principais testes de atrito usados para caracterizar e comparar o atrito em diferentes materiais¹⁶. Os testes de maior interesse para a área de FCC são os testes multi-partículas conduzidos em leito fluidizado, simplifiadamente descrito na Figura 2.10⁸⁷, e o teste de impacto para partículas com tamanho médio na faixa de milímetros, descrito simplifiadamente na Figura 2.11⁸⁵.

Tabela 2.8 – Principais testes de atrito de sistemas particulados

Tipo de sistema	Teste	Tipo
1 partícula	esmagamento - “crushing”	fragmentação
1 partícula	impacto	fragmentação
multi partícula	Leito fluidizado	fragmentação e abrasão
multi partícula	célula de cisalhamento - “shear cell”	fragmentação e abrasão
multi partícula	tambor rotativo	fragmentação e abrasão
multi partícula	“grindability”	fragmentação e abrasão
multi partícula	vibração	fragmentação e abrasão
multi partícula	“drop shatter”	fragmentação e abrasão
multi partícula	“poddle wheel”	fragmentação e abrasão
multi partícula	“enhanced sieving”	fragmentação e abrasão

2.3.7 – Como ocorre o atrito no processo de FCC?

O atrito nos catalisadores de FCC pode ocorrer por cisalhamento (ou abrasão) e por fragmentação das partículas⁸⁴. O cisalhamento remove pequenos fragmentos da superfície da partícula, sem que ocorra uma desintegração da partícula.

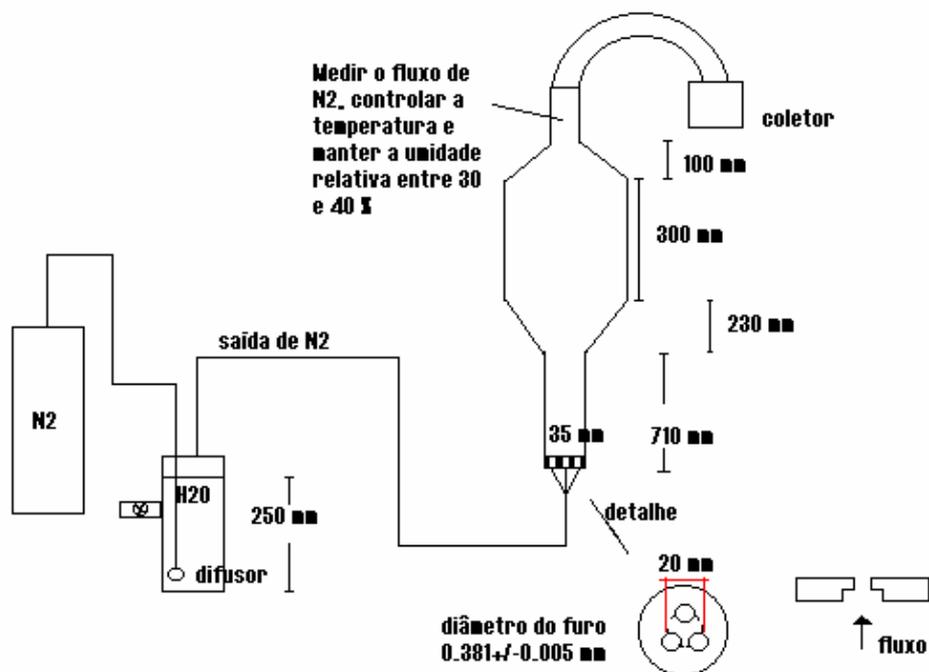


Figura 2.10– Teste de atrito multipartículas em leito fluidizado

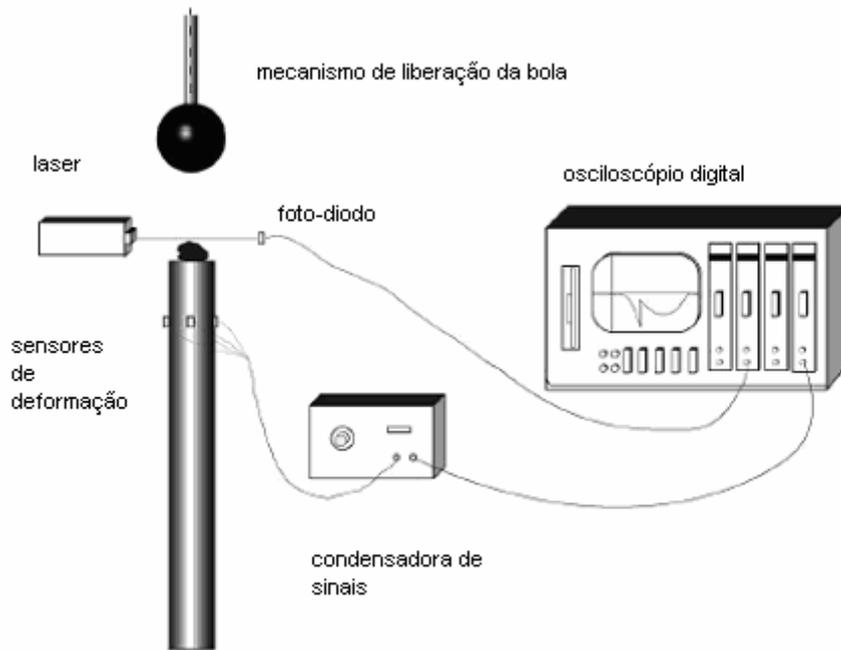


Figura 2.11 – Teste de impacto para uma partícula

Na fragmentação ocorre uma destruição da partícula⁸⁸, com formação de dois ou mais pedaços. A primeira forma de atrito é controlada basicamente pela dureza dos componentes e pela resistência à abrasão da matriz do catalisador de FCC. A segunda forma de atrito decorre da inelasticidade do impacto e das imperfeições internas da partícula. Nos leitos fluidizados as partículas sofrem atritos devido às colisões com outras partículas e com as paredes do sistema. Como já foi ressaltado, as áreas de maior atrito são a região de distribuição do ar no leito fluidizado e os ciclones do regenerador, devido à presença de altas velocidades¹⁷, podendo ocorrer ainda um atrito severo no próprio “riser” devido às altas velocidades de deslocamento das partículas.

2.3.8 – Efeito da composição do catalisador nas suas propriedades

A composição do catalisador de FCC controla muitas de suas propriedades físicas, texturais e catalíticas. Contudo, não só a composição, mas também a forma como os componentes se distribuem no interior da partícula, afeta as suas propriedades. A distribuição do ligante durante a formação da partícula afeta

propriedades como porosidade e acessibilidade. Particularmente, a distribuição do ligante na partícula do catalisador afeta fortemente a sua resistência ao atrito.

Para catalisadores de fosfato de vanadila preparados através da secagem em um secador por atomização, Bergna utilizou partículas de ácido poli(silícico) (PSA - menor que 5nm) ou sílica coloidal (maior que 7nm) como ligante e propôs um modelo de migração de sílica quando o ácido poli(silícico) (PSA) é utilizado. Como as partículas de ácido poli(silícico) são muito menores que os vacúolos (ou espaços) existentes entre as outras partículas do sistema, o solvente (água) pode escoar do interior para a região periférica da microesfera durante a secagem da gota em um secador por atomização. Estas partículas de sílica são então arrastadas para a região periférica da partícula e formam uma casca de sílica. Quando a sílica coloidal é utilizada, a aglomeração inibe a migração, evitando a formação da casca^{89,90,91}.

Assim, o efeito da migração das nanopartículas de sílica para a superfície da microesfera do catalisador é bem aceito na literatura como sendo responsável pela melhora na resistência ao atrito nas partículas que utilizam sílica como ligante e são secas em um secador por atomização⁹². No catalisador de FCC a concentração de sílica na superfície também é maior que a concentração de sílica global. Para explicar esta observação o modelo de migração de sílica durante a etapa de secagem no secador por atomização, devido ao arraste das partículas de sílica pela água que se desloca em direção à superfície de secagem é também aceito⁹³.

A redução do tamanho de partícula da zeólita melhora a sua dispersão no interior da partícula, afetando a atividade, a seletividade e a estabilidade térmica do catalisador de FCC, como foi demonstrado por Rajagopalan⁹⁴.

A redução do tamanho de partícula da sílica aumenta a superfície disponível para a condensação entre estas partículas e também com os demais ingredientes do catalisador de FCC, aumentando o número de contatos entre partículas e melhorando a resistência da partícula. A redução do tamanho de partícula da alumina via peptização e a utilização de sílicas comerciais com menor tamanho de partícula são também conhecidos meios de reduzir o índice de atrito do catalisador⁹⁵.

Baseado nestes dois últimos exemplos pode-se afirmar também que existe um importante efeito "bulk" na determinação do índice de atrito dos catalisadores de FCC. Contudo nem sempre é possível separar estes dois efeitos por que partículas pequenas de sílica que favorecem a migração de sílica para a superfície das partículas de catalisador também podem favorecer a formação de um maior número de interconexões entre as partículas. Por outro lado, as partículas maiores que migrariam menos para a superfície das partículas também conduziriam a um menor número de

ligações entre as partículas. A discriminação entre esses dois modelos de resistência das partículas um mais baseado na superfície e outro mais baseado nas propriedades “bulk” das partículas será objeto da discussão nos próximos capítulos.

2.3.9 – Estimativa da energia para quebra

Um cálculo muito aproximado da energia necessária para que ocorra a quebra de um aglomerado formado por partículas de sílica, considerando-se somente as ligações químicas interpartículas, é apresentado a seguir.

Considere uma partícula esférica de 70 μm de diâmetro, formada por nanoesferas de sílica. O volume desta partícula é de:

$$V_p = (4/3)\pi r^3 = 57,16\pi \times 10^{12} \text{ nm}^3 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Considere que as partículas de sílica têm 20 nm de diâmetro, resultando em um volume de $1333\pi \text{ nm}^3$. Considere ainda uma porosidade de 45%. Neste caso, o volume ocupado pelas partículas de sílica é 55% do volume da partícula de 70 μm . Dividindo-se pelo volume de uma partícula de sílica, chega-se ao número de $23,58 \times 10^9$ partículas de sílica em uma microesfera de 70 μm de diâmetro. Considere ainda que cada uma destas partículas está ligada a pelo menos quatro outras partículas de sílica, resultando em média em 2 ligações por partícula. Em um plano de diâmetro $D/2$ (70/2) pode-se calcular o número de partículas como:

$$N_p = 0,55 \cdot (d/2)^2 / 20^2 = 3\,062\,500 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Segundo Iler⁹⁶, o ΔH de formação do SiO_2 coloidal é de 205,57 kcal/mol; ou seja, 102,79 kcal/mol de ligações Si-O. Para que seja possível quebrar a partícula de sílica com 70 micrômetros num plano com diâmetro 35 micrômetros na posição (D/2), seria necessário um gasto de energia por partícula de:

$$\text{Energia} = 102790 \text{ cal/mol} \times 4 \times 3062500 \text{ partículas} = 209,2 \times 10^{-14} \text{ cal} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Considerando que a densidade desta partícula é igual a $1,2 \text{ kg/m}^3$, pode-se calcular a velocidade que resulta em uma energia cinética mínima suficiente para quebrar as partículas de sílica:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \rho V v^2 = 107,7 v^2 \times 10^{-15} \text{ J} \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Logo, a velocidade mínima necessária para quebrar a partícula considerada é de $9,0 \text{ m/s}$. Pode-se ver que a energia necessária para que ocorra a quebra, estimada desta forma, resulta em valores comparáveis aos das velocidades observadas nas unidades de FCC. Portanto, parece ser possível romper as partículas de catalisador de FCC, mesmo quando as ligações que mantêm as micropartículas unidas sejam de natureza química.

No teste de atrito KTM⁹⁷ uma vazão de 7 l/min passa por três orifícios de $0,398 \text{ mm}$. A velocidade média do gás que passa pelos orifícios é de 317 m/s . No teste ASTM, com um orifício de $1,588 \text{ mm}$ e uma vazão de 21 l/min , a velocidade média é de 177 m/s no orifício. Em ambos os testes, após a expansão na câmara, a velocidade cai para valores muito baixos e menores que $0,1 \text{ m/s}$.

2.3.10 – Soluções propostas na literatura para melhorar o índice de atrito

Na área de preparo dos catalisadores de FCC, a resistência ao atrito tem sido foco constante de preocupação ao longo do desenvolvimento da tecnologia, devido às perdas econômicas e às emissões de particulados para a atmosfera. Scherzer cita alguns fatores que afetam a resistência ao atrito⁹⁸ e sumarizam bem os fatores que foram apresentados anteriormente:

- a) Tamanho e teor da zeólita,
- b) Tipo e teor de matriz,
- c) Processo de produção.

Vários autores propuseram soluções para estes problemas. O aumento do teor de zeólita para valores superiores a 40% fragiliza a partícula, diminuindo a resistência ao atrito. Contudo, opções de processo (como a moagem da zeólita) podem minimizar esses efeitos prejudiciais, melhorando a resistência ao atrito⁹⁹. Lim et al.¹⁰⁰ propuseram o uso de ácido poli(silícico), produzido a partir de silicato de sódio trocado em uma resina trocadora de H^+ (resina ácida) e estabilizado com amônia, para reduzir

o índice de atrito dos catalisadores de FCC. A patente US 5221648 propõe o uso de misturas de sílicas¹⁰¹: a primeira preparada por meio da reação do silicato de sódio com um ácido mineral e a segunda preparada por meio de um processo de troca iônica. Secor et al. mostraram que o uso de pseudoboemita peptizada com ácido nítrico pode melhorar muito a resistência ao atrito dos catalisadores de FCC¹⁰². O teor de matriz inerte em geral não ultrapassa 30% em peso da formulação do catalisador.

Quanto ao processo de produção, é bem conhecido que a ordem e a eficiência com que os ingredientes são misturados alteram as propriedades do catalisador⁹⁸. Isto ocorre, por exemplo, porque o catalisador é um compósito e a distribuição dos diferentes compostos no interior da partícula pode variar de acordo com o processo de produção.

As condições de operação do secador por atomização são importantes também. A patente USP 3867308 mostra um exemplo onde a temperatura de saída do secador por atomização maior (350°F vs 275°F) reduz o índice de atrito medido pelo método Davison em quase 20%, de 16 para 13¹⁰³.

O tempo de envelhecimento, a temperatura da mistura precursora do catalisador, e a concentração da mistura são também variáveis importantes para o controle do índice de atrito e serão mais bem discutidos no Capítulo 4.

Processos totalmente diferentes de produção, como a zeolitização de partículas pré-formadas, também podem levar a uma melhora na resistência ao atrito das partículas, como é reivindicado por Brown et al.¹⁰⁴.

Na literatura existem poucas informações disponíveis sobre o modelo de migração da sílica para a superfície das partículas de FCC⁹³. Nos trabalhos internos do Cenpes, uma série de três estudos com formulações modelo, formulações típicas e acompanhamento industrial mostram resultados contraditórios. Amostras preparadas com formulações modelo contendo sílica, alumina e caulim apresentaram um enriquecimento da superfície em sete casos, dos oito estudados. Contudo, o aumento da concentração de sílica na superfície é mais evidente quando um teor mais alto de sílica é utilizado (18 vs 8,5%pp). Em todos os oito casos, o enriquecimento de sílica na superfície foi acompanhado de uma queda na acessibilidade das amostras frescas e das amostras desativadas, sendo que as amostras desativadas apresentaram uma acessibilidade mais alta. O índice de atrito não foi medido, mas foi observado que a densidade aparente das partículas foi sempre mais alta para as amostras com maior teor de sílica (18%pp). A comparação direta da formulação com sisol e da formulação com SSB (ácido poli(silícico) estabilizado com amônia) mostrou que para formulações de baixo teor de sílica, o sisol favorece o aumento da concentração de sílica na

superfície. Para formulações com alto teor de sílica observou-se que não há diferença no teor de sílica da superfície das partículas preparadas com sisol ou com SSB¹⁰⁵.

XPS e SEM de amostras com duas formulações típicas, com agentes geradores de poros (PRA) e sem PRA, mostram que a presença do PRA favoreceu a concentração da sílica na superfície. Contudo, a acessibilidade e a porosidade foram maiores nos casos onde o PRA foi utilizado. Isto foi associado à presença de fissuras na superfície das partículas. Considerando as duas formulações apresentadas, a relação entre acessibilidade e o índice de atrito foi mantida após a adição do PRA. Mesmo com uma maior concentração de sílica na superfície, o índice de atrito obtido foi muito grande¹⁰⁶.

No acompanhamento da produção industrial, a principal variável que afeta a acessibilidade é o tipo de caulim. Um caulim com maior tamanho de partícula conduz a uma acessibilidade média em torno de 9 u.a., enquanto um caulim com menor tamanho de partícula leva a valores de 5 u.a.. Não foi possível correlacionar a acessibilidade com a densidade aparente nem com o índice de atrito, talvez porque a presença de um efeito mais forte (o tipo de caulim) tenha sobrepujado este efeito¹⁰⁷.

2.4 – Como é a estrutura do principal ligante – A sílica

Um modelo bem estabelecido na literatura para explicar a formação das partículas de sílica em solução foi proposto por Iler¹⁰⁸ e está resumidamente esquematizado na Figura 12 a, b e c. Depois da nucleação de partículas com cerca de 1nm (Figura 2.12a), as partículas podem crescer ou aglomerar, dependendo de propriedades como o pH, a concentração dos reagentes e a presença de íons. Focando em sistemas com pH baixo e contendo sais, é possível imaginar que partículas com 1 nm crescem por aglomeração (Figura 2.12b), formando uma rede tridimensional (Figura 2.12c). Contudo, durante a preparação dos catalisadores de FCC, o mecanismo de polimerização da sílica gel pode ser modificado se outros ingredientes forem adicionados ao sistema. Neste caso, a estrutura da rede formada depende da quantidade relativa destes ingredientes (Figura 2.12d). Outro efeito conhecido é o aumento do teor de sílica na superfície da partícula dos catalisadores após a secagem por atomização, como mostrado na Figura 2.12e. Supõe-se que o aumento do número de ligações químicas entre as partículas e/ou a mudança da natureza destas ligações torne possível a formação de uma partícula com maior resistência ao impacto (Figura 2.12f). As figuras e e f ilustram os dois processos que competem e se complementam na formação de partículas mais resistentes. Baseado nestes dois modelos propõe-se a utilização de compostos poliméricos com uma

estrutura linear de sílica e vários radicais orgânicos ligados a esta estrutura linear como modificadores da sílica ligante. Alterando a formação das partículas e investigando as causas e conseqüências pode-se provavelmente entender melhor qual o efeito da composição global e da composição da superfície e assim produzir partículas mais resistentes.

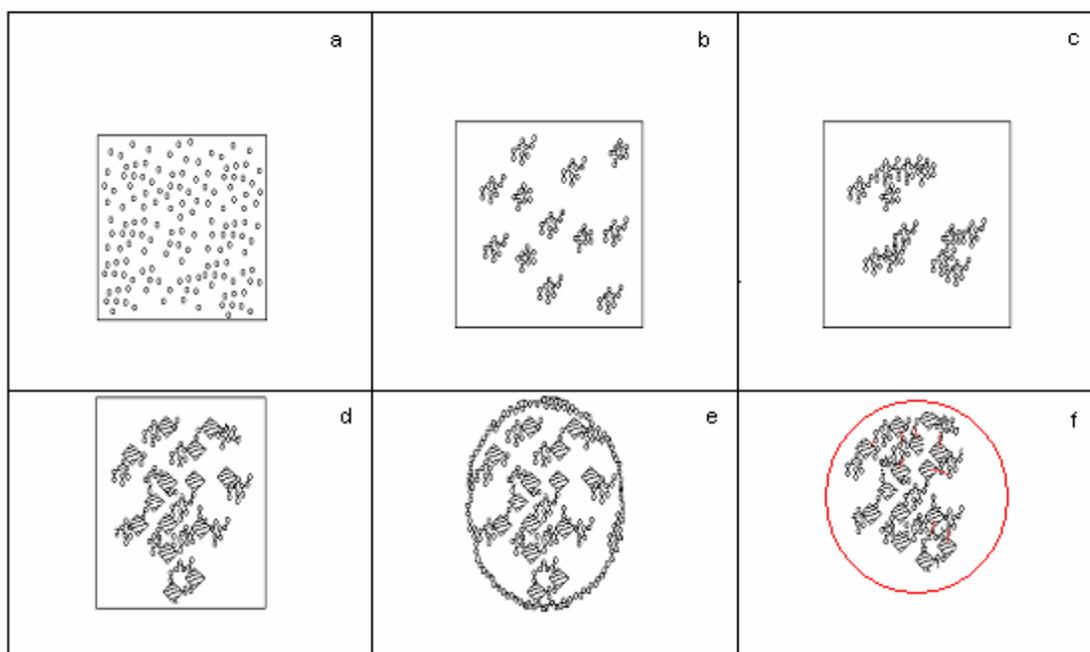


Figura 2.12 – Esquema de polimerização de sílica e formação da partícula de compósito (a) primeiro passo-partículas de 1 nm, (b) crescimento, (c) envelhecimento, (d) crescimento na presença de outros ingredientes, (E) migração da sílica e (F) interconexões

2.5 – Como o siloxano pode interagir com a sílica ou com os outros componentes?

A interação do siloxano com o catalisador de FCC pode ser imaginada de diversas maneiras. Tomando como exemplo o que propõem Hou e Kuo¹⁰⁹, o siloxano pode ficar isolado do material original (neste caso, o poli(metacrilato de metila)-PMMA) após sofrer uma reação de “crosslink”, como esquematizado na Figura 2.13¹⁰⁹.

No mesmo artigo é apresentado o resultado de RMN das amostras, evidenciando a existência de picos característicos dos grupos metila (~0ppm) e fenila (~127 e ~134ppm). O desaparecimento das ligações metoxi (Si-OCH₃) ocorre por causa das reações de hidrólise e reação de “crosslink”. O alargamento da banda do grupo fenila é uma indicação da interação entre o PMMA e o siloxano (Figura 2.14¹⁰⁹).

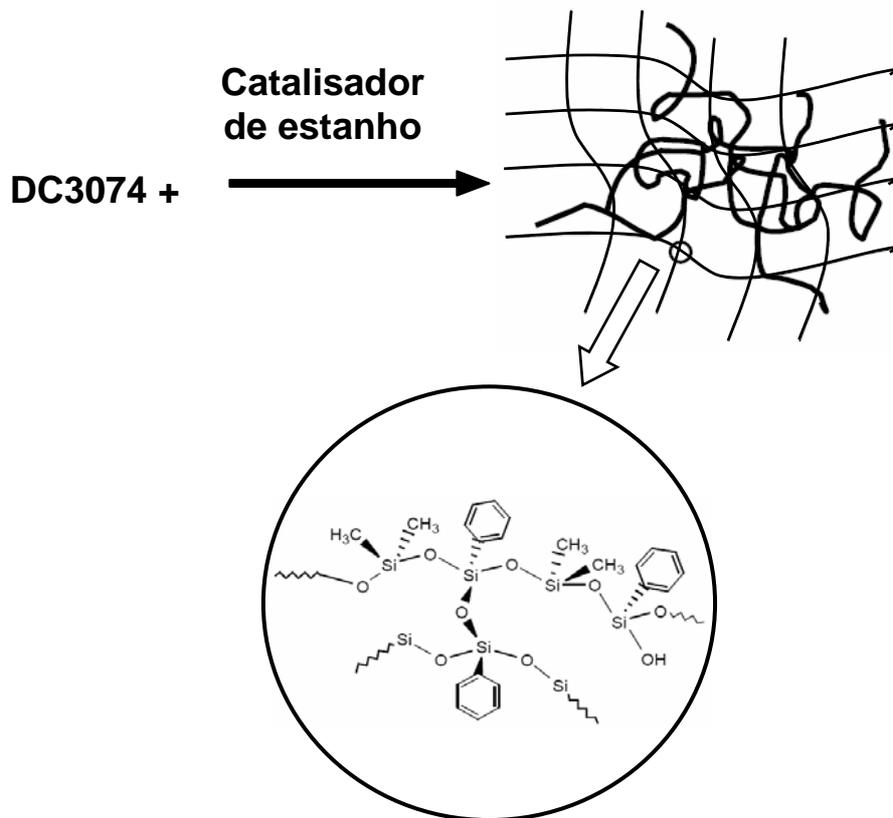


Figura 2.13 – Mistura PMMA-siloxano

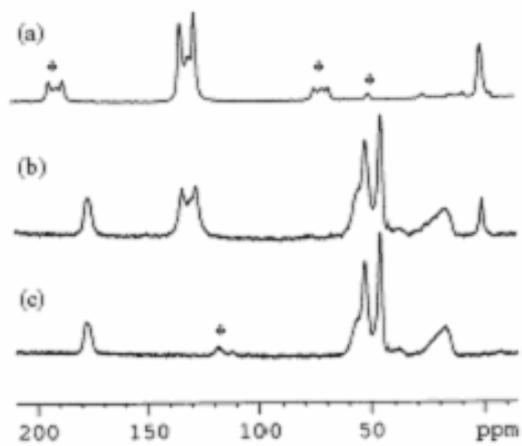


Figura 2.14 – RMN de ^{13}C CPMAS das amostra de PMMA/siloxano A) silicone "Crosslinked" B) PMMA+Silicone c) PMMA puro

Addad e Morel¹¹⁰ propõem um modelo de interação entre a sílica e o poli(dimetil-siloxano) - PDMS onde a superfície da sílica é apenas parcialmente ocupada pelo siloxano (Figura 2.15). As amostras preparadas apenas por mistura física apresentam uma pequena fração de meros do polímero (PDMS) ligados à sílica. Esta “taxa de ocupação” é função da área específica da sílica e do peso molecular do siloxano. Assim, quanto maior a área específica e maior o peso molecular, maior é a ocupação, para uma mesma massa de PDMS. Desta forma, supõe-se que o PDMS poderia formar pequenos aglomerados na superfície da sílica, como pequenas ilhas.



Figura 2.15 – Modelo de interação entre a sílica e o siloxano representando “ilhas” de siloxano sobre a sílica

Por outro lado, Shaikh et al.¹¹¹, utilizando a técnica de deposição química a vapor (CVD), mostram que uma boa dispersão pode ser atingida, para um sólido microporoso com alto teor de sílica. Utilizando uma ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=260$), impregnada com teores entre 1,8 e 9,86% de SiO_2 via CVD de TEOS (Tetraetilortossilicato), eles obtiveram um aumento de acidez de Brønsted e uma redução da acidez de Lewis, como seria esperado para uma boa dispersão da sílica sobre a ZSM-5. Quando o teor de sílica é aumentado para 12,56%, a acidez de Brønsted cai, porque estaria sendo formada uma segunda camada de sílica depositada.

Yano et al.¹¹² estudaram a interação entre a sílica e o óxido de polipropileno (PPO) e propuseram que o PPO mantém a estrutura linear e fica disperso na fase sílica (Figura 2.16). Pode-se imaginar no caso da interação entre o siloxano e os ingredientes de FCC, principalmente a sílica, que o siloxano fica disperso dentro da

partícula em uma forma linear, ajudando a fazer a ligação entre as diversas nanopartículas e micropartículas que compõem a partícula do catalisador de FCC.

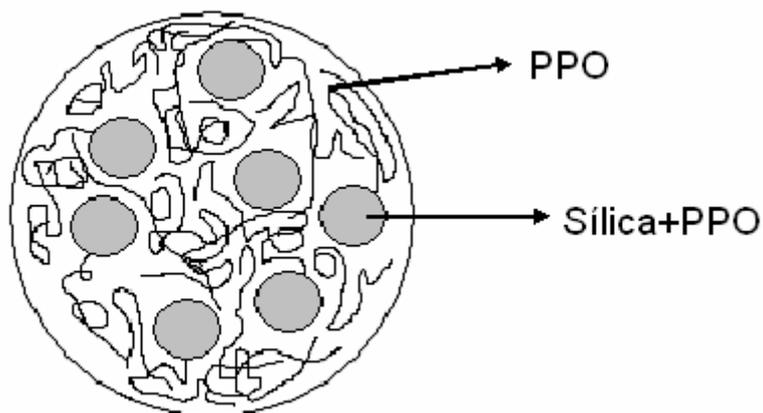


Figura 2.16 – Modelo de interação sílica-polímero

2.6 – Conclusões

Considerando que os siloxanos se dispersem bem nos catalisadores de FCC, resultado a ser investigado, e considerando ainda dados da literatura que reivindicam que os siloxanos podem melhorar a resistência ao impacto de algumas macromoléculas^{113,114,115}, que são utilizados em baixas temperaturas, é possível imaginar que a adição de siloxanos possa melhorar a resistência ao atrito dos catalisadores.

Em termos dos catalisadores de FCC, há basicamente dois mecanismos de quebra que podem tomar parte do processo em maior ou menor escala: a fragmentação e a abrasão. Baseado na discussão apresentada, não é claro se a resistência da partícula à quebra é determinada pela estrutura da superfície ou pela estrutura “bulk” das partículas.

Para os catalisadores de FCC, não está claro se a superfície tem um papel determinante na definição da resistência final das partículas, já que nem sempre é fácil identificar fatores na hora da interpretação dos resultados. O tratamento da superfície das partículas com sílica ou com siloxanos surge como uma das possibilidades para tentar dissociar o efeito da superfície das demais variáveis do sistema. Contudo,

propriedades como porosidade e acessibilidade podem ser afetadas negativamente, prejudicando a cinética global da reação sobre o catalisador tratado.

O enriquecimento da superfície com sílica, quando o ligante é do tipo sisol ou ácido poli-silícico, foi investigado em algumas publicações⁹³. Conclui-se que o enriquecimento da superfície por migração de sílica melhora a resistência ao atrito das partículas. O mesmo não ocorre quando uma sílica coloidal comercial é utilizada. Essa pode ser uma indicação de que a distribuição de sílica é mais homogênea no segundo caso. A literatura também considera que o número de contatos entre as partículas como um outro fator pode ser destacado como responsável pela maior resistência das partículas, quando uma sílica de tamanho de partícula menor é utilizada. Assim sendo quais dos dois fatores é preponderante o maior número de ligações ou a migração da sílica?

Mostra-se neste trabalho de maneira inovadora que oligômeros como $\text{OH}[\text{Si}(\text{R}_1\text{R}_2)]_n\text{OH}$ [poli(alquil-siloxanos)] podem ser adicionados e efetivamente incorporados durante o preparo do catalisador, produzindo estruturas ao mesmo tempo mais abertas (aumentando a acessibilidade) e mais resistentes (reduzindo o índice de atrito). Mostra-se que nas condições operacionais do catalisador de FCC, a parte orgânica dos siloxanos é queimada, embora a estrutura linear do siloxano seja em parte preservada. Apresentam-se dois modelos físicos para explicar a interação entre os ingredientes do catalisador e os siloxanos. Dependendo do peso molecular dos siloxanos, esses compostos podem ser incorporados na matriz de diferentes formas, como proposto nas Figuras 2.17a e 2.17b.

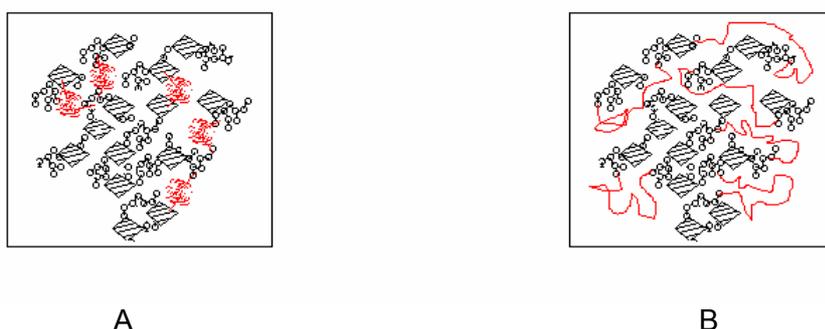
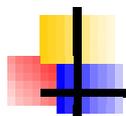


Figura 2.17 – Interação do siloxano com os componentes do catalisador de FCC

Baseados nos resultados apresentados nos próximos capítulos é possível inferir que são formadas ligações químicas entre os ingredientes e os siloxanos adicionados e de que modo o siloxano estará disperso.

Mostra-se ainda que o mecanismo de atrito dos catalisadores não é alterado e que a morfologia contribui muito para o índice de atrito medido.



Capítulo 3

Materiais, Métodos e Procedimentos

3.1 – Materiais

Os materiais utilizados ao longo dos estudos estão descritos em cada uma das seções seguintes. Na Tabela 3.1 apresenta-se de maneira resumida estes materiais, todos os materiais foram utilizados com grau comercial. Os métodos utilizados para preparação das sílicas, ingredientes e catalisadores foram distintos. Para facilitar a compreensão das técnicas, elas foram descritas em separado em diferentes seções.

3.2 – Métodos de caracterização

3.2.1 – Volume de poros

O volume de poros (VP) é medido nas amostras tratadas previamente a 600°C e durante 1h pela absorção de água em uma amostra submetida à filtração por centrifugação durante 30 minutos em uma rotação de 3000 rpm, em uma centrífuga da Kendro Laboratory Products, modelo Multifuge 3s. Para calcular o volume de poros basta subtrair a massa da amostra ao final da filtração por centrifugação da massa inicial da amostra seca, considerando a densidade da água igual a 1g/cm³.

3.2.2 – Viscosidade

As viscosidades foram medidas em um equipamento Brookfield RVT analógico, com rotações variando de 5 a 100 rpm, utilizando-se diferentes “spindles”, de tal forma

que a leitura do torque total fique sempre entre 10 e 90% do valor máximo. Os valores lidos são convertidos para cP.

Tabela 3.1 – Materiais utilizados

Composto	Composição (%pp)	Fornecedor	Observação
USY	%SiO ₂ = 72,5 %Na ₂ O = 4,15 %Al ₂ O ₃ = 22,8	FCC SA	Zeólita Y ultraestabilizada em pó
Alumina VCA	%Al ₂ O ₃ = 97,6 %SO ₄ = 2,4	FCC SA	Alumina de baixo tamanho de cristal em pó
Alumina HCS	%Al ₂ O ₃ = 98,8 %Na ₂ O = 1,2	FCC SA	Alumina de alto tamanho de cristal em pó
Silicato de sódio	%SiO ₂ = 28,3 %Na ₂ O = 8,9	Diatom Mineração LTDA	Solução aquosa
Ácido Sulfúrico	%H ₂ SO ₄ = 30	FCC SA	Ácido comercial
Caulim	%SiO ₂ = 51,1 %Al ₂ O ₃ = 44,5	Caulim da Amazônia SA	Suspensão em água 55% de sólidos
PDMS	100%	Dow Corning	Composto puro
PMFS	50%	Dow Corning	Solução em xileno
PMFS	25%	Dow Corning	Emulsão em água
Sílica Coloidal	%SiO ₂ = 30,8 %Na ₂ O < 0,05	EKA Chemical	Tamanho médio de partícula = 13 nm

3.2.3 – Índice de atrito

A unidade de avaliação do índice de atrito que de um modo simplificado pode ser vista no esquema da Figura 3.1.

A medida do índice de atrito (AI) foi realizada com a amostra sendo submetida a uma fluidização por uma corrente de ar com alta vazão, em um equipamento composto de um tubo e uma câmara de sedimentação (Figura 3.1). Neste processo ocorre cisalhamento e choques entre as partículas. Os finos formados são removidos da zona de atrito por elutriação em um amostrador e são pesadas após 5 horas e 20 horas de operação.

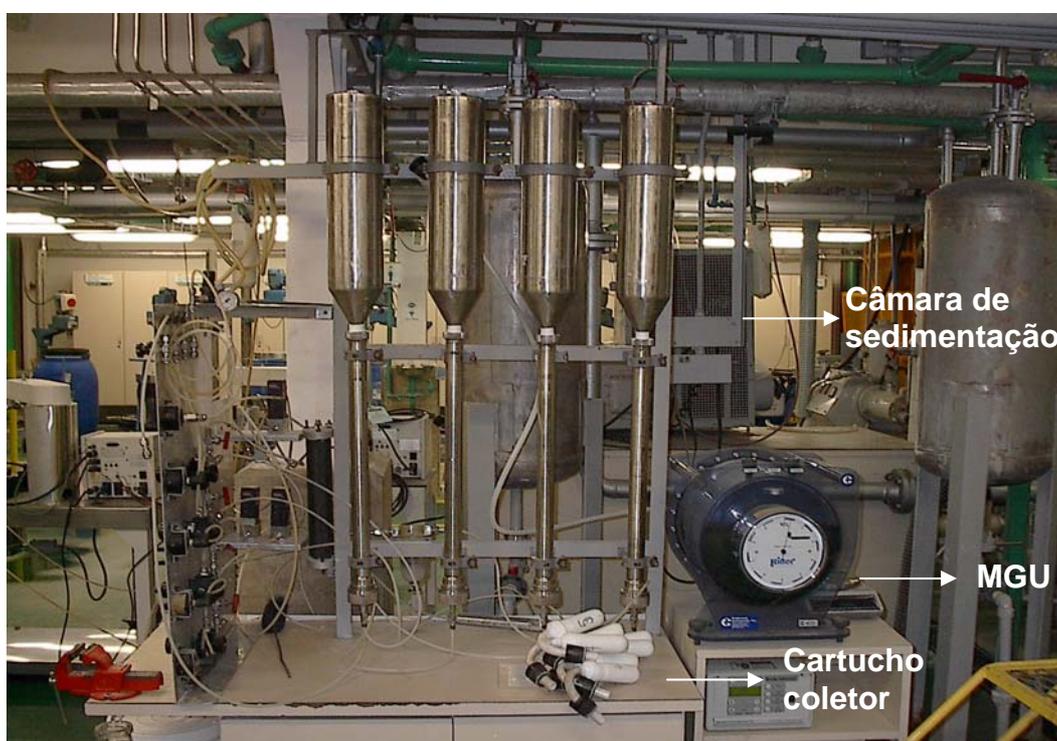


Figura 3.1 - Teste de atrito Cenpes

O índice de atrito é calculado dividindo-se as massas de finos coletadas pela massa inicial do catalisador. Nas primeiras 5 horas de teste as partículas de catalisador tornam-se mais esféricas, o que reduz a perda por cisalhamento. Interrompendo-se o teste com 5 horas, obtém-se o atrito inicial. Após 20 horas de operação obtém-se o atrito inerente. O índice de atrito é pela equação:

$$AI (\%) = \text{atrito inicial} + 4 \cdot \text{atrito inerente} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Um teste muito similar também utilizado é o ASTM D-57⁸⁷.

3.2.4 – Densidade aparente

A determinação do ABD se faz de forma simples. Uma dada quantidade de amostra calcinada a 600°C e durante 1 hora é utilizada para preencher um cilindro graduado com 25 ml. A massa é pesada e o ABD é calculado pela relação:

$$\text{ABD (g/ml)} = \text{massa de catalisador (g)} / 25 \text{ ml} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Caso a amostra não seja calcinada antes da análise a densidade medida chama-se ABD as.

3.2.5 – Índice de acessibilidade

Para o teste do AAI (Índice de Acessibilidade¹¹⁶) os catalisadores são peneirados na fração 53-75µm em um peneirador automático com jato de ar (Alpine), por 2 minutos com vácuo de 10-15 pol.H₂O. Em seguida, os catalisadores são novamente peneirados manualmente no laboratório. Esta etapa é especialmente importante pois, além de o valor do AAI ser inversamente proporcional ao tamanho da partícula, uma peneiração cuidadosa diminui a flutuação dos valores calculados. A amostra peneirada é calcinada em mufla, partindo-se da temperatura ambiente até 600°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min. Após 1h de calcinação a 600°C, a amostra é resfriada ao ar por 15min, sendo em seguida armazenada em frasco fechado.

Antes da análise deve ser preparada uma solução de gasóleo (KVGO) em tolueno. O KVGO é aquecido a 70°C e agitado a 250rpm em um homogeneizador de carga. A temperatura é mantida constante por um banho termostático com circulação de água. Uma alíquota de (15,00 ± 0,01)g do KVGO é adicionada a 250ml de tolueno a 70°C. A solução final é homogeneizada e avolumada a (1000,00 ± 0,01)ml com adição de tolueno. A solução deve ser mantida em vidro âmbar, para evitar a decomposição dos compostos orgânicos, e utilizada para o teste no prazo máximo de uma semana. Toda a manipulação de tolueno deve ser feita na capela com equipamento de proteção adequado (ou seja, luvas de látex e óculos).

Para o teste do AAI faz-se circular uma solução de asfaltenos em tolueno em um espectrômetro UV/VIS (Perkin-Elmer mod. Lambda 10). A diminuição da absorvância em $\lambda = 560\text{nm}$ é monitorada em determinado espaço de tempo.

O valor zero de absorvância é definido utilizando-se tolueno bi-destilado. Em seguida, a célula é lavada com a solução de gásóleo tipo KVGO em tolueno. O valor da absorvância para esta solução varia entre 0,253 a 0,275 ua. A solução circula pela célula de amostragem do espectrômetro, impulsionada por uma bomba peristáltica com vazão constante de 21g/min. Para manter a solução homogeneizada, utiliza-se um agitador mecânico com rotação 400 rpm. Para a medida da variação da absorvância, adiciona-se $(1,00 \pm 0,01)\text{g}$ do catalisador previamente calcinado a $(50,00 \pm 0,01)\text{g}$ de solução de KVGO em tolueno, mantendo-se constante a vazão e a agitação. O catalisador deve ser adicionado 24 segundos após o início da leitura do valor de absorvância da solução. Este cuidado garante uma medida mais confiável do valor inicial da absorvância da solução.

A medida da absorvância é monitorada por um microcomputador munido de um programa de computador (UV KinLab), fornecido pela Perkin Elmer, com intervalos regulares de 0,1s por no mínimo 6min. Os dados obtidos são armazenados pelo programa de computador do equipamento e reprocessados em uma planilha Excell. Para garantir a estabilidade da lâmpada do espectrômetro, é importante que a mesma seja acesa no mínimo 30 minutos antes da primeira medida.

O valor do AAI é calculado como mostrado a seguir:

1. A absorvância inicial é definida como a média dos valores lidos nos primeiros 24s (antes da adição da amostra). Os pontos restantes são normalizados, utilizando-se este valor médio como referência, gerando um valor relativo de absorvância, expresso em termos de porcentagem.

2. O ponto inicial da queda de absorvância (t_0) é definido como o ponto amostrado imediatamente antes daquele em que o valor de absorvância é inferior a três desvios padrões em relação ao 100%. Considera-se que a amostragem é representativa tomando-se os 24 primeiros pontos.

3. Os valores obtidos de tempo são ajustados à seguinte equação:

$$\text{Absorvância relativa} = A_0 + A_1 * (t-t_0)^{1/2} + A_4 * (t-t_0)^2 \quad (\text{Eq. 3.3})$$

O coeficiente A_1 é o valor do AAI ¹¹⁷.

3.2.6 – Tamanho de partícula

O tamanho médio de partícula (APS), medido como o diâmetro médio volumétrico das partículas, foi determinado a partir de amostra pura ou na forma de lama por espalhamento de luz (laser), utilizando um equipamento Malvern Mastersizer 2000. O método pode ser aplicado para partículas com tamanho médio entre 1,2 e 600 micrômetros (lente de 300 mm).

3.2.7 – Propriedades texturais

A caracterização textural foi realizada em um equipamento Gemini 2375. A isoterma de adsorção de nitrogênio a -196°C foi medida em pressões relativas (P/P_0) de 0,0600 a 0,7223 (P_0 é a pressão de saturação do adsorbato). As amostras são previamente calcinadas a 600°C por 1 hora e, já no equipamento, são degasadas a 300°C . A área específica (SA) foi calculada a partir da isoterma de adsorção, utilizando o método BET. A área associada a mesoporos (MSA) e o volume de microporos (MiPV) foram calculados utilizando-se o método t-plot, considerando os valores da espessura t variando entre 3,2 e 5,5 Ångstrons.

3.2.8 – Desativação hidrotérmica

A desativação hidrotérmica consiste em um tratamento térmico em presença de vapor, para simular a desativação que ocorre nas unidades de craqueamento catalítico. A desativação hidrotérmica foi realizada a 788°C por 5h com 100% de pressão de vapor em uma unidade de leito fixo. Após este procedimento, as propriedades texturais foram analisadas novamente. Pode-se definir uma retenção de área específica após o procedimento de desativação:

$$(\text{RETAE} = (\text{SA}_{\text{depois}} / \text{SA}_{\text{antes}}) * 100) \quad (\text{Eq.3.4})$$

3.2.9 – Tempo de gelificação

O tempo de gelificação é uma medida do grau de avanço da reação de polimerização da sílica¹¹⁸ e está sempre associado com um nítido aumento de viscosidade. O tempo de gelificação é o tempo necessário para a formação de uma rede tridimensional de ligações de sílica. Em termos práticos, o tempo de gelificação foi acompanhado sistematicamente pela observação qualitativa de amostras em

frascos de 20 ml. Considera-se que a gelificação ocorreu quando a amostra não escoar mais dentro do frasco quando o frasco é girado 90°.

3.2.10 – Carbono total

O Carbono total da amostra foi medido em um equipamento LECO CS-244. A amostra é totalmente queimada em um forno de indução a uma temperatura máxima de 1000°C. A detecção do CO₂ gerado pela queima é realizada por uma célula de infravermelho. O carbono total é então calculado por balanço de massa, supondo que todo o carbono é transformado em CO₂.

3.2.11 – Composição por fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X das amostras foi feita com o pó fundido com tetraborato de lítio, até a obtenção de uma pastilha vítrea e homogênea. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios-X, marca Philips, modelo PW 1710, possuindo um tubo com anodo de cobre com monocromador de grafite e com correção da variação da absorção da amostra pela presença de terras raras (RE).

3.2.12 – Espectroscopia de infravermelho

Espectroscopia de infravermelho foi feita em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier modelo FTIR-2000 da Perkin Elmer. As amostras sólidas foram preparadas por meio de mistura da amostra finamente dividida com pó de brometo de potássio (KBr), prensado em pastilhador para formação de disco ou pastilhas transparentes.

3.2.13 – Análises termogravimétricas (TGA e DTG)

As análises de TGA e DTG foram efetuadas em um equipamento Perkin-Elmer, Delta Series TGA 7 equipado com uma balança registradora em atmosfera de nitrogênio. A temperatura foi variada desde a temperatura ambiente até 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C / min.

3.2.14 – Avaliação catalítica em unidade ACE de leito fluido

As amostras de catalisador de FCC desativadas foram avaliadas em um reator de laboratório de leito fluido (ACE® - Kayser, 2000)¹¹⁹, como apresentado na Figura 3.2. A unidade ACE pode realizar até seis corridas consecutivas em cada período de 65 minutos e tem capacidade de converter cargas com alto valor de resíduo de carbono.

Todas as corridas de avaliação na unidade ACE utilizaram um gasóleo como carga. As principais características deste gasóleo estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características do GOP

°API	19,2
Densidade	0,935
Ponto de Anilina (°C)	83,3
Enxofre Total (% p/p)	0,57
Nitrogênio Total, (ppm)	2835
Nitrogênio Básico (ppm)	854
RCR (%)	0,55

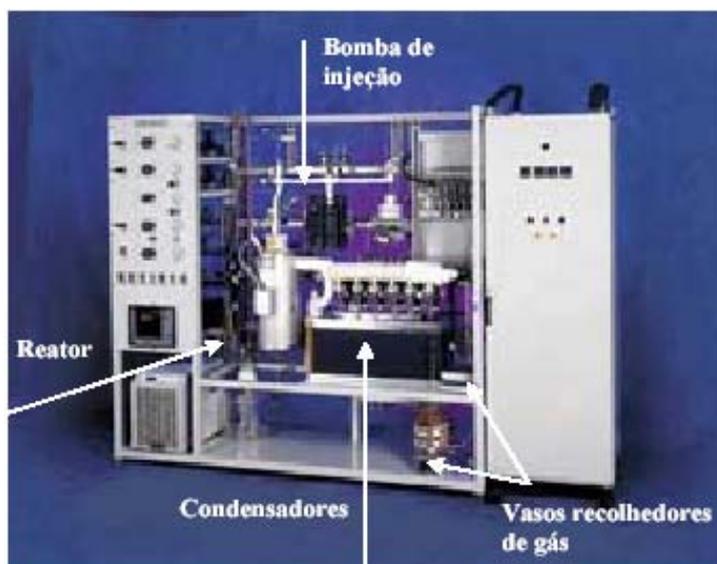


Figura 3.2 – Ilustração da unidade ACE

O início de cada seqüência de reação consiste na adição do catalisador e da carga. A massa de catalisador comumente utilizada é de 9 g para cada teste. A carga a ser craqueada é colocada em um recipiente aquecido, permitindo assim uma maior fluidez e facilitando a injeção no reator. Após o carregamento do catalisador e da carga, a unidade está preparada para dar partida¹²⁰.

Durante a avaliação, a taxa de alimentação da carga pode ser controlada para definir a relação (massa de catalisador)/(massa de óleo) ("catalyst-to-oil ratio"-CTO). A injeção é feita após atingir-se a temperatura de 535°C, a uma taxa de alimentação constante. Dessa forma, para obter valores distintos de CTO, altera-se o tempo de injeção, uma vez que a massa de catalisador usada é constante.

Os produtos da reação são líquidos, sólidos e gases. O produto líquido corresponde à fração de hidrocarbonetos de massa molecular elevada, caracterizada por compostos com número de carbonos maior que 6 e é a parte dos compostos que saem do reator na fase gasosa, são condensados e armazenados em *vials* de cromatografia, adaptados a condensadores imersos em um banho a uma temperatura de aproximadamente -15°C, para evitar que os produtos formados se volatilizem. O banho é uma mistura 1:1 de água e etileno-glicol. Por fim, o produto gasoso é composto pela parte não condensável. Neste grupo encontra-se a fração de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, com um número máximo de 6 carbonos por molécula.

Com o término da injeção da carga, o leito do reator continua a ser fluidizado pelo fluxo de nitrogênio, para que seja removido qualquer produto que se encontre adsorvido na superfície do catalisador. Esta etapa é chamada de retificação do catalisador. O tempo desta etapa é de aproximadamente 350 s.

A seguir, parte do fluxo de nitrogênio é substituído por ar sintético, de modo que o coque (produto sólido) presente na superfície do catalisador seja convertido a dióxido de carbono. Para garantir que ocorra o processo de combustão completa, o fluxo da saída do reator passa por um conversor catalítico que oxida todo o monóxido a dióxido de carbono. A água formada é retida por um dessecador e o dióxido de carbono é quantificado em um analisador de infravermelho. Esta etapa de queima do coque é chamada de regeneração, já que o catalisador tem sua atividade parcialmente restaurada, devido à retirada do coque de sua superfície.

O condensador que contém o líquido é pesado. A análise química é feita por cromatografia gasosa, usando a técnica de Destilação Simulada (DS). Os produtos são agrupados de acordo com o ponto de ebulição, correspondentes a determinadas faixas de hidrocarbonetos. São identificados três grupos: a nafta, o LCO ("Light Cycle Oil" - óleo leve de reciclo) e o resíduo.

A análise do gás também é feita por cromatografia gasosa, com a diferença de que o aparelho é conectado diretamente à unidade, sendo a análise do gás feita em linha. Para a quantificação completa do gás, são medidas a pressão e a temperatura do vaso. Juntamente com a massa de água deslocada, esses valores são usados para o cálculo do número de moles totais no vaso de coleta do gás.

O ensaio é finalizado com a quantificação do coque, do gás e com armazenamento do líquido.

3.2.15 – Avaliação catalítica em unidade de leito fixo (MAT)

Testes catalíticos foram também realizados com n-decano (densidade 0,735 g/cm³) em uma unidade de MAT automatizada com um sistema FIX 32, na qual se carrega uma quantidade fixa de catalisador e a relação catalisador/óleo (CTO) é variada através do fluxo de carga^{121, 41}. As CTO's utilizadas variaram de 0,4 até 2. O tempo da etapa de reação é de 30s e temperatura de reação é igual a 510°C. O desenho da Figura 3.3 apresenta de forma resumida o esquema do MAT automático do Instituto de Tecnologia Química (ITQ) da Universidade Politécnica de Valencia (UPV), onde os testes foram realizados.

No caso de USY e de alumina, o reator foi carregado com 1g de catalisador. No caso da mistura USY+Alumina+Caulim, o reator foi carregado com 2,857 g de catalisador (o que equivale a manter 1g de zeólita no reator para os testes), com CTO's baseadas na massa de zeólita (ou, no caso da alumina pura, na massa da alumina) que variam de 0,4 até 2,0. As amostras dos componentes foram avaliadas sem desativação.

A unidade MAT pode realizar até oito corridas seguidas de maneira automática. Antes de cada reação ocorre uma purga com um fluxo de 50 ml/min de nitrogênio durante 30 min na mesma temperatura da reação. Depois da reação existe uma etapa de retificação ("stripping") com nitrogênio durante 15 minutos, com as mesmas condições de fluxo de nitrogênio. Os líquidos são recolhidos em coletores de vidro mantidos a 10°C (como indicado na Figura 3.3). Os produtos gasosos são coletados em uma bureta, juntamente com o nitrogênio utilizado para a retificação. Depois desta etapa, o catalisador passa por uma etapa de regeneração a temperatura de 540°C durante 3 horas com um fluxo de ar de 100 ml/min.

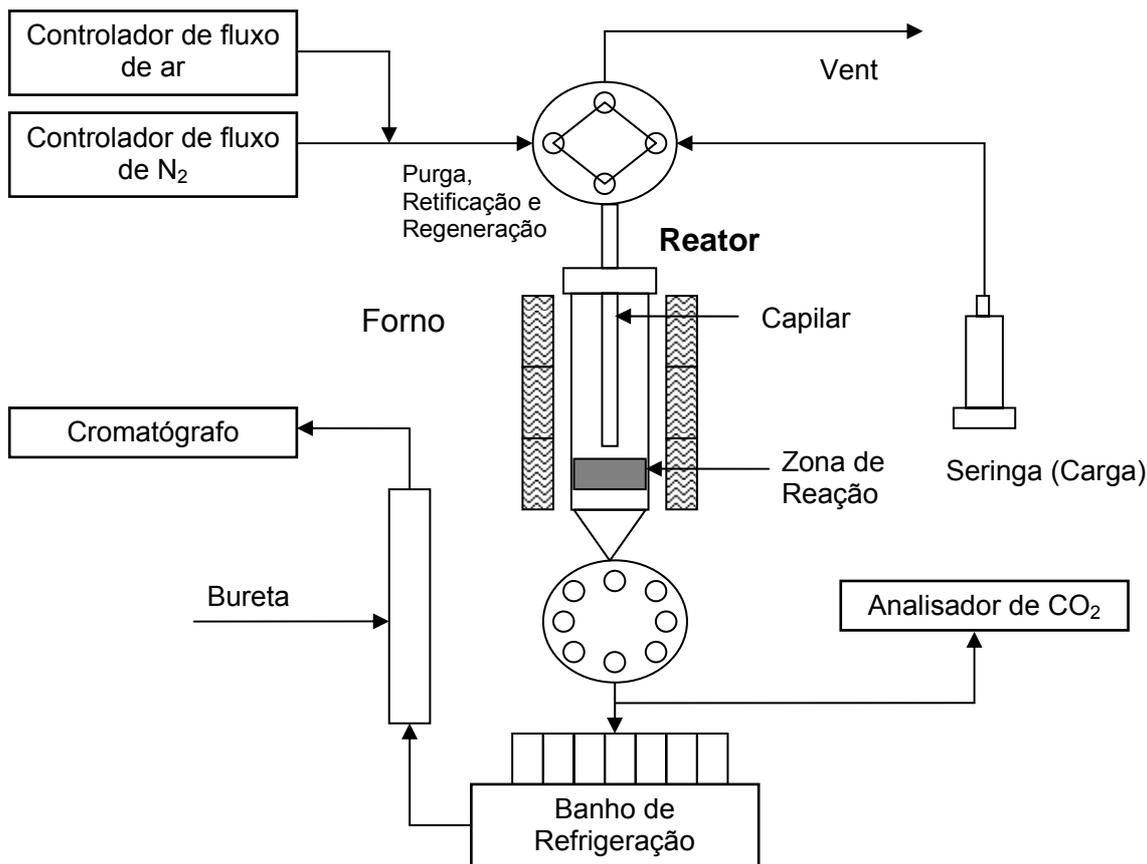


Figura 3.3 - Esquema do MAT automático do ITQ-UPV

Os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo Varian 3800 equipado com três detectores: dois detectores TCD (detector de condutividade térmica) para determinação de hidrogênio e nitrogênio e um detector FID (detector de ionização de chama) para os hidrocarbonetos de C1 até C6. O hidrogênio e nitrogênio são separados em colunas de 6ft de peneira molecular 5A e 2,5 ft de peneira molecular 13X, respectivamente. Os hidrocarbonetos são separados em uma coluna apolar de 50m com a fase estacionária Plot/Al₂O₃.

A análise dos líquidos consistiu na determinação do teor de n-decano não convertido em um cromatógrafo Varian 3900 equipado com uma coluna Petrocol-100 de sílica fundida (produzida pela Sigma-Aldrich) conectada a um detector de ionização de chama (FID).

O coque presente na superfície do catalisador é queimado, gerando dióxido de carbono. A água formada é retida por um dessecador e o dióxido de carbono é quantificado pela análise dos gases em um equipamento Rosemount 1000 com detector infravermelho.

A conversão foi estimada a partir da soma dos seguintes produtos: gases, gasolina e coque. A gasolina foi obtida como a soma dos líquidos convertidos misturados ao n-decano e da fração C5+ contida nos gases.

3.2.16 – Acidez por infravermelho

A acidez das amostras dos componentes dos catalisadores de FCC foi medida por IV em pastilhas auto-suportadas. Para a medida de acidez as amostras são previamente degasadas a 400°C em vácuo (10^{-3} Pa) durante 18h para obter-se o espectro de base. A piridina é então adsorvida a temperatura ambiente e degasada a 150, 250 e 350°C durante 1h. Em seguida o espectro é obtido e subtraído do espectro de base. Estas medidas de acidez foram realizadas apenas nas amostras puras no ITQ-Valencia¹²².

3.2.17 – Acidez por adsorção de n-propilamina

A quantificação dos sítios ácidos de Brønsted das amostras foi realizada em um TPD/TPR 2900, comercializado pela Micromeritics e adaptado a um cromatógrafo HP 5890. A quantidade de amina decomposta pode ser diretamente relacionada à acidez de Brønsted. Para a adsorção de n-propilamina, trataram-se cerca de 50mg de amostra, em reator de quartzo, na fornalha do equipamento onde foi feita a adsorção. A amostra foi tratada a 500°C por 1h, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em fluxo de hélio de 60cm³/min. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e sujeita a pulsos de hélio saturado com n-propilamina. Para a saturação do gás, utilizou-se o saturador fornecido pela Micromeritics, mergulhado em banho de gelo. A adsorção de n-propilamina foi monitorada pelo sinal do TCD do equipamento. Depois de saturada, a amostra foi mantida a temperatura ambiente por 1 hora em fluxo de hélio. Elevou-se, então, a temperatura da fornalha para 100°C com taxa de 10°C/min. A amostra foi mantida nesta temperatura por 2 horas, de modo a garantir o arraste do excesso de n-propilamina fisissorvida.

A amostra foi, em seguida, submetida a uma rampa de aquecimento de 5°C/min até 500°C. Durante o aumento da temperatura, os produtos da dessorção foram recolhidos em uma trapa mergulhada em nitrogênio líquido. Terminada a dessorção, o que foi garantido pela monitoração do sinal do detector, a trapa foi isolada do sistema e aquecida a temperatura ambiente. Os produtos da dessorção foram em seguida injetados em cromatógrafo HP 5890, munido de uma coluna empacotada Chromossorb 103, onde foram devidamente separados e quantificados.

O cromatógrafo opera com vazão de gás de arraste (hélio) de 88 cm³/min. A temperatura do forno foi de 40°C no início da injeção. A partir de 15 minutos, a temperatura foi aumentada com taxa de 5°C/min até o valor máximo de 150°C. As temperaturas de operação do injetor e do detector foram, respectivamente, iguais a 120 e 150°C.

3.2.18 – Acidez indireta por craqueamento de n-hexano

As amostras foram pré-tratadas a 500°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio. Após estas primeiras 2 horas, o nitrogênio é desviado para passar por um saturador de n-hexano a 20°C e essa mistura de n-hexano/N₂ é direcionado para o reator de leito fixo. O craqueamento do n-hexano ocorre a 500 °C. A atividade, em μmoles de n-hexano/(g-cat x tempo), foi medida após a estabilização da unidade, que ocorre após cerca de 2 minutos. Em seguida, mede-se a conversão média em intervalos regulares de 15 minutos. Os produtos são enviados diretamente para um cromatógrafo Shimadzu modelo CG2010, equipado com uma coluna chrompack tipo plot sílica fundida, com fase estacionária Al₂O₃/KCl de 60 m. Os produtos (C1 a C8) são analisados em um detector de ionização de chama (FID).

3.2.19 – Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento JEOL JSM 6460LV . As imagens foram obtidas pelo detector de elétrons secundários. As amostras foram metalizadas com ouro. A distância de trabalho foi de 12 mm e a voltagem usada foi de 20 kV.

3.2.20 – Porosimetria de mercúrio

Para medir distribuição de poros por penetração de mercúrio, cerca de 1g de amostra era tratado, em cadinho de alumina, a 130°C por 18 h em estufa a vácuo. Terminado o tratamento, o cadinho era transferido para um dessecador. Após o resfriamento, eram pesados 0,3g de amostra com precisão de 0,1 mg. A amostra era então calcinada a 600°C por 1 hora com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Depois disso, a amostra era resfriada em um dessecador e transferida para o equipamento Autopore III 9420 da Micrometrics, onde era feita a análise. A pressão foi variada de 1 atm até 4,08 atm (60000 psi).

3.2.21 – Ressonância magnética nuclear

O equipamento utilizado foi o Varian INFINITY-PLUS-400 equipado com sonda CP/MAS de 7,5mm e 4mm, específicas para amostras sólidas. As condições experimentais utilizadas para a análise ^{29}Si MAS e ^{29}Si CP/MAS estão indicadas na Tabela 3.3.

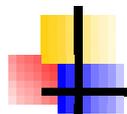
Tabela 3.3 – Condições para as análises de RMN de Si

29Si MAS	29Si CP/ MAS
Freqüência: 79,4MHz Pulso:90 (5,0 μs) Intervalo entre pulsos:20s Núcleo desacoplado:1H Modo do desacoplador:"gated" Número de transientes:5000 Rotor:7,5mm (zircônia) Vel. de rotação no MAS: 5000Hz Processamento: Line Broadening: 100Hz Referência: Caulim (-91.5ppm)	Freqüência: 79,4MHz Pulso:5,5 μs Intervalo entre pulsos:10s Tempo de contato: 1000 μs Núcleo desacoplado:1H Modo do desacoplador:"gated" Número de transientes:10000 Rotor:7,5mm (zircônia) Vel. de rotação no MAS: 5000Hz Processamento: Line Broadening: 100Hz Referência: Caulim (-91.5ppm)

As condições experimentais utilizadas para a análise ^{13}C CP/MAS e ^{27}Al MAS estão indicadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Condições para as análises de RMN de C e Al

^{13}C CP/ MAS	^{27}Al MAS
Freqüência: 100,5MHz Pulso:3,88 μs Intervalo entre pulsos:1,0s Tempo de contato: 2000 μs Núcleo desacoplado:1H Modo do desacoplador:"gated" Número de transientes:10000 Rotor:7,5mm (zircônia) Vel. de rotação no MAS: 5000Hz Processamento: Line Broadening: 100Hz Referência: HMB (17,3ppm)	Freqüência:104,4MHz Pulso:1,0 μs ($\pi/20$) Intervalo entre pulsos:0,5s Número de transientes:5000 Rotor:4mm (zircônia) Vel. de rotação no MAS:10000Hz Processamento: Linebroadening (LB):100Hz Referência: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0ppm)



Capítulo 4

Influência das Variáveis do Preparo nas Propriedades Físicas e Texturais do Catalisador

4.1 – Introdução

Propriedades “bulk” dos catalisadores são afetadas pelas condições de preparo, particularmente, o crescimento das partículas de sílica. Este crescimento ocorre por condensação dos grupos hidroxilas superficiais. Em menor escala, a condensação ocorre também entre a sílica e os demais ingredientes, segundo os esquemas apresentados no Capítulo 2. Portanto, para pequenas partículas de sílica, a resistência ao atrito dos catalisadores de FCC pode estar associada ao número de ligações que existem entre as partículas primárias ou com a migração destas partículas para a superfície das partículas de catalisador. O envelhecimento da suspensão precursora do catalisador, onde a sílica encontra-se na presença dos demais ingredientes, pode formar mais ligações químicas, aumentando a resistência das partículas. A confirmação dessa hipótese pode permitir a inferência de que a resistência à quebra está mais relacionada às características “bulk” das partículas de catalisador de FCC.

Várias possibilidades já foram exploradas com o intuito de melhorar as propriedades físicas do catalisador, notadamente o índice de atrito e a acessibilidade. Contudo, as modificações do processo que melhoram o índice de atrito usualmente

diminuem a acessibilidade. A um aumento de acessibilidade está sempre associada a uma perda na resistência ao atrito, como será mostrado na Seção 4.2.2.

Estudos do Cenpes¹²³ para aumento de acessibilidade analisaram o comportamento de várias formulações, que continham de 13,5% até 25,5% de matriz sintética. O comportamento observado foi de queda do índice de atrito com o aumento do teor de matriz. O uso concomitante de agentes porógenos¹²⁴ permite aumentar significativamente a acessibilidade. Outra técnica de preparação, via desestabilização do sol por mudança de pH, também melhora a acessibilidade, existindo um pH ótimo para a melhor relação entre acessibilidade e a resistência mecânica do catalisador .

Os resultados apresentados na literatura de patentes mostram que a desestabilização da mistura, via mudança de pH, antes da secagem em um secador por atomização acelera a gelificação. Isso pode ser feito modificando o pH, por exemplo, por adição de soda¹²⁵ ou hidróxido de amônio¹²⁶. Portanto, a manipulação do pH do preparo via adição de soda pode contribuir para melhorar a acessibilidade do catalisador, com pequeno prejuízo para o índice de atrito.

O método de preparo, em especial o envelhecimento do sisol, foi estudado em trabalhos recentes^{127, 128, 129}. Foi observado que o aumento do tamanho das partículas do sisol diminui a resistência ao atrito das partículas de catalisador formadas, aumenta a acessibilidade (medida pelo AAI) e reduz o concentração de sílica na superfície das partículas de catalisador (“hard skin”), sendo mais um exemplo do comprometimento que existe entre o índice de atrito e a acessibilidade.

Mesmo assim os dados em que a sílica de menor tamanho reduz o índice de atrito não nos permite afirmar que o efeito preponderante é o da superfície, pois também neste caso uma maior número de ligações entre as partículas é possível.

Wieringa¹³⁰ estudou a influência da taxa de gelificação sobre a formação da casca de sílica (“hard-skin”) e concluiu que a espessura da camada de sílica na superfície da partícula de FCC diminui quando a gelificação aumenta. Ainda assim, um aumento no índice de atrito foi observado e um significativo aumento de acessibilidade foi alcançado. Vale ressaltar que este é o único estudo em que se testou o envelhecimento da mistura precursora do catalisador, usando temperatura maior que a temperatura ambiente, resultando em um índice de atrito 10% melhor do que o do original (sem envelhecimento). A formulação utilizada continha 30% zeólita, 20% de alumina, 40% de caulim e 10% de ligante, que é crítica para o índice de atrito.

Os perfis de temperatura que ocorrem nas partículas durante a secagem dentro do secador por atomização podem levar a uma reação de condensação mais intensa na superfície da partícula que no centro. Isto pode causar uma contração da região externa da partícula, puxando para essa região outras partículas de sílica e gerando

vacúolos no interior da partícula. Isto pode também ser uma explicação para a maior concentração de sílica observada na superfície da partícula e para a formação de buracos no seu interior. Desta forma, o aumento das reações de condensação antes da entrada no secador por atomização, pode favorecer a formação de uma partícula mais homogênea e, talvez, mais resistente e com maior acessibilidade. A Figura 4.1 mostra um esquema da partícula de catalisador com formação de casca de sílica.

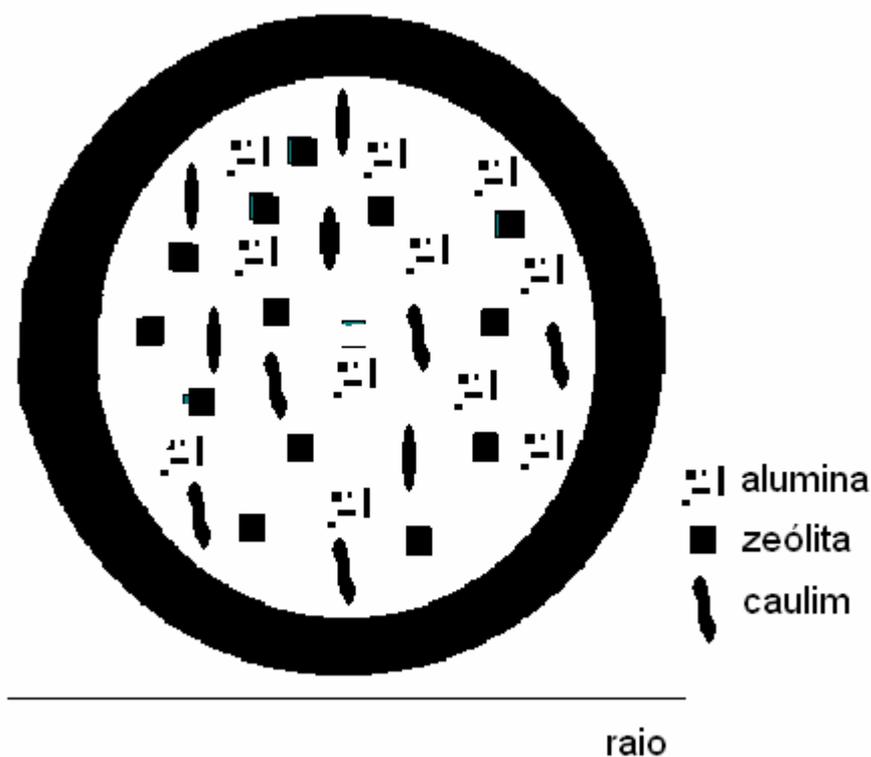


Figura 4.1. Esquema qualitativo da distribuição dos componentes na partícula de catalisador de FCC

Para acelerar a condensação, deve-se trabalhar com uma temperatura maior na mistura precursora do catalisador (perfil de temperatura mais homogêneo). Deve-se também deixar a mistura precursora do catalisador envelhecer durante algum tempo, para que ocorram reações de condensação de forma mais homogênea. Finalmente, devem ser utilizados teores de ligante baixos e teores de caulim maiores.

O maior teor de caulim pode gerar um melhor empacotamento, como pode ser visto na Figura 4.2, melhorando a homogeneidade e facilitando as reações de policondensação.

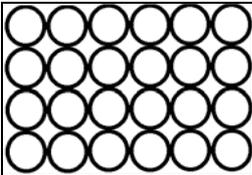
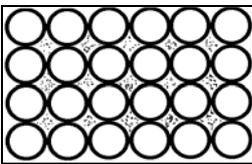
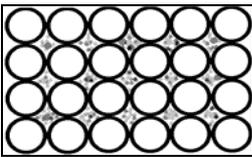
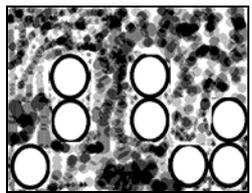
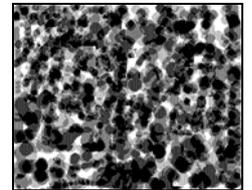
CONTEÚDO DO PARTÍCULA	TIPO DO EMPACOTAMENTO CONSIDERADO	ESQUEMA DO EMPACOTAMENTO	FATOR DE EMPACOTAMENTO (PF) OU FRAÇÃO DO VOLUME OCUPADO
ZEÓLITA PURA	EMPACOTAMENTO CÚBICO		(PF) = 0,5236
ZEÓLITA + CAULIM Z/K > 1,10	EMPACOTAMENTO CÚBICO		(PF) = 0,5236 + (K) ONDE (K) É A CONTRIBUIÇÃO DO CAULIM COMO CARGA
ZEÓLITA + CAULIM Z/K = 1,10	MÁXIMO TEOR DE CAULIM QUE AINDA MANTÉM O EMPACOTAMENTO CÚBICO DA ZEÓLITA		(PF) = 0,5236 + (K)
ZEÓLITA + CAULIM Z/K < 1,36	O EMPACOTAMENTO GERAL É O DO CAULIM. A ZEÓLITA SÓ DIMINUI O GRAU DE EMPACOTAMENTO		(PF) = (PFK) _{tipico} - (Z)
CAULIM PURO	EMPACOTAMENTO DO CAULIM COMO PLACAS		(PF) = (PFK) _{tipico} (PFK) _{tipico} = 0,95

Figura 4.2. Modelos para empacotamento do catalisador.

Para garantir o manuseio da mistura precursora de FCC durante o envelhecimento a temperaturas mais altas, foram avaliados os efeitos das várias

temperaturas e tempos de envelhecimento sobre a viscosidade da mistura precursora do catalisador. Os resultados demonstram que é possível manusear a mistura com temperaturas de envelhecimento inferiores a 50°C e com tempos de envelhecimento inferiores a 120 minutos¹³¹.

O empacotamento dos componentes da partícula é uma função da formulação e afeta diretamente as propriedades físicas. Por isso, para um bom planejamento de experimentos, em que seja possível discriminar o efeito da polimerização da sílica sobre as propriedades físicas do catalisador, deve-se variar também a formulação e o sistema ligante. Desta forma, torna-se possível avaliar quantitativamente os efeitos das variáveis que afetam a polimerização da sílica sobre as propriedades finais do catalisador de FCC, dentro da região escolhida para avaliação.

4.2 – Efeito do envelhecimento da mistura precursora do catalisador

Como já foi destacado¹³⁰ o envelhecimento da mistura precursora do catalisador pode conduzir a um índice de atrito melhor que o original, se um maior grau de condensação da sílica com os demais ingredientes puder ser obtido.

Durante o início deste trabalho, existia uma dúvida sobre a possibilidade de manusear a mistura precursora do catalisador a temperaturas elevadas (maiores que a temperatura ambiente). Porém, um estudo sobre o tema¹³¹ mostrou que é possível manusear bem o catalisador envelhecido em formulações com baixos teores de sílica. Em função destes resultados, uma proposta de trabalho foi feita para estudar uma região com teores de sílica bem baixos, entre 6% e 12%.

A expectativa inicial era a de que o envelhecimento da mistura precursora do catalisador, por permitir a formação de mais ligações químicas entre as partículas, pudesse contribuir com a diminuição do índice de atrito, sem comprometer o índice de acessibilidade.

4.2.1 – Planejamento dos experimentos

Uma primeira série de experimentos (fatorial em dois níveis com ponto central) foi proposta. A formulação contém 35% de zeólita ultraestabilizada (USY), 10% de Alumina (VCA), o teor de sílica em uma faixa pouco estudada (6, 9 e 12%) e caulim suficiente para fechar o balanço em 100%. O tempo de envelhecimento da mistura precursora do catalisador (60 e 120 minutos) e a temperatura do envelhecimento (30, 40 e 50°C) usados são maiores que os normalmente praticada para o preparo de FCC. Estas duas últimas variáveis foram escolhidas com o intuito de promover o aumento

da condensação das hidroxilas, para verificar qual é o impacto desta alteração na melhora da resistência mecânica das partículas. A esta série foi acrescido um ponto extra (temperatura de envelhecimento=10°C), como forma a ampliar a janela operacional investigada no experimento.

Após a execução desta primeira série de experimentos e de uma avaliação estatística preliminar, pareceu que o aumento da temperatura de envelhecimento exercia um efeito benéfico sobre a relação AAI / AI. Desta forma, foi proposta ainda a realização de dois pontos adicionais, onde a mistura precursora do catalisador era aquecida a 60 e 70°C. A Tabela 4.1 apresenta os pontos experimentais conduzidos. Na Tabela 4.1 são ainda especificados os códigos usados durante a apresentação dos resultados para designar as amostras. TEMP se refere à temperatura dos testes; ENV, ao tempo de envelhecimento; e Si, ao teor de sílica.

Tabela 4.1 - Identificação das amostras

CÓDIGO	TEMP (°C)	ENV (min)	Si (%pp)
259	50	120	12
260	50	120	6
261	50	0	12
262	50	0	6
263	30	120	12
264	30	120	6
265	30	0	12
266	10	0	12
267	30	0	6
268 (C)	40	60	9
269 (C)	40	60	9
270 (C)	40	60	9
412	18	0	9
413	60	0	9
414	18	0	9
417	70	0	9

4.2.2 – Resultados e discussão

A Tabela 4.2 resume os resultados de caracterização obtidos para os catalisadores preparados.

Foram atingidos valores de viscosidade que não impossibilitam o preparo de catalisadores sob as condições do planejamento, apesar da temperatura e do

envelhecimento terem aumentado em muito a viscosidade final do produto manuseado. No entanto, percebe-se que a viscosidade pode ser muito sensível às condições de preparo, como atestam as réplicas obtidas no ponto central. Por isso, a medida de viscosidade, para este conjunto de dados, não mostra diferenças significativas entre as diferentes condições de preparo.

Como a formação do gel e o preenchimento dos vazios entre as partículas afetam a estrutura do compósito formado, era esperado que o volume de poros (VP), o índice de atrito (AI), a densidade (ABD), o índice de acessibilidade (AAI) e propriedades texturais (AE, MSA, SA788) fossem afetados pelas variáveis do planejamento. Uma avaliação estatística usando o módulo de regressão linear múltipla do programa Statistica¹³² foi realizada, considerando-se as variáveis e as interações de segunda ordem. O modelo pode ser descrito como:

$$Y = a + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + \varepsilon \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde Y é a variável a ser modelada, a é a constante linear (bias) os b's são os coeficientes da regressão, ε é o desvio da estimativa e X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes consideradas.

Tabela 4.2 - Caracterização dos catalisadores

Código	VP (ml/g)	VISC (cP)	AI (%)	ABD (g/cc)	AAI (u.a.)	AE (m ² /g)	MSA (m ² /g)	SA788 (m ² /g)	RETAE (%)
259	0,34	-	16,0	0,71	10,5	284	84	186	65
260	0,40	1080	34,5	0,66	38,8	284	83	192	68
261	0,28	1280	6,7	0,76	4,8	274	76	161	59
262	0,34	1760	27,3	0,70	18,0	276	74	186	67
263	0,34	1400	13,3	0,74	7,1	275	73	161	58
264	0,40	1400	21,7	0,70	6,2	276	72	187	68
265	0,31	750	4,9	0,80	3,8	280	76	163	58
266	0,33	900	4,9	0,77	2,7	277	71	180	65
267	0,37	1040	19,8	0,70	8,1	274	73	186	68
268 (C)	0,37	600		0,62	40,5	281	73	190	68
269 (C)	0,36	2040	21,7	0,66	14,7	286	78	196	69
270 (C)		1360	23,1	0,70	12,0	276	74	-	-
412	0,35		6,1	0,73	5,1	276	73	184	67
413	0,38		14,6	0,72	5,1	271	65	188	69
414	0,30		4,5	0,79	6,4	275	69	185	67
417	0,35		12,7	0,80	5,5	298	79	191	64

As Tabelas 4.3 a 4.6 apresentam sumários das regressões calculadas no programa Statistica. Nelas, o coeficiente de correlação entre as medidas estimadas pelo modelo e os dados experimentais são representados por (R).

Os coeficientes “beta” são obtidos através da regressão linear depois de padronizar todas as variáveis para média zero e desvio padrão 1. Logo, “beta” apresenta uma vantagem sobre os coeficientes “b”, uma vez que a magnitude dos coeficientes “beta” permite comparar de forma direta a contribuição relativa de cada uma das variáveis independentes sobre a variável dependente.

O “p-level” representa a probabilidade de erro, quando se admite que a variável independente X_i afeta a variável dependente Y, utilizando uma estatística t-Student. Logo, este valor deve ser sempre menor que 0,05, para que a variável seja considerada significativa (nível de significância de 95%).

As Tabelas mostram ainda os desvios padrões dos coeficientes “beta” e “b”, para cada uma das variáveis independentes, e a significância da regressão baseada em um teste de significância da regressão utilizando a estatística F.

As regressões foram realizadas com a técnica tradicional de mínimos quadrados, que procura minimizar a soma dos desvios quadráticos entre modelo e experimento.

Através da regressão dos dados, concluiu-se que o volume de poros (VP) não foi significativamente afetado por nenhuma das variáveis independentes. Assim pode-se inferir que a estrutura dos poros não foi significativamente afetada pelo aumento da temperatura nem pelo envelhecimento da mistura, mesmo considerando que ocorreu uma mudança significativa no tamanho de partícula da sílica ligante. Isto provavelmente ocorre porque o tamanho da partícula do catalisador é muito maior que o tamanho das partículas secundárias de sílica, sendo assim o volume de poros é simplesmente dado pela geometria do empacotamento das partículas, que parece não ter sido alterada.

Em relação ao índice de atrito, ocorre a competição entre dois efeitos: o efeito do tamanho das partículas secundárias de sílica e o efeito do maior número de ligações químicas formadas durante a etapa de envelhecimento. A Tabela 4.3 mostra que tanto a temperatura como o tempo de envelhecimento aumentam o índice de atrito. Assim, pode-se inferir que o crescimento das partículas causa um prejuízo maior para o índice de atrito que um possível ganho relativo ao maior número de ligações químicas. Outro efeito observado foi que o aumento do teor de sílica diminui o índice de atrito, por causa do conhecido efeito ligante da sílica.

Tabela 4.3 - Sumário da regressão para o AI

$R=,91748011$ $R^2=,84176975$						
F(3,11)=19,506						
	"BETA"	St. Err. of "BETA"	B	St. Err. of B	t(11)	p-level
Bias			29.71334	5.443716	5.458283	0.000198
%SI	-0.64218	0.121434	-2.46313	0.465766	-5.28835	0.000257
INTTA	0.49131	0.121668	0.002005	0.000496	4.038117	0.001955
TEMP	0.245965	0.122842	0.134945	0.067395	2.002287	0.070527

INTTA – é a variável que representa a interação entre ENV e temperatura

A densidade aparente (ABD) é uma medida indireta da porosidade do catalisador e é considerada como um dos parâmetros cruciais para a retenção do catalisador na unidade de FCC. A Tabela 4.4 mostra que o aumento do teor de sílica aumenta o ABD, como ocorre para formulações com teores mais altos de sílica, pois a sílica sendo o ingrediente de menor tamanho de partícula do sistema preenche os vazios deixados pelos outros ingredientes. A temperatura e o tempo de envelhecimento reduzem o ABD. Devido à forma como o índice de atrito é medido (partículas atritadas são elutriadas de um leito fluidizado), sempre que a densidade é reduzida, espera-se um aumento do índice de atrito, o que foi observado para o caso do aumento de temperatura e tempo de envelhecimento. Mesmo conduzindo a conclusões coerentes, as regressões para o ABD apresentaram um coeficiente de correlação baixo que se deve ao largo erro relativo de replicação, como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.4 - Sumário da regressão para o ABD

$R=,70357179$ $R^2=,49501326$						
F(2,13)=6,3716						
	"BETA"	St. Err. of "BETA"	B	St. Err. of B	t(13)	p-level
Bias			0.647363	0.043417	14.91046	1.49E-09
INTTA	-0.50513	0.197512	-1.2E-05	4.73E-06	-2.55745	0.023854
%SI	0.457922	0.197512	0.010351	0.004465	2.318452	0.037357

As partículas primárias de sílica são não porosas e portanto a sua área específica advém somente da superfície, sendo assim a aglomeração da sílica deveria conduzir a uma redução de área. Contudo, quanto às propriedades texturais, vê-se que não há uma grande diferença entre as amostras, talvez pelo fato da contribuição da sílica para a área específica total ser pequena em relação aos demais ingredientes (zeólita e alumina). A área específica e a retenção de área específica (Tabela 4.5) foram afetadas somente pelo teor de sílica utilizado para o preparo dos catalisadores. Isso resulta em regressões pobres e pouco conclusivas, mas indica que, para a formulação usada, o envelhecimento exerce pouca ou nenhuma influência sobre a textura final da partícula.

O índice de acessibilidade Akzo (AAI) foi aumentado significativamente pela interação entre o tempo e a temperatura de envelhecimento e diminuído pelo aumento do teor de sílica da formulação, como se vê na Tabela 4.6. Comprovando uma vez mais que sendo a sílica o componente de menor tamanho de partícula do sistema, ela preenche os espaços deixados entre os outros componentes. Por isso, o aumento do teor de sílica causa o aumento do ABD e reduz o índice de atrito e o índice de acessibilidade.

Tabela 4.5 - Sumário da regressão para RETAE

$R=,70731434$ $R^2=,50029358$						
$F(1,13)=13,015$						
	“BETA”	St. Err. of “BETA”	B	St. Err. of B	t(13)	p-level
Bias			75.69193	2.970807	25.47858	1.76E-12
%SI	-0.70731	0.196059	-1.12974	0.313151	-3.60767	0.003185

Os modelos obtidos confirmam uma vez mais o compromisso existente entre a acessibilidade e o índice de atrito, para uma dada tecnologia. Isso parece confirmar que as propriedades “bulk” do sistema são muito importantes para o atrito além das propriedades superficiais, que provavelmente mudaram muito pouco para este conjunto de experimentos. A importância da interação entre o tempo de envelhecimento e a temperatura confirma que uma reação está sendo afetada (reação de condensação da sílica), cuja extensão melhora a acessibilidade e piora o AI.

Tabela 4.6 - Sumário da regressão para AAI

$R = ,85701714$ $R^2 = ,73447837$						
F(2,12)=16,597						
	"BETA"	St. Err. of "BETA"	B	St. Err. of B	t(12)	p-level
Bias			20.49648	4.07714	5.02717	0.000296
INTTA	0.611611	0.149052	0.001827	0.000445	4.103349	0.001464
%SI	-0.56275	0.149052	-1.58046	0.418604	-3.77555	0.002645

A reação de condensação ocorre em uma extensão muito grande durante a etapa de secagem (provocando a aglomeração da sílica) e isto sabidamente piora o atrito. O envelhecimento favoreceu esta aglomeração sem realizar o proposto "cross-linking" com os outros ingredientes, por isso o envelhecimento prejudicou a resistência das partículas. É mais difícil imaginar porque a acessibilidade foi favorecida, já que nenhuma propriedade textural ou mesmo o volume de poros foi afetado.

A Figura 4.3 apresenta os resultados do AAI/AI versus AI. Em geral, quanto maior o AI, maior o AAI. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionada à formação de uma "casca dura" ("hard skin") nas partículas secas via secagem por atomização. Portanto, para aumentar a resistência do catalisador, pode ser necessário fazer uma "casca dura", mais rica em sílica, que diminui a acessibilidade de moléculas grandes aos sítios zeolíticos localizados mais internamente. Esta "casca dura" seria formada por uma migração das partículas pequenas de sílica, arrastadas pela água durante a etapa de secagem e formação da partícula sólida seca dentro do secador por atomização⁸⁹. Uma mudança importante para se consiga preparar catalisadores com maior acessibilidade deve ser a modificação desta correlação.

Na Figura 4.3 vê-se ainda que os resultados do estudo de envelhecimento da mistura precursora do catalisador (ENVSTK), quando comparados a duas outras tecnologias de preparo: a adição de soda para desestabilizar a mistura precursora do catalisador (CABS) e a adição de agentes porógenos (PRA), se equivalem aos resultados do estudo CABS para a geração de maior acessibilidade, sendo piores que os obtidos com catalisadores com PRA.

São apresentados na mesma Figura 4.4 os resultados dos catalisadores preparados pela incorporação de zeólita Y com a presença de sódio como cátion de compensação (NaY). O preparo foi realizado em um vaso com baixo tempo de contato

para evitar o ataque ácido à zeólita (RASTAY). Esta técnica de preparo levou a um compromisso melhor entre AAI e AI, porém com valores mais baixos de AAI. O resultado da incorporação de NaY via procedimento de alto tempo de contato (SDTY) não apresentou ganhos em acessibilidade.

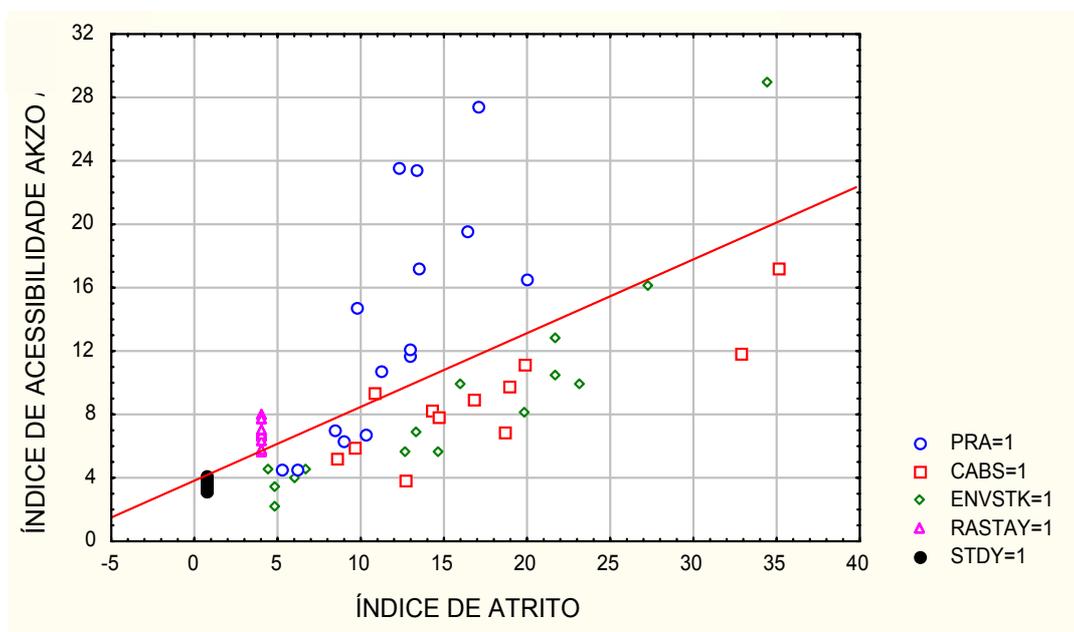
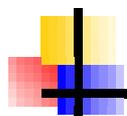


Figura 4.3. Efeito do preparo sobre o índice de acessibilidade .

4.3 – Comentários finais

A sílica apresentou as influências esperadas sobre o índice de atrito, a densidade e o índice de acessibilidade, mostrando a consistência dos experimentos. O tempo e a temperatura de envelhecimento aumentam a extensão da reação de condensação da sílica, mesmo em presença dos outros ingredientes, da mesma forma que a adição de NaOH ou NH₄OH na mistura precursora do catalisador^{125,126}.

Todas as variáveis analisadas parecem indicar que uma estrutura mais aberta foi construída com o aumento do tempo de envelhecimento, da temperatura e a redução do teor de sílica da formulação. Contudo, não é possível melhorar o índice de atrito através do envelhecimento da mistura precursora do catalisador de FCC e para que seja possível melhorar o índice de atrito vai-se estudar nos próximos capítulos a adição de agentes modificadores da sílica antes e durante o preparo do catalisador de FCC. Em especial no Capítulo 5 vai-se estudar a interação dos siloxanos com a sílica pura e em compósitos tentando explicar como se dá a interação.



Capítulo 5

Preparo e Caracterização de Sílicas Modificadas com Poli(siloxanos) e Sua Aplicação Como Matrizes para Catalisadores de FCC

5.1 – Introdução

A sílica é um material extensivamente usado como suporte usado na área de catalisadores e como adsorvente nos processos de separação para análise de gases. A preparação de diferentes tipos de sílica, com diferentes tamanhos de partícula e áreas específicas elevadas, tem sido reportada e materiais híbridos têm sido cada vez mais estudados, com o intuito de obter polímeros com características orgânicas e inorgânicas simultaneamente. O preparo de materiais híbridos pretende conferir maior resistência térmica aos materiais orgânicos^{133,134,135}, introduzir hidrofobicidade na superfície da sílica¹³⁶, controlar o tamanho de partícula¹³⁹ e ainda melhorar as propriedades mecânicas finais, como a resistência ao impacto¹¹⁵.

A reação de formação da sílica é uma condensação entre as hidroxilas terminais do polímero de sílica em crescimento. A utilização de compostos como poli(dimetil-siloxano) (PDMS) ou poli(metilfenil-siloxano) (PMFS) com hidroxila terminal reativa pode causar a incorporação destes ao polímero de sílica em crescimento, alterando as suas propriedades. Um possível modelo para a polimerização, que é bem aceito na literatura, foi proposto pela primeira vez por Iler¹³⁷, como descrito no Capítulo 2. Neste Capítulo estuda-se como ocorre a interação entre a sílica preparada via sisol e os siloxanos adicionados ao meio de preparo.

Os siloxanos são compostos de silício ligados a radicais orgânicos, como metila, fenila, etila, etc. Algumas patentes^{138,77} citam a interação dos siloxanos com sílicas e o uso de siloxanos para a estabilização destas¹³⁹. Outras patentes citam a utilização de siloxanos como agentes para reforçar a resistência de plásticos e fibras^{140,141,142}. Desta forma, é possível supor que os siloxanos reagem com o sol de sílica utilizada nos preparos de catalisadores de FCC e que a estrutura mais longa e linear das cadeias de siloxano estabelecem ligações entre as partículas de sílica pré-existentes a temperatura ambiente. Um modelo similar foi usado para explicar a interação dos siloxanos com polímeros. Por exemplo, misturas de siloxanos com o óxido de polipropileno (PPO) foram estudadas por Yano¹¹², que propôs a interação polímero-siloxano através de ligações químicas. A morfologia do material híbrido resultante pode apresentar duas regiões distintas: uma região que contém apenas as partículas de sílica e outra região que contém a rede formada pelo PPO. No caso da produção de sisol, a utilização de tais aditivos (alquil-silanos) poderia modificar o mecanismo de formação das partículas primárias, variando o seu diâmetro e assim controlando a porosidade e melhorando as propriedades mecânicas do material final.

Neste Capítulo 5 foi estudado o preparo de sílicas a partir do processo sol-gel em meio aquoso, utilizando silicato de sódio e ácido sulfúrico, como materiais de partida, e alguns aditivos, como modificadores das propriedades da sílica: poli(dimetil-siloxano), poli(metilfenil-siloxano) e sulfato de sódio.

O principal objetivo perseguido foi estudar e confirmar o efeito positivo do siloxano sobre o índice de atrito (reduzindo-o) e analisar os efeitos sobre outras variáveis importantes, como densidade e porosidade, utilizando sistemas simplificados. As amostras procuraram avaliar os efeitos causados pelos siloxanos sobre a polimerização da sílica e o respectivo impacto nas propriedades da sílica e de um compósito com caulim, zeólita e a sílica modificada. Uma das dúvidas sobre o processo diz respeito à possibilidade de preparar o material híbrido em escala piloto, uma vez que o siloxano é insolúvel em água. A dispersão tem que ser feita de maneira vigorosa e a secagem deve ocorrer rapidamente após esta dispersão. A segunda questão importante diz respeito ao teor de siloxano que efetivamente pode ser incorporado à sílica ou ao catalisador e à forma como ocorre esta eventual incorporação (uma mistura ou uma interação química entre a sílica e o siloxano).

5.2 – Materiais e métodos de preparo

Os produtos testados foram fornecidos pela Dow Corning e as suas principais propriedades encontram-se descritas na Tabela 5.1. Os siloxanos apresentam uma

correlação direta entre o número de unidades méricas presentes na estrutura do polímero, o peso molecular e a viscosidade. O cálculo do teor de carbono levou em consideração que o peso molecular médio do PDMS é igual a 10000 Da. Com este peso molecular calculou-se um teor de 41% em peso de C no PDMS. Para o PMFS considerou-se um peso molecular de 300000 Da e um valor correspondente de 70% em peso de carbono. O valor experimental da determinação de carbono total também é apresentado.

Poli(metilfenil-siloxano) com hidroxila terminal reativa tem maior resistência à temperatura e pode gerar mais poros, por causa do maior volume dos grupos orgânicos ligados à cadeia de sílica.

A polimerização da sílica foi iniciada por dosagem simultânea do silicato de sódio e do ácido sulfúrico (com as composições apresentadas no Capítulo 3), a uma temperatura controlada indicada na Tabela 5.2. A concentração de sílica no preparo do sisol pode variar de 0 a 15% pp. Neste caso, utilizou-se 9% pp. O maior teor de sílica reduz o tempo de gelificação (Tempo gel). A solução de silicato de sódio (WG-“water glass”) apresentava uma relação Na/Si aproximadamente igual a 1/3, com pH tipicamente em torno de 2.0. As amostras assim preparadas foram secas em um secador por atomização, formando esferas de diâmetro médio aproximadamente igual a 70 micrômetros. As amostras foram comparadas com amostras de uma sílica comercial também seca em um secador por atomização.

Este material, uma vez seco, gera uma sílica contaminada com sulfato de sódio que pode ser removido via lavagem, como descrito na literatura sobre preparo de catalisadores de FCC¹⁴³.

Tabela 5.1- Propriedades dos siloxanos testados

Siloxano	PDMS	PMFS
Fórmula	HO-Si(CH ₃) ₂ -(O-Si(CH ₃) ₂) _n -OH	HO-Siφ(CH ₃)-(O-Siφ(CH ₃)) _n -OH
Nome comercial *	Q1-3563	805-RES
Diluyente	não	xileno
Viscosidade	75 cSt	125 cp
Siloxano (% pp)	100	50
PM (aprox) (Da)	5000-10000	200000-300000
C _{LECO} (% pp)	32,7	55
C _{calculado} (% pp)	41	70

* Folha de produto da Dow Corning

Cinco amostras foram preparadas para este estudo com as condições descritas na Tabela 5.2. As condições de preparo escolhidas são representativas do processo de preparo de sílica para matrizes de catalisadores de FCC. Uma sílica foi preparada a partir do sílica padrão (C3-1095), uma segunda sílica foi preparada com adição de sulfato de sódio (o sal removido após a lavagem causa aumento da porosidade, sendo esta uma referência de alta porosidade). Esta amostra (C3-1098) foi preparada com a adição de 12.6g de Na_2SO_4 /100g de silicato, de tal forma que a relação Si/Na fosse igual a 1. Uma terceira sílica (C3-1097) foi preparada a partir de uma sílica comercial (EKA Chemicals – aprox 30% SiO_2), praticamente isenta de sódio e com tamanho de partícula maior, em torno de 13 nm. Sabe-se que o maior tamanho de partícula gera uma maior área específica após a secagem em um secador por atomização. Duas outras sílicas (C3-1096 e C3-1099) foram preparadas pela modificação da sílica de referência com os poli(siloxanos).

Foram ainda preparadas quatro amostras de tri-hidróxido de alumina impregnadas com 10% de poli(metilfenil-siloxano) Estas amostras foram secas e calcinadas a diferentes temperaturas. As referências foram preparadas nas mesmas condições e foram analisadas por ^{29}Si MAS, ^{29}Si CP/ MAS, ^{13}C CP/ MAS, ^{27}Al MAS.

5.3 – Resultados e discussão

5.3.1 – Testes com sílica

O tempo de gelificação das amostras aumentou muito com a incorporação dos siloxanos, passando de três horas para valores na ordem de 24 horas. Este é um fator muito positivo para o manuseio das sílicas em escala industrial e por si só já pode justificar a adição de siloxanos em algumas formulações industriais. Após a adição de sulfato de sódio o tempo de gelificação também foi significativamente mais alto que o tempo de gelificação da amostra padrão. Em ambos os casos parece que a formação da rede tridimensional de sílica foi afetada.

O teor de carbono medido pelo LECO, nas amostras secas em um secador por atomização de escala piloto, ficou bem abaixo do esperado, mostrando que há perdas significativas no processo de incorporação do siloxano em planta piloto. Mesmo assim, os teores incorporados (cerca de 15% do desejado) afetam as propriedades macroscópicas das sílicas produzidas.

Os teores de sódio (Na) e enxofre (S) foram medidos em todas as amostras por fluorescência de raios X e apresentam valores compatíveis com os níveis de sulfato de

sódio gerados pela reação do silicato de sódio com o ácido sulfúrico para a formação da sílica. Para o caso da sílica comercial EKA, que é praticamente isenta de sódio, a análise semiquantitativa por FRX também se mostrou adequada para os objetivos deste estudo. Após a lavagem com sulfato de amônia e água, os níveis de sódio observados foram muito próximos de zero e o teor de sulfato, no entanto, ficou ainda um pouco alto. Apesar dos baixos valores de siloxano incorporados, a lavagem não reduziu o carbono total medido pelo equipamento LECO, o que indica que o siloxano não foi removido pela lavagem. Esta observação é importante, uma vez que os catalisadores de FCC podem sofrer uma etapa de lavagem, como descrito no Capítulo 2. Além disso, esse resultado parece indicar que o siloxano encontra-se fortemente ancorado à estrutura formada, possivelmente por ligações químicas com as partículas de sílica.

Tabela 5.2 - Resumo dos primeiros resultados

Código		C31095	C31096	C31097	C31098	C31099
Sílica	Tipo	SISOL	SISOL+	EKA	SISOL+	SISOL+
Sílica	(%)	100	100	100	100	100
Siloxano como tal	(%) ¹	0	3	0	0	3
Temperatura da Sílica	(°C)	5	5	RT	5	5
Concentração da Sílica	(%pp)	9	9	24,9	9	9
Tempo de Gelificação	(h)	3	24	---	12	24
Análises antes da lavagem						
Na	(%)	18,50	27,52	0,82	22,70	14,28
S	(%)	15,5	23,6	0,0	20,7	13,0
Carbono LECO	(%)	0,02	0,07	0,02	0,03	0,14
ABD as	(g/ml)	0,66	0,58	0,85	0,59	0,54
APS	(µm)	84	62	67	59	91
Análises após lavagem e secagem 120°C/20h						
Na	(%)	0	0,44	0,22	0,23	0
S	(%)	3,04	5,90	0	3,3	2,00
Carbono LECO	(%)	0,02	0,08	0,02	0,05	0,18
ABD as	(g/ml)	0,42	0,41	0,84	0,33	0,36
VP	(ml/g)	0,37	0,37	0,37	0,48	0,43
MiPV	(ml/g)	0,003	0,003	0,000	0,003	0,002
MSA	(m ² /g)	6	0	144	0	4
SA	(m ² /g)	11	6	144	7	8

(¹) relativo à massa do SiO₂

Uma outra indicação de que os siloxanos se incorporam à sílica é a diferença observada em termos da densidade aparente. Mesmo sendo pequena, a diferença na densidade das sílicas sem calcinação (ABD as) é consistente nas amostras não lavadas e lavadas. Os materiais produzidos com a adição dos siloxanos ficaram menos densos (ABD as antes da lavagem) que a referência, indicando que estes materiais apresentam uma porosidade maior. O PMFS parece ser mais eficaz para modificar a densidade e a porosidade da sílica, pois o ABD antes e após a lavagem são menores que o valor da referência e o volume de poros (VP) é maior. O mesmo foi observado para a amostra modificada pela adição do sulfato de sódio. Porém, pela análise da distribuição de poros medida por penetração de mercúrio, parece que apenas a amostra C3-1099 com poli-metilfenilsiloxano teve a porosidade aumentada em relação à sílica padrão C3-1095 (Figura 5.1). Como já foi discutido nos Capítulos 2 e 4, as estruturas mais abertas favorecem o craqueamento de cargas mais pesadas. Neste caso o PMFS apresentou uma vantagem formando uma estrutura mais porosa.

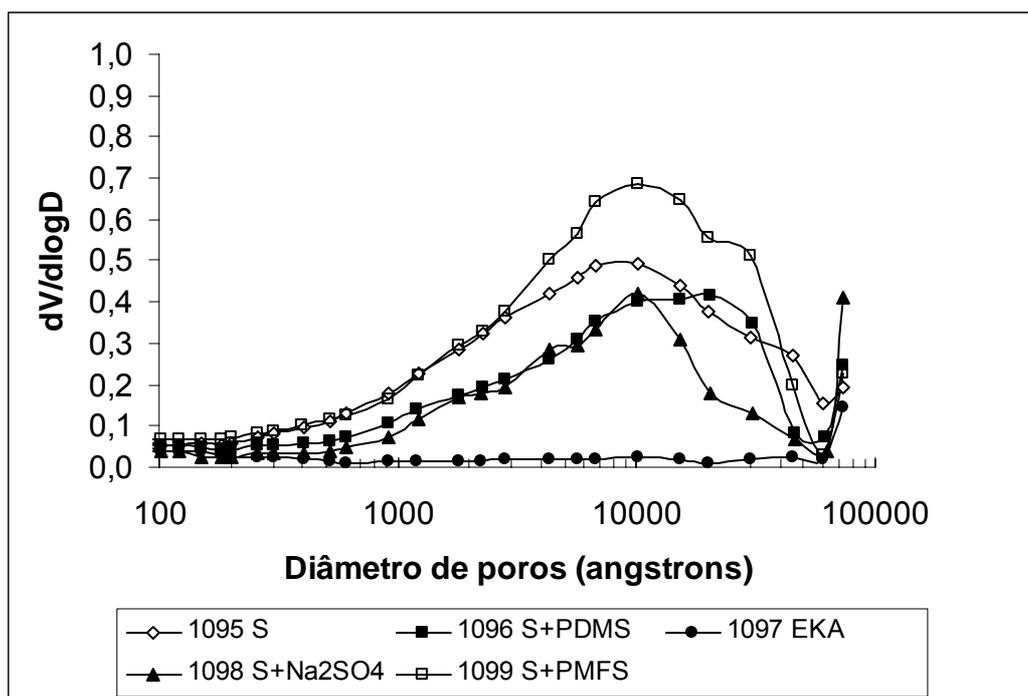


Figura 5.1 – Distribuição de poros das sílicas medida por penetração de Hg

Os resultados de área específica medida por adsorção de nitrogênio apresentados na Tabela 5.3 mostram que as três sílicas modificadas apresentaram uma área específica (SA) menor que a da sílica padrão, muitíssimos inferiores à área específica apresentada pela sílica comercial seca em um secador por atomização.

Considerando que a área específica é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, como citado por Iler¹⁴⁴, e também que a densidade das partículas de sílica é de 2,2 g/cm³, pode-se tentar avaliar de forma indireta o tamanho de partícula da sílica. Na Tabela 5.3 vê-se que a adição dos siloxanos ou do sulfato de sódio aumentaram o tamanho da partícula secundária, que é associado à área específica medida por adsorção de N₂, indicando que todas as sílicas secas em um secador por atomização apresentaram uma grande aglomeração. Os siloxanos, em particular, provocaram uma aglomeração maior que a aglomeração observada para a amostra de referência. Este fato isoladamente prejudica o índice de atrito das partículas, pois como já foi discutido no Capítulo 4, quanto maior o tamanho das partículas secundárias, pior o índice de atrito das partículas.

Tabela 5.3 – Tamanho de partícula

Amostra	m ² /g	D (nm)
C3-1095	11	248
C3-1096	6	455
C3-1097	144	19
C3-1098	7	390
C3-1099	8	341

A análise por espectroscopia de infravermelho na região de 400 a 4000 cm⁻¹ (Figura 5.2) foi realizada sob vácuo a temperatura ambiente. A única amostra realmente diferente em termos de superfície é a amostra produzida a partir da sílica comercial EKA, que apresenta a banda de OH (Si-OH) em 955 cm⁻¹ muito reduzida e a banda em 1400 cm⁻¹ ausente. Esta banda poderia estar associada à ligação C-H¹⁴⁵ presente nos siloxanos. Contudo, como também está presente na amostra de sílica de referência, acredita-se que esta banda está associada de fato a pequena quantidade de sulfato ainda presente nas amostras lavadas, que não afetam as propriedades físicas e texturais que foram medidas. Assim a superfície da sílica não parece ter sido significativamente alterada nestas amostras preparadas em planta piloto. Porém é necessário confirmar esta conclusão utilizando teores mais elevados de siloxano pois deseja-se que o siloxano interaja com a sílica quimicamente após um tratamento térmico, preservando a sua estrutura linear para favorecer a resistência das partículas formadas, segundo o modelo físico apresentado no Capítulo 2.

A análise de IV foi realizada nas amostras C3-1095 (sílica pura) e C3-1095 (sílica tratada com 10 %pp de PMFS) em uma suspensão aquosa e depois de secas a 120°C durante 18h (Figura 5.3). Em ambas as amostras as mesmas bandas podem ser observadas após tratamento a vácuo, em temperatura ambiente, e sob atmosfera de hélio a temperatura de 500°C. A sílica original apresentou a banda Si-OH a 3740 cm⁻¹, correspondente a OH livre na superfície. Depois da impregnação com o siloxano, esta banda desapareceu, mostrando que teores de 10% de siloxano podem reagir completamente com a sílica a 500°C. Mesmo na análise realizada a temperatura ambiente a banda de SiOH a 3740 cm⁻¹ não aparece, mostrando que a secagem a 120°C por 18h é suficiente para fazer com que o siloxano reaja com os OH's superficiais da sílica. Todas as análises apresentam a banda a 1640 cm⁻¹ que corresponde à deformação angular da ligação H-OH. Depois da impregnação, o grupo fenila pode ser identificado pela banda a 3050 cm⁻¹ e a 1590 cm⁻¹ e o grupo metila pode ser identificado pelas bandas a 1410-1440 cm⁻¹ e a 2950 cm⁻¹. Usando 10% de siloxano, as observações do IV indicam que um tratamento térmico brando (120°C/18h) é capaz de provocar a interação do siloxano com a superfície da sílica modificando-a.

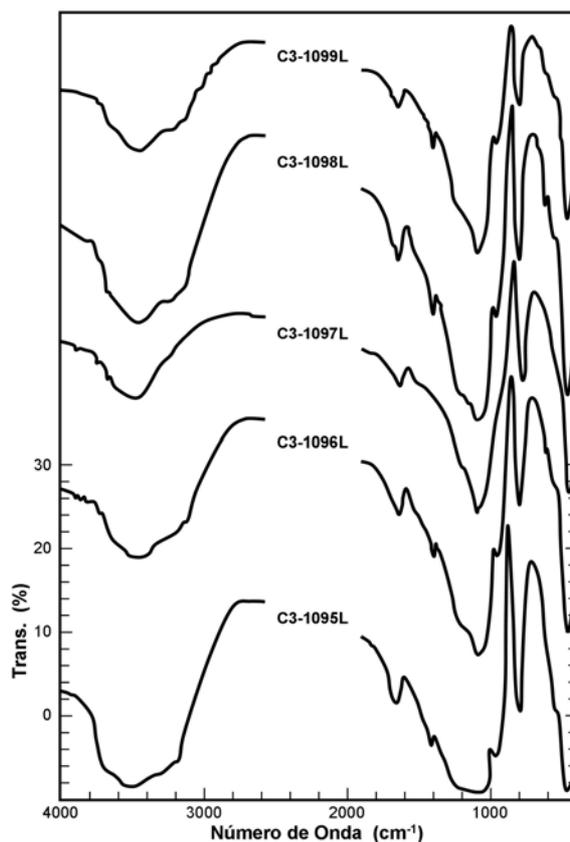


Figura 5.2 – Análise de infravermelho das sílicas secas em um secador por atomização

Mesmo utilizando métodos de impregnação diferentes, é possível comparar os resultados apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5. Fica claro que as quantidades pequenas de siloxano incorporadas sem o tratamento térmico, via planta piloto, não modificam a superfície da sílica de forma detectável por IV, mas que quantidades maiores (como 10%) com um tratamento térmico brando podem modificar significativamente a superfície da sílica.

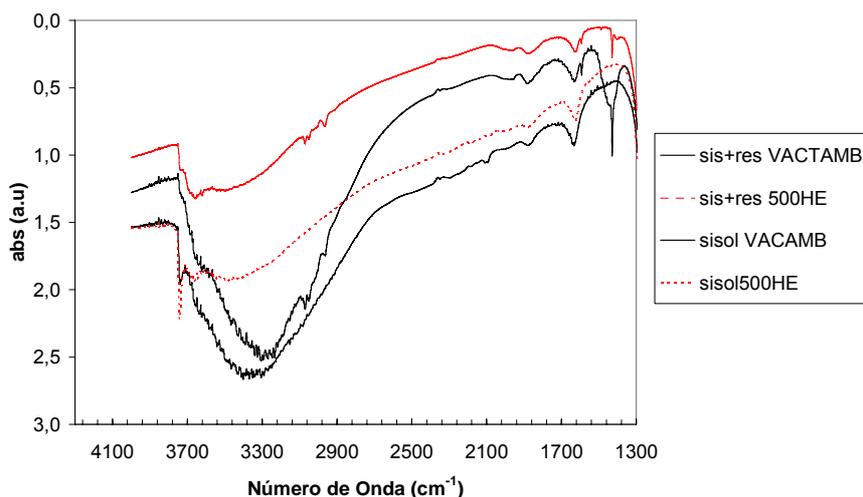


Figura 5.3 – Análise de IV das amostras C3-1095 e C3-1095+10% de PMFS

5.3.2 – Testes com compósitos

Adicionalmente aos testes com sílicas, foram preparadas mais quatro amostras: uma amostra de caulim comercial seco em um secador por atomização; uma mistura de sisol e caulim; uma mistura de sisol, caulim e PDMS; e uma mistura de sisol, caulim, zeólita Y e PDMS. Nestes compósitos é possível medir em condições similares às dos catalisadores de FCC propriedades tais como: densidade, porosidade e índice de atrito. As condições do preparo e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 5.4. Além das variáveis já apresentadas na Tabela 5.2, apresenta-se o pH das amostras antes do secador por atomização e os valores medidos para os índices de atrito.

A comparação que se quer estabelecer nesta etapa do trabalho é entre as amostras C3-1101 e C3-1102. As amostras C3-1100 e C3-1103 são incluídas como referências. A amostra C3-1100, por ser o extremo em termos de empacotamento do

caulim e do índice de atrito, e a amostra C3-1103, por se aproximar de uma formulação de catalisador de FCC.

Tabela 5.4 – Condições de preparo e caracterização dos testes com compósitos

Código		C3-1100	C3-1101	C3-1102	C3-1103
Caulim	(%)	100	85	85	50
Zeólita	(%)	0	0	0	35
Sílica	Tipo	Não	SISOL	SISOL+ PDMS	SISOL+ PDMS
Sílica	(%)	0	15	15	15
Siloxano como tal	(%)*	0	0	3	3
Temperatura da Sílica	(C)	5	5	5	5
Concentração da Sílica	(%)	9	9	9	9
Mistura precursora					
pH final		6,5	1,8	1,8	1,8
Tempo de gelificação	(h)	Inf	1	24	6
Análises antes da lavagem					
Na ₂ O	(%)	0,69	7,86	6,53	7,59
C LECO	(%)	0,16	0,15	0,23	0,16
ABD as	(g/ml)	0,83	0,70	0,94	0,73
APS	(mm)	50	55	72	79
Análises após Lavagem e Secagem 120C/20h					
Na ₂ O	(%)	-	0,05	0,05	0,30
C LECO	(%)	-	0,13	0,18	0,14
ABD as	(g/ml)	-	0,88	0,91	0,66
Volume de poros	(ml/g)	0,28	0,25	0,39	0,40
Al inicial teste 1	(%)	20,34	2,58	1,24	3,68
Al inicial teste 2	(%)	16,20	2,24	1,60	3,80
Al teste 2	(%)	62,66	4,12	3,39	17,57
MiPV	(ml/g)	0,00	0,006	0,009	0,091
MSA	(m ² /g)	48	45	38	55
SA	(m ² /g)	51	59	58	251

* Relativo à massa de SiO₂

A análise termogravimétrica das amostras C3-1096, C3-1099 e C3-1102 foram realizadas com velocidade de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. Os gráficos com a variação percentual da massa analisada e da derivada são apresentados nas Figuras 5.4 a 5.6, respectivamente. Pode-se ver que há uma pequena perda de massa entre 200 e 400°C, que pode estar associada com o siloxano incorporado à estrutura da sílica. Contudo, a perda de massa é muito grande (Tabelas 5.5 e 5.6), se comparada aos teores de carbono medidos pelo LECO nestas amostras. Para a amostra C3-1096 existe uma perda de massa de aproximadamente 1% entre 350 e 400°C, o que poderia indicar que a saída do siloxano ocorre a uma temperatura mais alta.

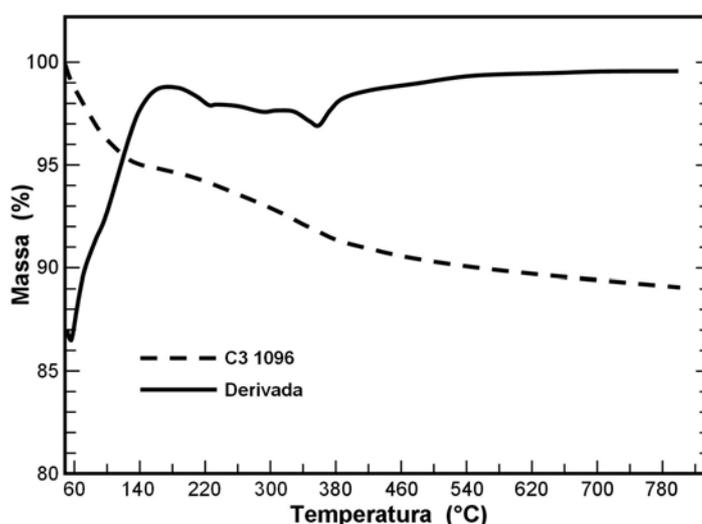


Figura 5.4- Análise termogravimétrica da amostra C3-1096 com PDMS

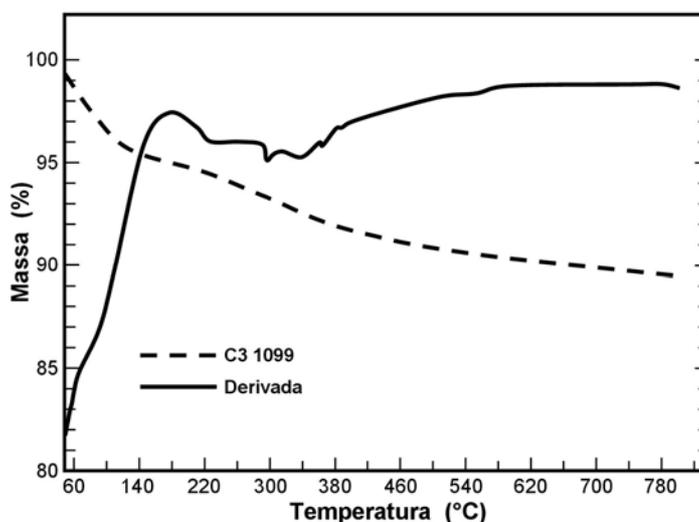


Figura 5.5 - Análise termogravimétrica da amostra C3-1099 com PMFS

Igualmente às amostras preparadas com sílica, as amostras com caulim e com caulim e zeólita Y apresentaram um teor de carbono muito abaixo do esperado. Entretanto, a amostra C3-1102 apresentou uma perda de massa da ordem de 1% entre 200 e 250°C, o que pode estar indicando uma incorporação um pouco maior do siloxano.

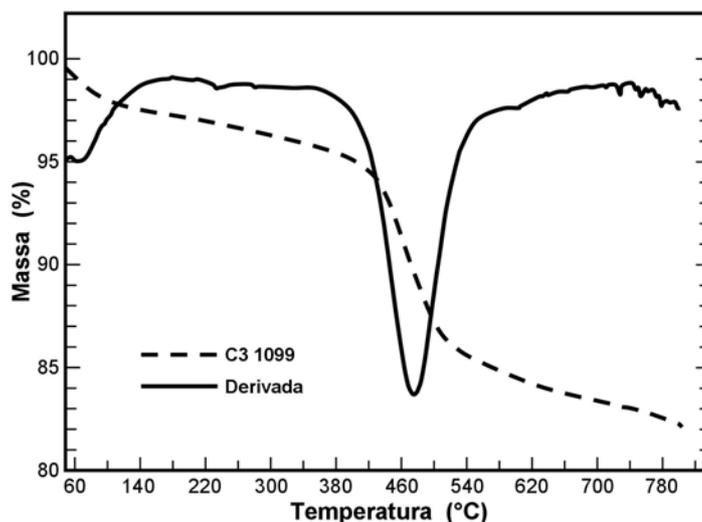


Figura 5.6 - Análise termogravimétrica da amostra C3-1102 com PDMS

Duas hipóteses básicas podem ser levantadas para a perda do siloxano durante o preparo das amostras. A primeira está ligada à capacidade do siloxano de molhar as superfícies com as quais ele entra em contato, o que poderia causar uma perda na tubulação entre o reator onde o sol de sílica é preparado e o secador por atomização. Uma segunda hipótese leva em consideração que a temperatura de secagem no secador por atomização varia de 120 a 450°C, que poderia levar a uma queima do siloxano ainda na etapa de secagem no secador por atomização.

Comparando as amostras C3-1101 e C3-1102, pode-se dizer que a incorporação do siloxano, mesmo tendo sido aquém do esperado, provocou mudanças nas propriedades da sílica. O ABD e o volume de poros foram maiores na amostra com siloxano e o índice de atrito foi menor. Ambos os efeitos são desejados, o que encoraja o uso dos siloxanos para a formulação de catalisadores.

Em termos de análise textural, a área específica total e a área meso foram praticamente iguais, talvez com uma pequena queda na área meso da amostra com siloxano. Esse resultado é coerente com os resultados apresentados na Tabela 5.2, tendo em vista que a sílica contribui pouco para a área específica final do compósito. Assim, partículas secundárias de sílica maiores podem resultar em uma maior

acessibilidade dos compósitos, sem muito impacto na área específica total (Tabela 5.3).

Uma nova comparação utilizando amostras de misturas físicas dos siloxanos, PDMS e PMFS, com teores de 5%, 10% e 30% foi realizada. Estas amostras foram impregnadas em suspensões aquosas com 20% de teor de sólidos, sob agitação durante 1h hora e depois foram seca a 120°C por 18 horas. Utilizando-se a análise de TGA, os resultados para o PDMS são apresentados na Tabela 5.5 e os resultados para o PMFS são apresentados na Tabela 5.6. Pode-se ver que o teor de carbono das amostras que foram apenas misturadas fisicamente correlaciona bem com os teores de carbono esperados (Figura 5.7), calculados pelo teor de carbono medido pelo LECO; ou seja, não há perdas de siloxano durante o processo de impregnação e secagem descrito para o preparo das misturas físicas.

Tabela 5.5 – TGA das amostras de sílica com PDMS

Siloxano (%)	Tipo de preparo	Delta até 140 (%)	Delta 140-350 (%)	Delta 350-700 (%)	Resíduo (%)	Perda (%)	Perda esperada (%)
0	preparo piloto	9.60	3.01	3.15	82.20	17.80	17.80
3	preparo piloto	9.64	3.38	3.38	81.81	18.19	18.50
5	mistura física	9.12	5.83	3.61	79.01	20.99	18.96
10	mistura física	9.01	7.76	5.66	75.47	24.53	20.12
30	mistura física	8.12	6.55	20.32	63.43	36.57	24.76

Para o PDMS a perda observada durante o teste de termogravimetria é maior que a perda esperada. Porém, nas amostras preparadas em planta piloto a perda de massa observada foi menor que a esperada, concordando com o observado pela análise LECO, sempre indicando que há alguma perda de carbono (siloxano) no processo de preparo das sílicas híbridas em planta piloto. O cálculo das perdas esperadas levou em consideração os teores de carbono medidos por LECO apresentados na Tabela 5.1.

Todas as amostras modificadas mostraram perdas a baixas temperaturas (<140°C) menores que a da amostra de referência. Fadeev reportou o mesmo comportamento para sílicas tratadas com oligômeros de PDMS¹⁴⁶. Essa perda, associada a moléculas de água fracamente ligadas à superfície da sílica é reduzida, pois o siloxano torna a superfície mais hidrofóbica.

Tabela 5.6 - TGA das amostras de sílica com PMFS

siloxano	Tipo de preparo	delta até 140	delta 140-350	delta 350-700	Resíduo	Perda	Perda esperada
(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	preparo piloto	9.60	3.01	3.15	82.20	17.80	17.80
3	preparo piloto	8.89	3.75	3.29	82.02	17.98	18.32
5	mistura física	9.55	3.69	3.24	81.20	18.80	18.66
10	mistura física	8.03	4.06	4.23	80.80	19.20	19.52
30	mistura física	8.62	5.33	6.77	76.84	23.16	22.96

A degradação térmica do PDMS foi estudada em uma atmosfera inerte¹⁴⁷ dois picos são comumente assinalados: um centrado em 535°C, que indica a quebra das ligações Si-O-Si; outro centrado em 660°C, associado ao processo de decomposição das espécies de dimetilsiloxano (DMS) diretamente ligadas à sílica. Destaca-se que são dois processos de decomposição térmica diferentes. As espécies de DMS voláteis podem ser arrastadas pelo gás inerte. Além disso, Clarson¹⁴⁸ cita que pode ocorrer a despolimerização do PDMS linear. Este fato justificaria a maior perda de massa observada para o PMDS durante a análise de TGA (Figura 5.7). Na Figura 5.4 pode-se notar que há dois picos: um centrado em 280°C e outro centrado em 360°C. Essas temperaturas são bem mais baixas que as temperaturas assinaladas na literatura. Já para o caso das amostras misturadas fisicamente, a temperatura de degradação apresentou um pico a 250°C e um outro a 500°C. Em ambos os casos, as temperaturas são muito mais baixas que as observadas na literatura. Parece, portanto, que a interação sílica-siloxano favorece a degradação da parte orgânica do siloxano.

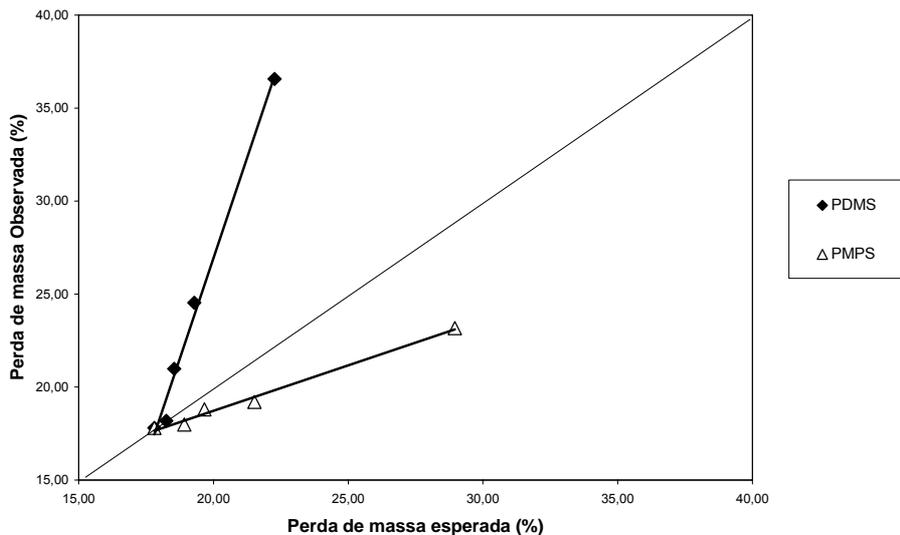


Figura 5.7 – Relação entre a perda observada e a perda esperada na análise TGA

A distribuição de poros medida por penetração de mercúrio é apresentada na Figura 5.8. Pode-se ver que a amostra 1103 (com PDMS) apresenta mais poros na região de macroporos (50-7500 nm)¹⁴⁹, notadamente entre 20 e 100 nm. Comparando-se a amostra com uma amostra comercial de alta porosidade, pode-se ver que na região entre 40 e 400 nm a amostra com siloxano apresentou uma porosidade sempre igual ou maior que a da amostra comercial. Associado ao fato da amostra C3-1102 ter apresentado uma resistência significativa maior (menor índice de atrito), essa parece ser mais uma indicação de que os siloxanos podem melhorar o índice de atrito sem causar prejuízo, ou até mesmo, melhorando a estrutura porosa do catalisador.

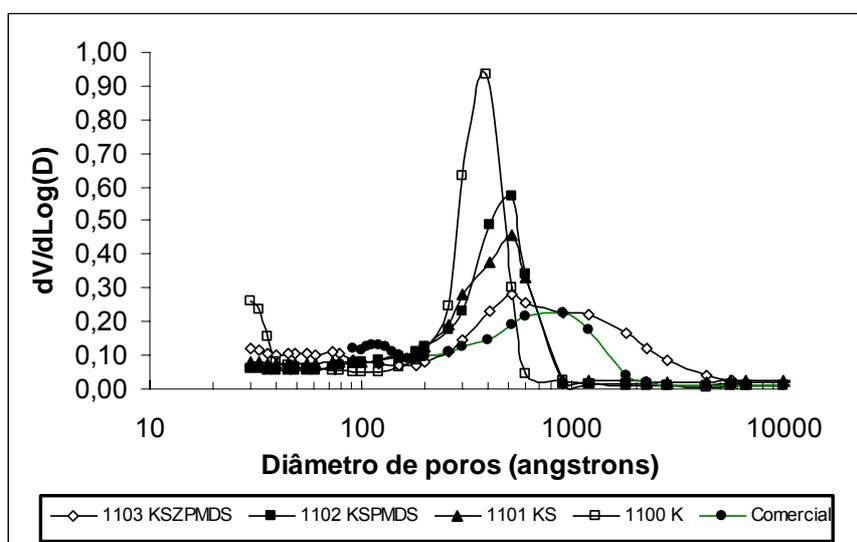


Figura 5.8 – Distribuição de poros medida por penetração de Hg.

5.4 – RMN da misturas físicas

As misturas físicas de tri-hidróxido de alumínio (catapal) e poli(metilfenil-siloxano) foram preparadas seguindo o procedimento descrito a seguir. Uma alíquota de 100g de alumina foi pesada em um balão (rotavapor) e sobre esta amostra foram dosados 10g do PMFS diluído em n-hexano (na proporção de 1/3). A amostra foi então agitada durante 1h e dividida em quatro amostras. A amostra A foi seca a 120°C durante 20h em estufa. A amostra B foi calcinada a 300°C por 1 h. A amostra C foi calcinada a 600°C por 1 h. A amostra D foi calcinada a 800°C por 5 h.

A interação da sílica com a alumina é um assunto bastante estudado na literatura. Sato et al.¹⁵⁰ apresentam resultados interessantes, assinalando picos nas posições Si(4Si) a -110 ppm, Si(3Si 1H) a -100ppm, Si(2Si 2H) a -90 ppm e Si(1Si 3H) a -80 ppm, que mostra que a condensação da sílica desloca os picos para valores negativos.

O espectro ²⁹Si MAS da amostra A (10% siloxano antes de sofrer calcinação) mostrou um pico intenso e principal a -32,9ppm, característico do PMFS [Poli(metilfenil-siloxano)] padrão (-31,6ppm). Há alguns outros picos na região de ~-47ppm,~-66ppm e ~-80 ppm que podem ser devidos às interações do Si do PMFS com sítos ativos da alumina. O espectro ²⁹Si CP/MAS desta amostra mostra os mesmos picos mencionados para o espectro MAS, distinguindo-se o pico a -66ppm como o segundo mais importante. Esse pico deve estar relacionado ao Si do PMFS próximos a átomos de H, já que o pico é mais intenso no experimento CP/MAS, podendo ser associado a ligações Si-H ou a átomos de silícios associados a sítios ácidos da alumina. O espectro de ¹³C CP/MAS desta mesma amostra confirma a existência dos picos característicos de PMFS a ~0ppm (metilas) e ~127 e 134ppm (carbonos aromáticos do grupamento fenila) como únicos picos presentes.

Após a calcinação a 300°C por 1 hora, os espectros de ²⁹Si MAS e CP/MAS sofrem alterações, mostrando drástica diminuição do sinal a ~-33ppm (principal do siloxano) e aumento acentuado do pico a ~-80ppm, que pode indicar a formação de uma sílica alumina. Os sinais a ~-47 e -66ppm aparecem em menor intensidade em ambos os espectros MAS e CP/MAS. O espectro de ¹³C CP/MAS desta amostra já foi bem mais difícil de obter pela pouca quantidade de sinal. Para a obtenção deste espectro, cerca de 5 vezes mais tempo de acumulação de sinal foi necessário. O espectro ainda mostrou as bandas características do siloxano a ~0ppm e ~128 e 133ppm e algum sinal a 166ppm, característico de carbonos aromáticos ligados a heteroátomos, provavelmente relacionados a espécies intermediárias da degradação do PMFS.

A amostra calcinada a 600°C por 1 hora não mais apresenta os picos característicos do PMFS no espectro MAS nem no CP/MAS. O pico principal observado em ambos os espectros é o pico existente em -80ppm, característico da formação de sílica-alumina. O espectro MAS mostra ainda sinal em torno de -110 / -120ppm, região típica de sílica amorfa (SiO₂). Isso indica que uma parte do siloxano reage com a alumina, formando uma fase sílica-alumina, e que uma parte condensa como sílica pura.

Os espectros da amostra calcinada a 800°C por 3 horas foram muito semelhantes aos da amostra anterior (calcinada a 600°C), com a diferença de que o pico característico de sílica (SiO₂) se intensificou. O pico principal nos espectros MAS e CP/MAS de Si continuou sendo o a ~-80ppm. Não foram obtidos os espectros de ¹³C CP/MAS para estas duas amostras, já que os espectros de silício mostram que não haveria mais sinal de carbonos presentes nestas amostras. Assim, confirma-se que a 600°C toda a parte orgânica dos siloxanos já foi decomposta.

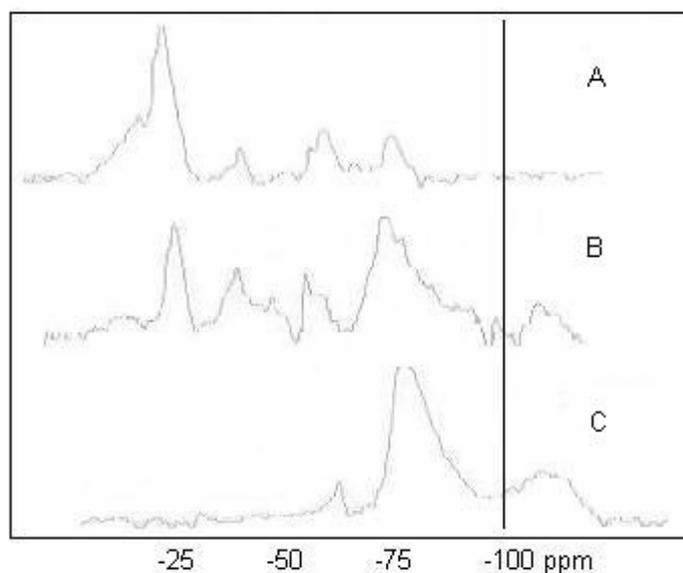


Figura 5.9 – RMN ²⁹Si NMR MAS – (A) Original, (B) Calcinada 300 °C por 1 hora e (C) Calcinada 800 °C por 5 horas.

Estas observações concordam com a hipótese de manutenção de boa parte da estrutura linear do siloxano. O átomo de silício pode estar ligado no final a dois (silícios no meio da cadeia) ou três átomos de alumínio (silícios terminais) (-80 ppm), indicando que parte da amostra mantém, em parte a estrutura inicial e não gera somente uma sílica amorfa após a desativação. Contudo, como a estrutura é amorfa, não é possível

distinguir entre estes dois tipos de silício, sendo impossível inferir qual o tamanho das cadeias remanescentes.

Dos espectros de ^{27}Al MAS, não se esperava obter muitas informações, pois a concentração de PMFS era relativamente baixa. Isto realmente aconteceu. O pico principal de Al em todas as amostras apareceu a $\sim 8\text{ppm}$, região característica de alumínio octaédricos. Além de não ter havido alteração nos deslocamentos químicos e tipo de coordenação nos átomos Al presentes, também não houve alterações na largura de linha a meia altura da amostra de partida, nem as amostras impregnadas com PMFS nem nas amostras calcinadas a 300°C .

5.5 – Comentários Finais

Foi possível observar efeitos significativos sobre as propriedades das sílicas, tanto em relação à densidade quanto à porosidade, mesmo com a adição de pequenas quantidades de siloxanos.

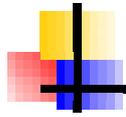
As análises de infravermelho mostraram que a interação entre o siloxano e a sílica é pequena ou nenhuma a temperatura ambiente, porém após um tratamento térmico brando é possível observar mudanças na superfície da sílica provocada pela interação com o siloxano.

A adição do caulim às formulações preparadas melhora a incorporação dos siloxanos nos compósitos, fazendo crer que a adição dos siloxanos no preparo de catalisadores também será maior que a observada para a sílica pura. O compósito com caulim, sílica e PDMS apresentou uma porosidade bem maior que o compósito de caulim com sílica, em uma região de interesse para o craqueamento de moléculas pesadas. Foi também observada uma redução significativa do índice de atrito, indicando que o siloxano pode ser um aditivo interessante para a redução do índice de atrito dos catalisadores de FCC sem comprometer a estrutura porosa.

Nas amostras de tri-hidróxido de alumínio impregnadas em laboratório com siloxano, ficou evidente a interação do tri-hidróxido de alumínio utilizado com o siloxano. Após a calcinação e a desativação das amostras, a estrutura linear é parcialmente preservada. Isso parece fortalecer a hipótese de que os siloxanos formem conexões entre diferentes partículas dos ingredientes durante o preparo do catalisador industrial. Este efeito será melhor investigado através de vários testes no Capítulo 6.

Como o siloxano interage com a sílica e possivelmente com os outros ingredientes dos catalisadores de FCC, vale a pena investigar a natureza das interações da sílica e dos demais componentes dos catalisadores de FCC com os

siloxanos, para verificar como se dá esta interação. Isso é importante porque a seletividade do catalisador final pode ser alterada. Como exemplos de interações possíveis pode-se citar o bloqueio de poros da zeólita ou a possível geração de acidez pela interação entre a alumina e o siloxano, que serão investigadas no Capítulo 7.



Capítulo 6

Estudo do Índice de Atrito

6.1 – Introdução - Os catalisadores

Apesar dos desenvolvimentos na tecnologia de preparo de catalisadores de FCC, as perdas observadas nas unidades comerciais ainda estão acima do desejável. Soluções em projeto têm sido propostas e postas em prática com sucesso. Contudo, no futuro as emissões deverão sofrer restrições ainda maiores e a contribuição da tecnologia de preparo de catalisadores nesta área será de fundamental importância.

Como já foi destacado no Capítulo 2, a composição do catalisador de FCC controla as suas propriedades físicas, texturais e catalíticas. Assim, a modificação da composição por meio da introdução de um aditivo às formulações, dos catalisadores agrega um novo grau de liberdade para as formulações que pode ser usado tanto na direção de reduzir as emissões, quanto na direção de aumentar a acessibilidade dos catalisadores atualmente em uso. Um aspecto a ser observado durante o desenvolvimento destes novos produtos é a seletividade dos catalisadores, que deve estar sempre em sintonia com as necessidades do mercado de combustíveis.

6.2 – Atrito nos catalisadores de FCC

Como discutido no Capítulo 2, os fatores que influenciam o atrito em sistemas particulados podem estar associados ao processo ou a partícula. Quanto aos fatores de processo, podem ser citados a velocidade das partículas, a concentração de sólidos, o tempo de residência, a pressão, a força de cisalhamento na superfície das

partículas e a temperatura. As propriedades importantes relacionadas às partículas também são várias, como a força e a natureza das ligações, a porosidade, a densidade de contatos, a dureza das partículas, o arranjo local perto da área de impacto, o tamanho, a forma e a presença de fissuras.

Neste capítulo estuda-se a adição dos siloxanos aos catalisadores, investigando se o comportamento apresentado com compósitos (Capítulo 5) será confirmado. Pretende-se ainda identificar se o mecanismo de quebra está relacionado mais a abrasão ou a fragmentação das partículas. Para isso, investigam-se com maior profundidade os testes de atrito em leito fluidizado. Neste trabalho investigam-se principalmente os efeitos que podem ser associados à composição global e à morfologia das partículas.

É avaliado aqui o efeito da adição de siloxanos aos catalisadores de FCC em três séries distintas de experimentos. Na primeira série é feita a adição de solução de PMFS em xileno e de PDMS à suspensão precursora do catalisador segundo duas tecnologias diferentes. Na segunda série é feita a adição de PMFS em emulsão nas amostras de catalisador de alta acessibilidade. Finalmente, na terceira série é feita a pós-adição de solução de PMFS em xileno a catalisadores de alta acessibilidade.

6.3 – Incorporação de PMFS em xileno e PDMS a catalisadores preparados com diferentes tecnologias.

6.3.1 – Evidências da interação entre os siloxanos e os demais ingredientes durante o preparo.

Seis amostras de catalisador de FCC foram preparadas na planta piloto de preparo de catalisadores no CENPES. Duas formulações diferentes foram usadas: REF A, com tecnologia convencional, e REF B, com tecnologia de alta acessibilidade, escolhidas porque apresentam índices de atrito baixos e altos, respectivamente. As principais características das duas tecnologias são apresentadas na Tabela 6.1, sendo que cada uma das duas séries teve duas amostras modificadas com 1% de siloxano (PDMS e PMFS). Destaca-se na formulação de alta acessibilidade a utilização de uma sílica coloidal comercial com maior tamanho de partícula e o uso de teores mais elevados de alumina.

Por razões proprietárias, a descrição detalhada do preparo dos catalisadores será omitida. Contudo, em linhas gerais, a descrição deste preparo pode ser encontrada na literatura^{4,59}.

Como primeira observação experimental verificou-se para a tecnologia convencional, na qual pode ocorrer a gelificação da SPC, que o tempo de gelificação foi maior com o uso do siloxano, similarmente ao que ocorreu quando o siloxano foi adicionado ao preparo das sílicas puras, no Capítulo 5. A redução no tempo de gelificação por si só já é benéfica pois favorece o manuseio em escala industrial e diminui o risco de entupimento nos equipamentos. Sabe-se que a formação do gel ocorre por condensação dos OH's da sílica, formando cadeias ramificadas e interligadas e gerando uma cadeia molecular tridimensional e interagindo com os demais ingredientes. Como foi visto pelos resultados de infravermelho apresentados no Capítulo 5, os radicais metila e fenila dos siloxanos não reagem com os grupos hidroxila da sílica a temperatura ambiente e pode-se afirmar que as moléculas de siloxano encontram-se dispersas na matriz da qual a sílica é um dos principais componentes. como descrito no modelo apresentado no Capítulo 2. Dessa forma as cadeias de siloxano podem funcionar como espaçadores entre as partículas, dificultando a formação da rede tridimensional de sílica, reduzindo a viscosidade do sistema e facilitando a operação. Este efeito é extremamente benéfico ao preparo.

Tabela 6.1 – Formulação e matérias primas

Código		C3-1160	C3-1161	C3-1162	C1-1132	C3-1163	C3-1164
		REF A	REF A	REF A	REF B	REF B	REF B
Caulim	(%)	13	13	13	32	32	32
Zeólita	(%)	40	40	40	20	20	20
Alumina	(%)	25	25	25	40	40	40
Sílica	Tipo	SISOL	SISOL+ PDMS	SISOL+ PMFS	EKA	EKA + PDMS	EKA + PMFS
Sílica	(%)	22	22	22	8	8	8
Siloxano	(%)	0,0	1,0	1,0	0,0	1,0	1,0

No caso da tecnologia de alta acessibilidade, a gelificação não ocorre, por causa da sílica coloidal comercial de maior tamanho de partícula, neste caso foi observado que as viscosidades das suspensões obtidas foram sempre menores com o uso dos siloxanos, indicando que o siloxano modifica a forma de interação dos

ingredientes dos catalisadores de FCC. Os resultados são apresentados na Tabela 6.2. As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam as viscosidades para o caso REF B em duas situações diferentes: logo após o preparo e depois de 40 horas de envelhecimento, confirmando a redução de viscosidade para diferentes taxas de cisalhamento.

Tabela 6.2 – Propriedades da mistura precursora

Código		C3-1160	C3-1161	C3-1162	C1-1132	C3-1163	C3-1164
		REF A	REF A	REF A	REF B	REF B	REF B
pH final da mistura precursora		3,0	2,8	2,8	3,0	3,2	3,0
Sílica	TIPO	SISOL	SISOL+ PDMS	SISOL+ PMFS	EKA	EKA + PDMS	EKA + PMFS
Viscosidade 10 rpm-inicial	(cP)	220	190	220	6900	2900	5500
Viscosidade 10 rpm-40h	(cP)				7000	5500	3500
Tempo de gel.	(min)	225	>320	>270			

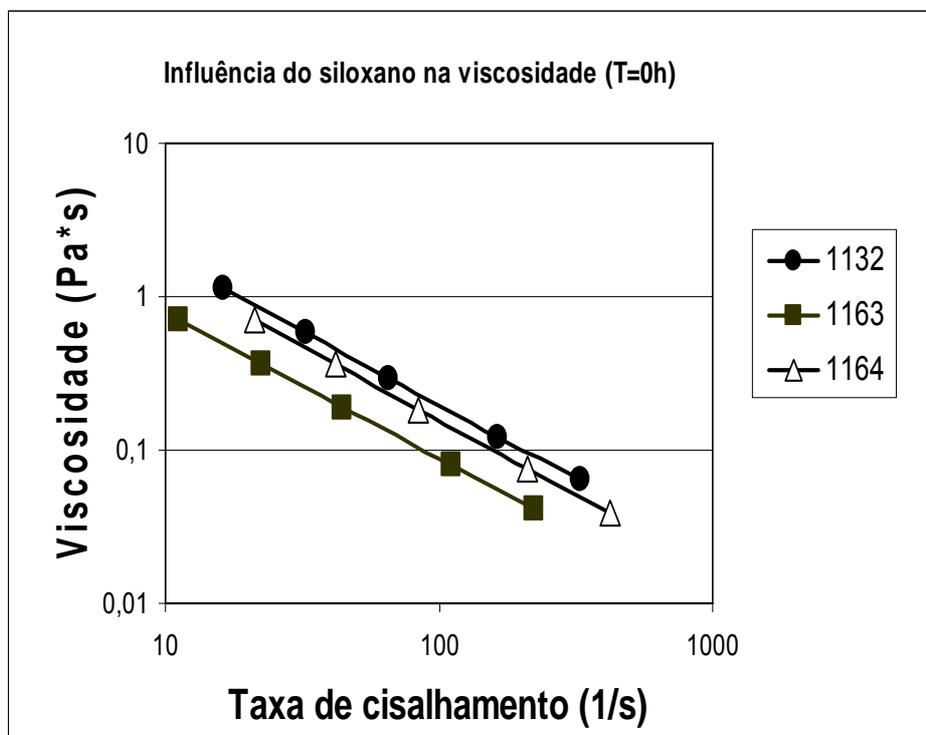


Figura 6.1 – Viscosidade da mistura precursora do catalisador REF B logo após o preparo

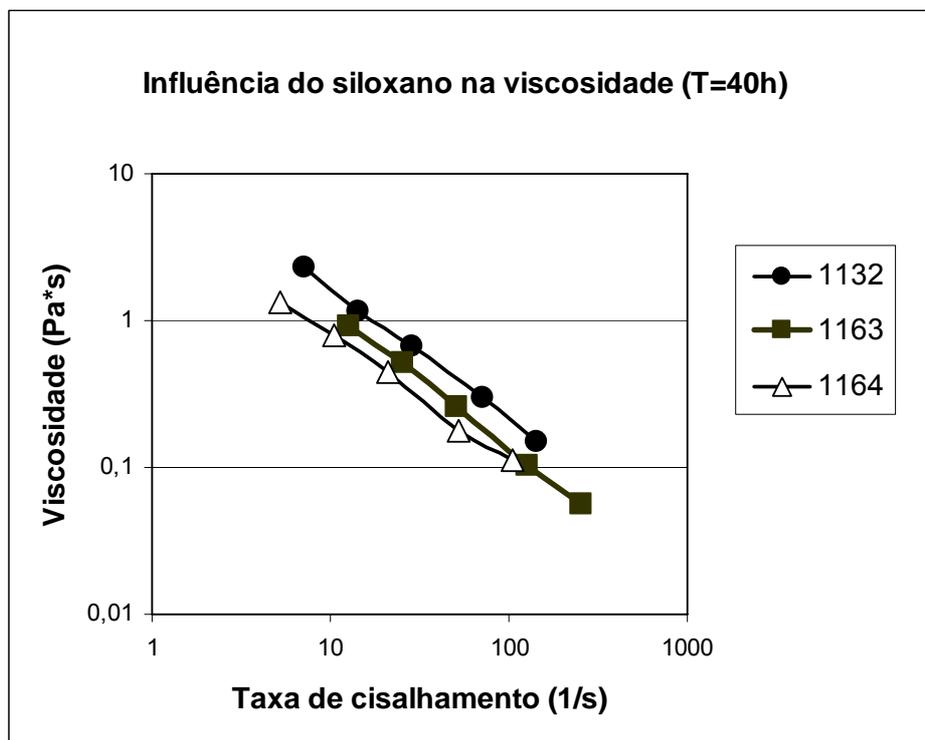


Figura 6.2 – Viscosidade da mistura precursora do catalisador REF B após 40 horas

6.3.2 – Caracterização do catalisador

A caracterização completa do catalisador é apresentada na Tabela 6.3. Em relação a composição dos catalisadores os resultados mostram que a quantidade total de carbono observada pela análise no equipamento LECO CS-244 chega bem próximo do valor esperado pelo teor de carbono dos siloxanos. Da mesma forma, a quantidade de sílica foi maior quando os siloxanos são adicionados e o teor de alumínio foi menor.

Estes resultados indicam que os siloxanos foram realmente incorporados na formulação dos catalisadores, em teores superiores aos observados nos preparos com a sílica pura. Isso indica a maior interação entre os siloxanos e os demais ingredientes do catalisador (zeólita, alumina e caulim), devido ao maior teor de sólidos do preparo do catalisador, em comparação com o teor de sólidos dos preparados das sílicas apresentados no Capítulo 5.

No que se refere aos resultados texturais e físicos, considerando os dados dos catalisadores preparados com a formulação REF A, é possível ver que o ABD é menor que o valor de referência e que o volume de poros é maior, quando se adiciona o

siloxano. No entanto, a área específica total é menor quando o siloxano é adicionado, assim como a área meso (MSA). Pode-se concluir que a porosidade gerada está na região de macroporos. Isso parece confirmar o efeito espaçador das cadeias de siloxano.

Tabela 6.3 – Caracterização dos catalisadores

Código		C3-1160	C3-1161	C3-1162	C1-1132	C3-1163	C3-1164
		REF A	REF A	REF A	REF B	REF B	REF B
SÍLICA	TIPO	SISOL	SISOL+ PDMS	SISOL+ PMFS	EKA	EKA + PDMS	EKA + PMFS
SiO ₂	(%)	56,0	57,1	57,3	38,4	39,6	39,5
Al ₂ O ₃	(%)	41,2	40,1	39,9	57,1	56,3	56,2
Na ₂ O	(%)	0,47	0,39	0,46	1,34	1,27	1,33
TiO ₂	(%)	0,19	0,18	0,17	0,45	0,49	0,45
RE ₂ O ₃	(%)	2,05	2,08	2,04	2,19	1,92	2,10
C LECO	(%)	0,06	0,17	0,18	0,17	0,38	0,40
ABD as	(g/ml)	0,75	0,73	0,73	0,79	0,83	0,85
ABD	(g/ml)	0,64	0,61	0,61	0,69	0,67	0,68
PV	(ml/g)	0,46	0,48	0,49	0,39	0,41	0,38
Al		16,5	17,5	10,2	38,7	32,4	21,3
AAI		5,2	2,5	1,5	22,9	26,2	17,9
AAI/Al		0,31	0,14	0,15	0,59	0,81	0,84
AAI 788		15,0	11,3	7,1	28,1	30,9	31,0
MiPV	(ml/g)	0,119	0,126	0,122	0,052	0,045	0,051
MSA	(m ² /g)	122	93	82	132	136	139
SA	(m ² /g)	380	364	344	246	233	250
MiPV788	(ml/g)	0,063	0,064	0,062	0,027	0,018	0,020
MSA788	(m ² /g)	48	42	39	73	76	80
SA788	(m ² /g)	187	185	179	132	115	123

No que diz respeito ao índice de atrito, os resultados não foram conclusivos para o PDMS. Para a formulação REF A o índice de atrito foi ligeiramente superior e para a formulação REF B o índice de atrito caiu. Para o PMFS houve uma queda clara do índice de atrito em ambas as formulações.

Em geral, a acessibilidade concorda com os resultados de área de mesoporos, por causa do tamanho das moléculas de asfaltenos utilizadas nos testes de

acessibilidade, como observado neste caso. O que nos leva a crer que a redução do AAI com o PDMS e o aumento do AAI observado com o PMFS são consistentes.

Considerando-se a formulação REF B, que utiliza sílicas comerciais de tamanho relativamente maior, os índices de atrito foram significativamente menores e a razão AAI/AI foram maiores que no catalisador de referência, quando se adiciona o siloxano. Mais que isso, as acessibilidades medidas após a desativação foram maiores que as da referência, de acordo com os números observados para a área de mesoporos (MSA). Os resultados de ABD as são maiores quando os siloxanos são utilizados; por outro lado, os dados de ABD e de volume de poros não são conclusivos. Parece claro que a adição de siloxano a receita introduz um grau de liberdade importante na determinação das propriedades do catalisador. Assim o uso do PMFS em conjunto com as formulações de alta acessibilidade são a opção mais promissora.

Todas as amostras frescas e desativadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os resultados são apresentados no Anexo I. Os códigos L, C e D indicam etapas de lavagem, calcinação a 600°C/1h e desativação hidrotérmica do catalisador. Imagens, com aumento de 50 vezes, são apresentadas na Figura 6.3. Pode-se constatar que a adição dos siloxanos não alterou a esfericidade das amostras. Na Figura 6.4 são apresentadas imagens com aumento de 5 000 vezes. As superfícies apresentam uma aparência característica de catalisadores de FCC em todos os casos.

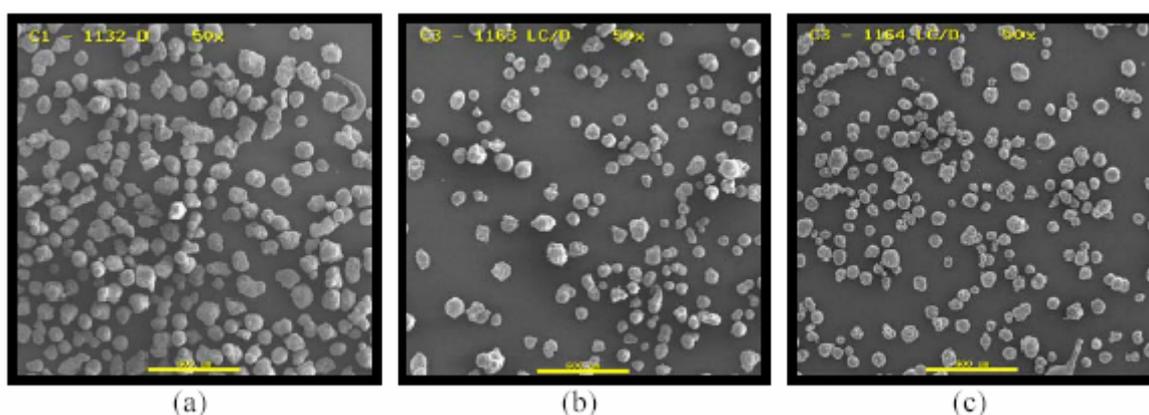


Figura. 6.3 - Microscopia eletrônica de varredura – (a) amostra 1132 desativada, (b) amostra 1163 desativada e (c) amostra 1164 desativada.

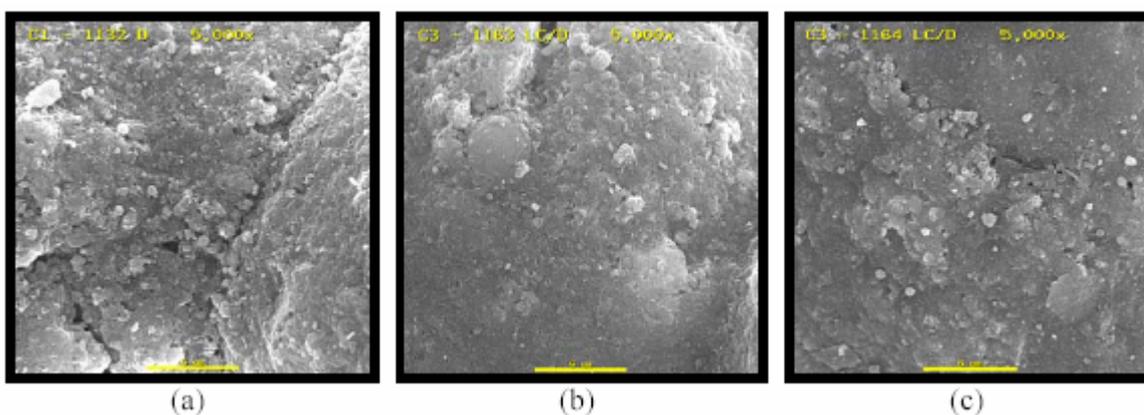


Figura 6.4 - Microscopia eletrônica de varredura – (a) amostra 1132 desativada, (b) amostra 1163 desativada e (c) amostra 1164 desativada

Na tentativa de uniformizar e resumir as observações da análise MEV compilaram-se na Tabela 6.4 as seguintes características: morfologia (esférica ou toróides), presença ou não de fissuras e rugosidade da superfície. Adotou-se uma escala arbitrária de -2, -1, +1 e +2, para fissuras e rugosidade. A rugosidade das amostras parece sempre menor após a desativação, enquanto a esfericidade e a presença de fissuras não se alteram antes e após a desativação. Apesar do efeito da desativação sobre a rugosidade, fica claro que não há diferença significativa entre as amostras com siloxano e sem siloxano no que diz respeito às características avaliadas por microscopia eletrônica. Essa é uma forte indicação de que a superfície, ao menos neste caso, não está definindo a melhora do índice de atrito observada, fortalecendo a idéia da predominância do efeito global sobre o efeito da superfície sobre a definição da resistência das partículas.

Tabela 6.4 – Resultados da análise de MEV após desativação

Código	Morfologia	Fissuras	Rugosidade
1160 LD	esf	+2	-1
1161 LD	esf	+1	+1
1162 LD	esf	-2	+2
1132 D	esf	+1	+1
1163 LC/D	esf	-2	-1
1164 LC/D	esf / toróides	+1	+1

A distribuição de poros foi medida por adsorção de nitrogênio e é apresentada nas Figuras 6.5 e 6.6. Analisando a distribuição pode-se ver que nenhuma diferença

foi observada para os catalisadores preparados com sísol (formulação REF A). Para as amostras preparadas com sílica comercial, parece que o uso do PDMS desloca os diâmetros dos poros para valores menores. Ocorre uma geração de poros para valores maiores que 300 Ångstrons, uma região de poros interessante para o craqueamento de moléculas pesadas. Esta conclusão concorda com os valores obtidos com PDMS e compósitos de caulim e zeólita apresentados no Capítulo 5.

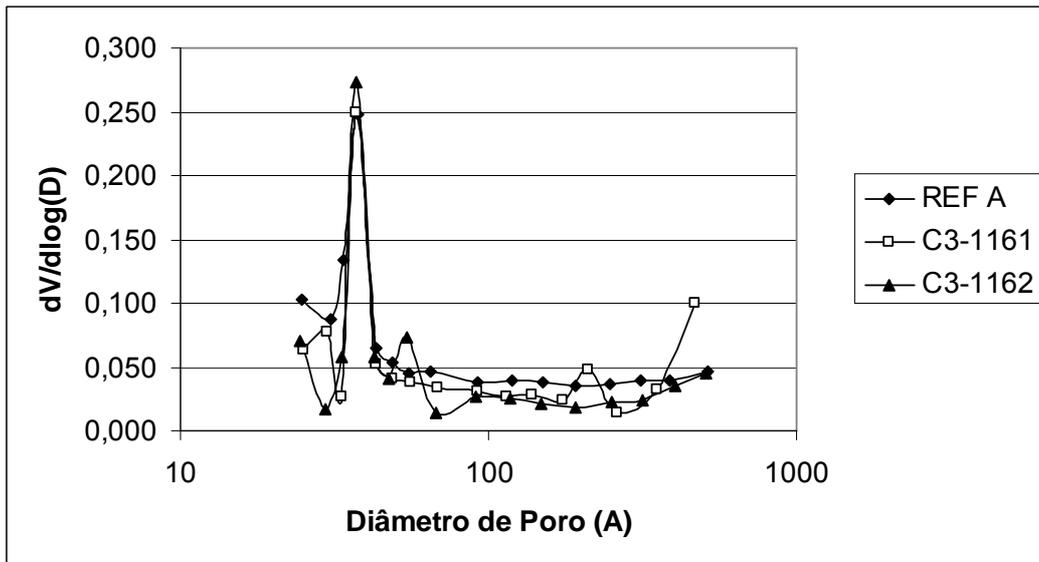


Figura 6.5 – PoSD- N_2 catalisador convencional

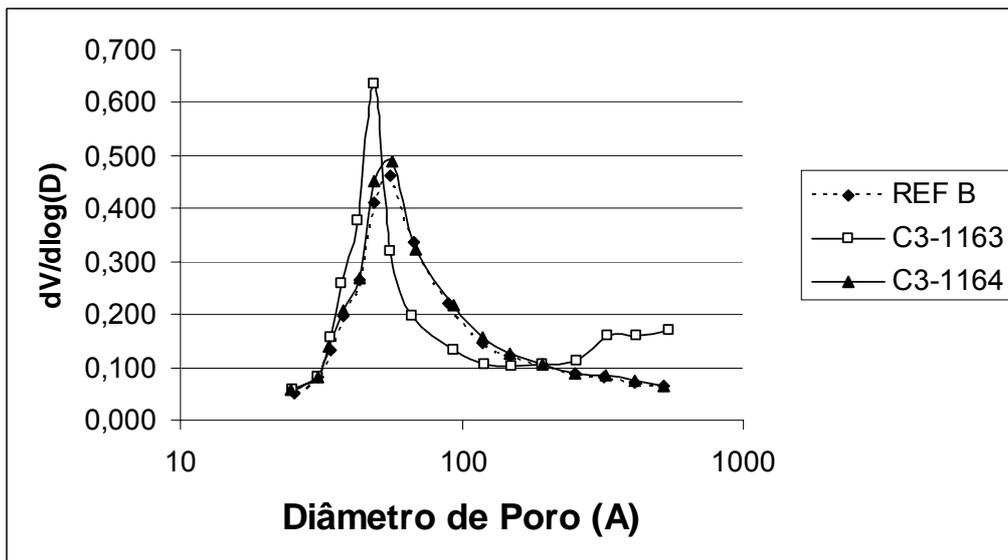


Figura 6.6 – PoSD- N_2 catalisador de alta acessibilidade

XPS foi realizada para determinar a composição química de superfície medindo as concentrações de Si, Al, C e O nas amostras lavadas e lavadas e desativadas, como descrito no Capítulo 3. Especificamente tentou-se observar a presença de C na superfície e confirmar se houve alteração no fenômeno de migração da sílica para a superfície. Os resultados encontram-se na Tabela 6.5. Foi observado que a superfície das microesferas apresenta uma concentração de sílica maior que a concentração global das partículas, confirmando o fenômeno de migração da sílica para a superfície, sendo que a presença do siloxano não alterou o efeito de migração da sílica para a superfície. Os resultados do teor de carbono não indicam migração do siloxano para a superfície das partículas de catalisador.

Tabela 6.5 – Resultados da análise de XPS

Código	1160L	1161L	1162L	1160LD	1161LD	1162LD
Al (% molar)	3,09	3,38	2,76	2,41	2,94	3,15
Si (% molar)	18,95	19,99	21,50	17,34	17,72	19,08
C (% molar)	22,59	23,34	23,50	34,28	28,82	26,72
O (% molar)	55,37	53,28	52,24	45,97	50,52	51,05
Si/Al sup	6,14	5,91	7,78	7,20	6,02	6,05
Si/Al global	1,16	1,21	1,22	1,16	1,16	1,16

Pelos resultados de MEV e de XPS, as características da superfície das partículas avaliadas não se alteram significativamente pela adição do siloxano na etapa de preparo dos catalisadores, antes da secagem. Assim, esta parece ser mais uma indicação de que o efeito do siloxano é um efeito relacionado à estrutura global da partícula e não às características de superfície.

É possível, portanto, afirmar que o siloxano não muda a superfície dos catalisadores quando é adicionado durante o preparo, antes do secador por atomização.

Em resumo a incorporação dos siloxanos ao preparo dos catalisadores foi efetiva e é possível verificar o seu efeito pelas análises tradicionalmente usadas para a caracterização dos catalisadores de FCC. O PMFS foi mais efetivo para a redução do índice de atrito, reduzindo o índice de atrito para as duas tecnologias avaliadas.

6.4 – Adição de PMFS em emulsão nas amostras de alta acessibilidade

Nesta série em que a adição do PMFS foi realizada utilizando uma emulsão de PMFS. Procurou-se confirmar os resultados positivos obtidos anteriormente, focando os testes na tecnologia de alta acessibilidade e no uso do PMFS em teores mais elevados. Foram preparadas 4 amostras, seguindo a formulação básica apresentada na Tabela 6.1 (REF B). Foi preparada uma amostra de referência sem siloxano e foram preparadas outras três amostras utilizando 2, 4 e 8% pp da emulsão 25% pp de PMFS em água. Nos catalisadores preparados foram realizadas as seguintes caracterizações AI, AAI, ABD (Tabela 6.6), análise da distribuição de tamanhos de partícula e estudo da relação quebra/abrasão e MEV.

Tabela 6.6 - Dados dos catalisadores

Análise	Referência C3-1322	2%PMFS C3-1500	4%PMFS C3-1501	8%PMFS C3-1502
ABD as (g/ml)	0,76	0,76	0,76	0,78
ABD (g/ml)	0,62	0,61	0,62	0,63
PV (cm ³ /g)	0.40	0.40	0.42	0.41
AI (%)	23,1	21,2	20,6	17,7
AAI	13,7	17,2	18,4	14,1
AAI/AI	0,59	0,81	0,89	0,80

As análises de densidade e volume de poros se mostraram constantes e confirmaram que não há modificação significativa no empacotamento dos ingredientes no interior das partículas do catalisador, como havia sido concluído no primeiro conjunto de experimentos. É importante destacar que o índice de atrito foi reduzido e a acessibilidade aumentada com a adição do siloxano. A relação entre a acessibilidade e o índice de atrito foi aumentada em todos os casos em pelo menos 35%. Este resultados confirmam uma vez mais o efeito positivo dos siloxanos sobre a resistência das partículas com melhora na relação AAI/AI.

6.4.1 – Análise de microscopia eletrônica de varredura e da distribuição de tamanho de partícula.

Os testes de atrito foram realizados com três amostras distintas, geradas por peneiramento e retidas entre as peneiras de 100-150 mesh, 150-200 mesh e 200-325 mesh. As amostras foram coletadas após três tempos de teste diferentes (5h, 10h e 20h). A amostra original tratada com 8% de PMFS (C3-1502) e as três faixas de tamanho de partículas correspondentes apresentam partículas na forma de toróides e alguns aglomerados, como pode ser visto na Figura 6.7 A a D (o conjunto completo dos MEV's realizados encontra-se no Anexo II).

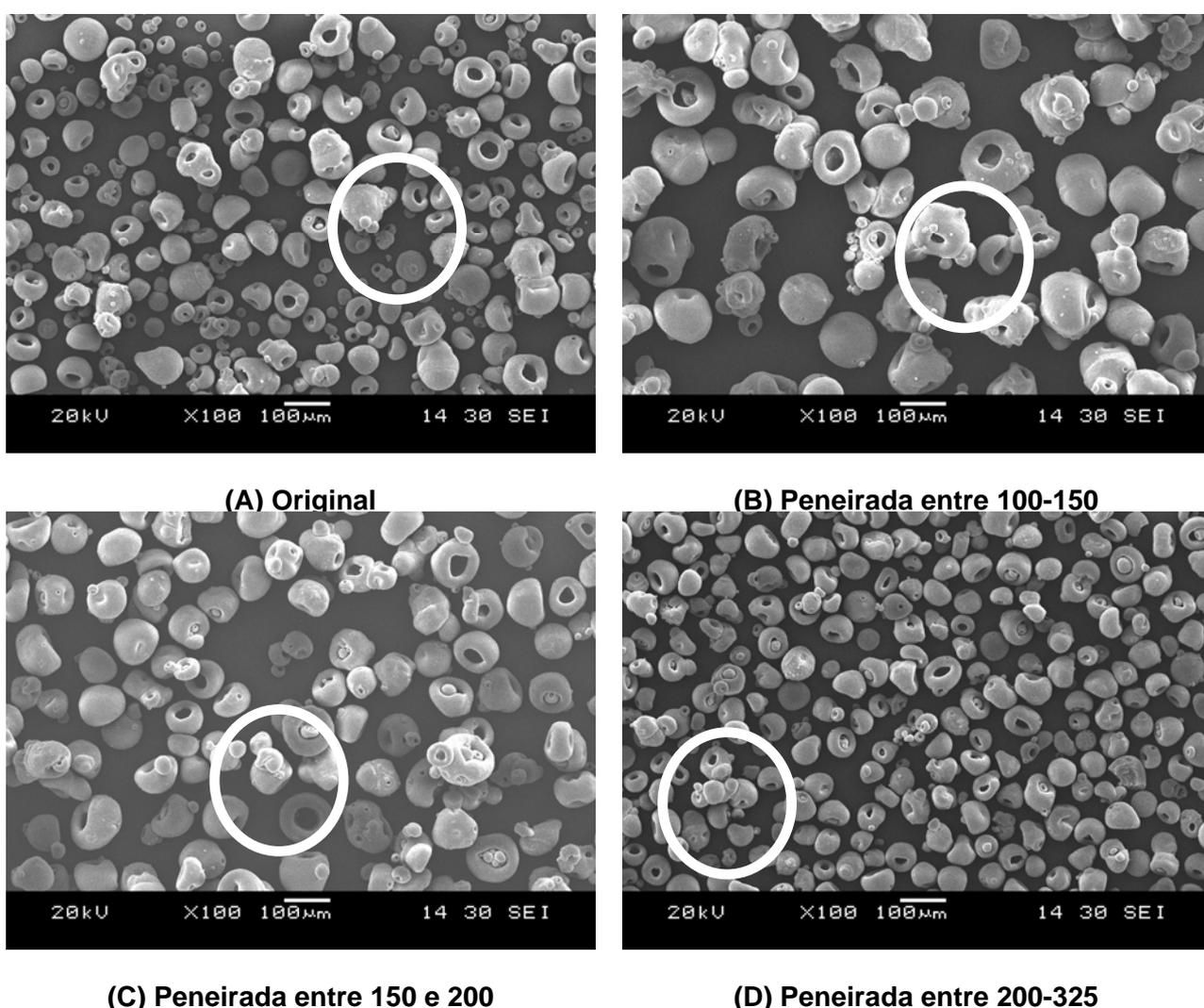


Figura 6.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras C3-1502 com diferentes faixas de tamanho de partícula (A) original, (B) 100-150 mesh, (C) 150-200 mesh e (D) 200-325 mesh

É importante observar que o peneiramento, efetuado antes do teste de atrito, não fornece energia suficiente para desaglomerar as partícula ou quebrar estes toróides. Desta forma, mantêm-se as características originais da amostra. Deve ser observado que a aglomeração de finos sobre as partículas maiores gera protuberâncias irregulares sobre a superfície do catalisador.

A amostra original e a amostra que sobra na câmara após o teste de atrito foram analisadas por espalhamento de laser. O tamanho médio de partícula é reduzido após o teste conforme ilustrado na Figura 6.8 para a amostra C3-1502 de 100 a 150 mesh. Isso já era esperado, por causa do efeito de quebra. Como já foi discutido a quebra pode ocorrer de três formas diferentes. A primeira é a fragmentação das partículas maiores seguida da elutriação dos fragmentos. A segunda é a abrasão superficial das partículas maiores, formando finos. A terceira forma é uma combinação das duas primeiras.

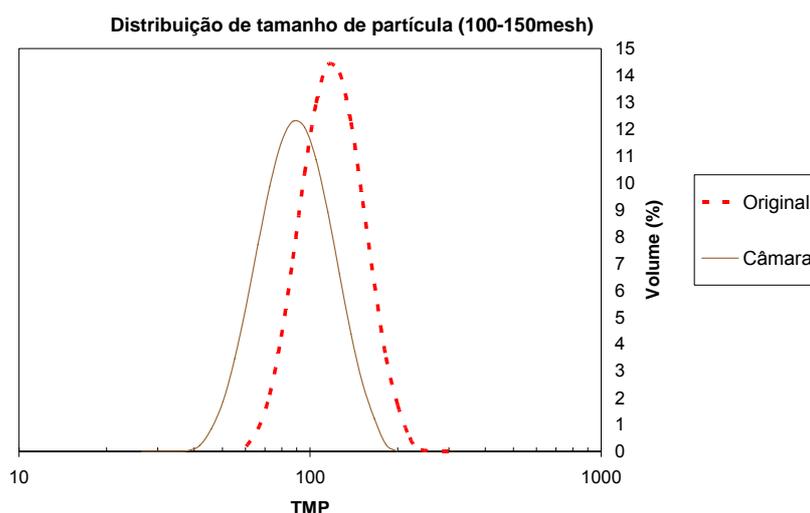
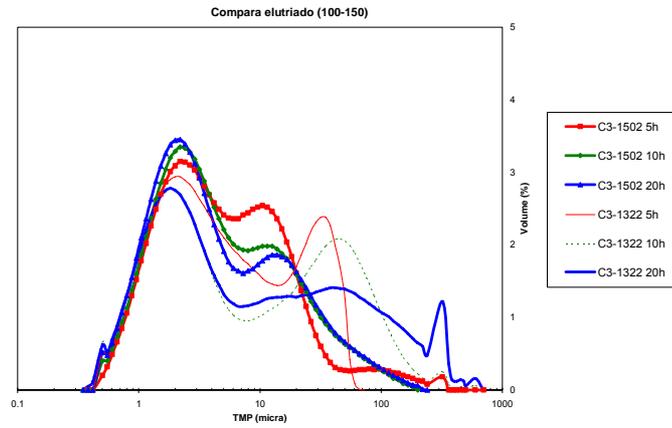


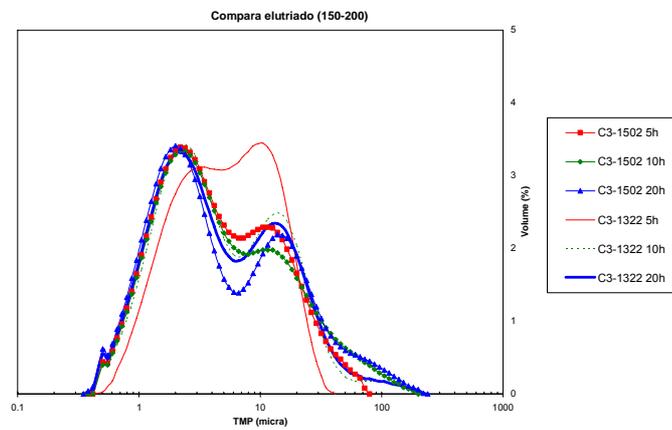
Figura 6.8 – Distribuição de tamanho de partícula amostra C3-1502 100-150 mesh

As análises da distribuições de tamanho de partícula (DTP), apresentada nas Figuras 6.9 a-c, das amostras elutriadas nos testes com o catalisador C3-1502 para diferentes mesh pode auxiliar na identificação dos modos de quebra. Pode-se observar que, de uma maneira geral, o elutriado apresenta distribuição multimodal (Figura 6.9 a) ou bimodal (Figuras 6.9 b e c), provavelmente devido à ação dos diferentes mecanismos de quebra das partículas já citados. Nota-se no elutriado a presença de frações de partículas maiores que 40 micrômetros em todas as faixas de

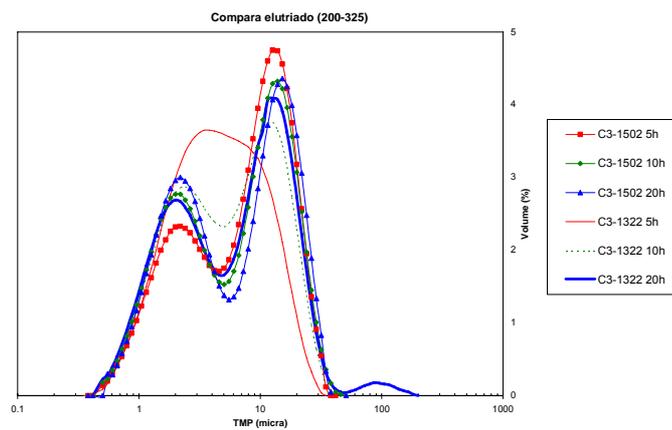
mesh, o que indicaria a presença de partículas não quebradas. Esta fração é menor, à medida que diminui o tamanho médio da fração original (Figura 6.9 a-c).



(A)



(B)



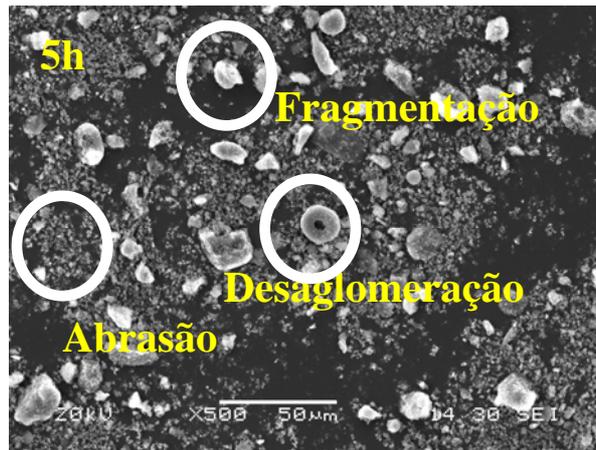
(C)

Figura 6.9 – DTP dos elutriados das amostras C3-1502 com diferentes mesh (A) 100-150 mesh, (B) 150-200 mesh e (c) 200-325 mesh

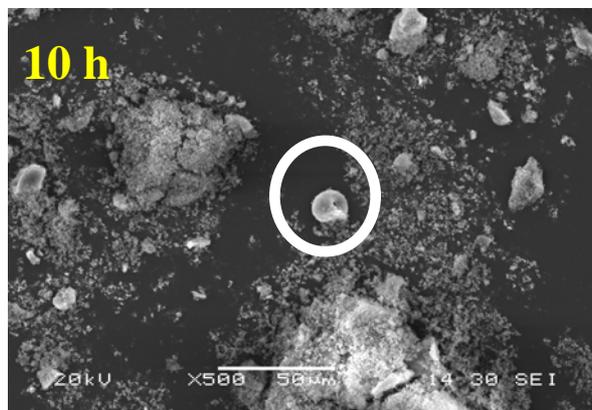
Contudo, as imagens de MEV destas mesmas amostras, apresentadas na Figura 6.10, não apresentam em nenhum momento partículas maiores que 40 micrômetros. Isto parece indicar que não há arraste de partículas maiores que 40 micrômetros e que ocorre uma aglomeração das partículas muito finas durante a medição da distribuição de tamanho de partículas por espalhamento de laser das amostras de elutriado. Através da análise das imagens da Figura 6.10 a-c, pode-se observar que existem partículas provenientes de fragmentação, de desaglomeração e de abrasão.

Há uma contribuição significativa de partículas fraturadas e quebradas, segundo o modelo proposto por Mishra⁸⁴. A Figura 6.10 indica que a abrasão parece ser o mecanismo dominante na geração de finos, responsável pela moda de menor diâmetro de distribuição de tamanhos do elutriado (ao redor de 1 μ m). Contudo, a massa desses pequenos fragmentos de abrasão é relativamente pequena. O pico de fração associada à fragmentação está situado ao redor de 20 μ m, o que corresponde a uma massa 8000 vezes maior que um fragmento médio de abrasão. Por isso, apesar de menos freqüente, a fragmentação pode ser considerada tão importante quanto a abrasão no sistema estudado.

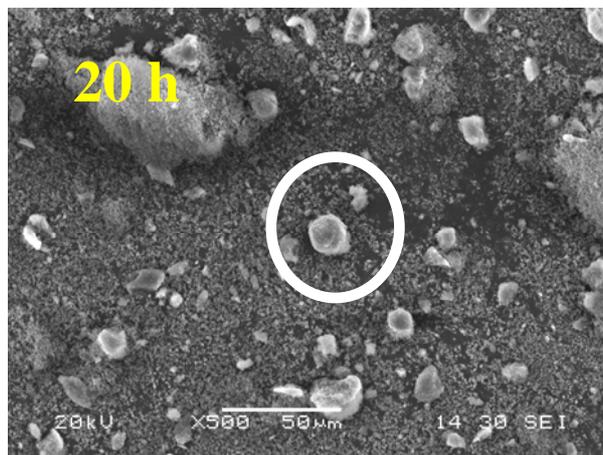
Pelo MEV das amostras que sobraram na câmara depois do teste de atrito, pode-se ver que a superfície ficou muito mais lisa sem a presença de aglomerados e protuberâncias (Figura 6.11 a-c). Este resultado ratifica a observação anterior que os mecanismos de quebra são por desaglomeração e por abrasão da superfície das partículas. O MEV mostra ainda que não há a presença de partículas fragmentadas; ou seja, logo após a fragmentação as várias partes produzidas são arrastadas para fora da câmara de teste. Estes experimentos mostram que a análise conjunta do elutriado e do material que sobra na câmara após o teste são uma ferramenta interessante para entender o padrão de quebra das amostras. Como a desaglomeração e a abrasão contribuem claramente no mecanismo de quebra das partículas, pode-se dizer ainda que a morfologia tem um papel importante para o índice de atrito medido, já que todo material aglomerado e as protuberâncias são incorporados à fração elutriada.



(A)



(B)



(C)

Figura 6.10 – MEV dos elutriados da amostra C3-1502 de 100 a 150 mesh (A) 5h, (B) 10h e (C) 20h

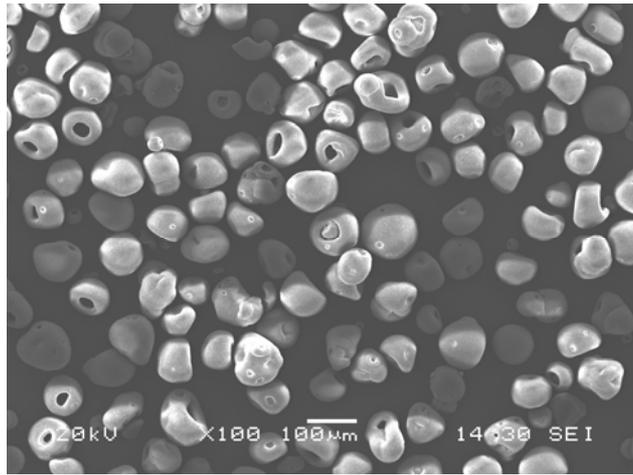
6.4.2 – Discussão do mecanismo de quebra pela análise da relação entre abrasão e fragmentação.

Observando-se a distribuição de tamanho de partículas do material elutriado (Figura 6.9 a-c), observa-se que existe sempre uma quantidade significativa de partículas menores que 10 micrômetros, representada por um pico nesta mesma região.

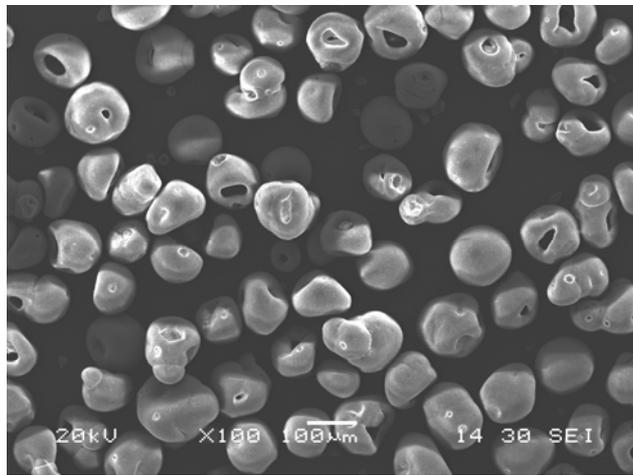
Analisando o conjunto das distribuições de tamanho de partícula pode-se propor um modelo de distribuição bimodal, com tamanhos médios de partícula em torno de 2 micrômetros e 20 micrômetros, para uma avaliação numérica do conjunto dos experimentos. Baseado nesta observação, propõe-se arbitrariamente que o material com diâmetro abaixo de 7 micrômetros é proveniente da abrasão e que o material com diâmetro na faixa de 7 a 33 micrômetros é proveniente da fragmentação. Esta proposição pode levar a uma estimativa exagerada da abrasão, uma vez que a fragmentação também pode gerar partículas com diâmetros menores que 7 micrômetros. Considerando que a fragmentação ocorra sempre em condições similares, obtém-se um desvio persistente constante e podem-se observar mudanças de comportamento entre os testes.

Na Figura 6.12 apresenta-se o resultado da perda total (abrasão+fragmentação) para o catalisador de referência (1322) e para o catalisador tratado com 8% de siloxano, em diferentes tempos de teste (5, 10 e 20h). Observa-se claramente que nas várias frações, com diferentes tamanhos de partícula, a perda é bastante reduzida pelo uso do siloxano, como já havia sido visto pelos testes simples de índice de atrito.

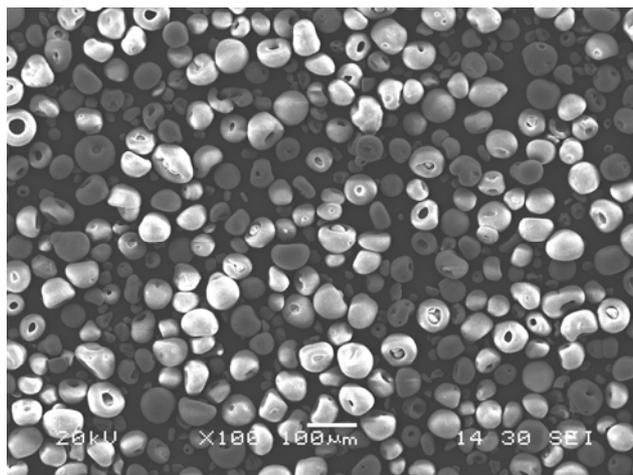
Como a perda total é uma soma de diferentes mecanismos, é difícil prever o comportamento da perda total como função do tamanho de partícula médio das amostras. Em geral, como a abrasão é um fenômeno de superfície, ela tende a crescer com a diminuição do tamanho de partícula, pois ocorre aumento da área por unidade de massa da amostra. Por outro lado, a fragmentação aumenta com o tamanho de partícula, mantidas as demais condições constantes. Nossos resultados mostram que ocorre uma perda total quase constante como função do tamanho de partícula médio da amostra.



(A)



(B)



(C)

Figura 6.11 – MEV das amostras C3-1502 que sobraram na câmara após o teste (A) 100-150 mesh, (B) 150-200 mesh e (C) 200-325 mesh

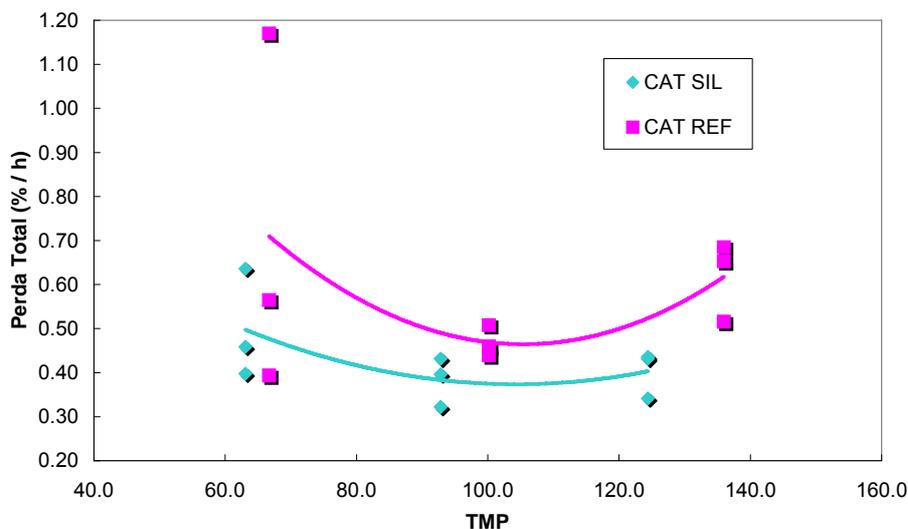


Figura 6.12 – Perda total percentual em função do TMP das amostras iniciais.

Para explicar a essa observação, são analisados os resultados através dos gráficos de perda percentual por abrasão (Figura 6.13) e perda percentual por fragmentação (Figura 6.14). Observa-se uma redução da perda para os dois mecanismos de quebra, abrasão (Figura 6.13) e fragmentação (Figura 6.14), quando o material é modificado com siloxano. Mais uma vez, isto indica que a atuação do siloxano é mais global do que apenas superficial.

Pela análise das imagens antes e após o teste de atrito fica claro que existe um terceiro mecanismo atuando, a desaglomeração. Para uma avaliação qualitativa do papel da desaglomeração, foi feita uma contagem do número de partículas, no MEV da amostra C3-1502 original. Como resultado observa-se que em 150 partículas analisadas, 26 têm aglomerados, representando aproximadamente 17% das partículas. A observação das imagens mostra que os aglomerados não representam uma percentagem grande da massa das partículas. Isso significa que mesmo computando o fenômeno de desaglomeração junto com o fenômeno de fragmentação metodologia usada é válida para avaliar o efeito do siloxano sobre a abrasão e a fragmentação.

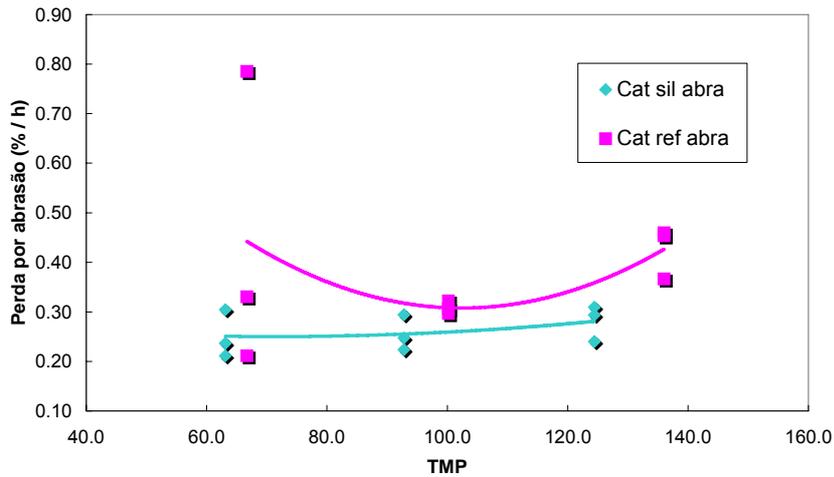


Figura 6.13 – Perda por abrasão

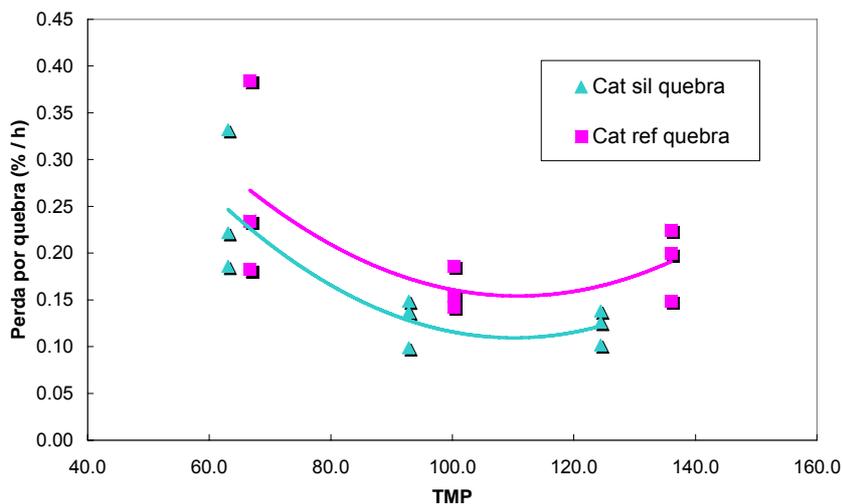


Figura 6.14 – Perda por fragmentação

Pela análise de DTP apresentada nas Figuras 6.9 a-c, existe ainda uma perda de partículas maiores que 33 micrômetros. Seguramente estas perdas não estão associada à abrasão. Essa parcela do índice de atrito cresce com o tamanho médio das partículas iniciais, como pode ser visto na Figura 6.15. Como as partículas maiores em geral apresentam mais aglomerados, é razoável admitir que esta parcela de perdas está ligada à aglomeração. Em ambos os casos, com e sem siloxano, a fragmentação foi maior para as partículas menores e a abrasão foi maior para partículas maiores causando um aumento da relação fragmentação/abrasão para as

partículas menores (Figura 6.16), exatamente o oposto do esperado pela literatura para testes de impacto.

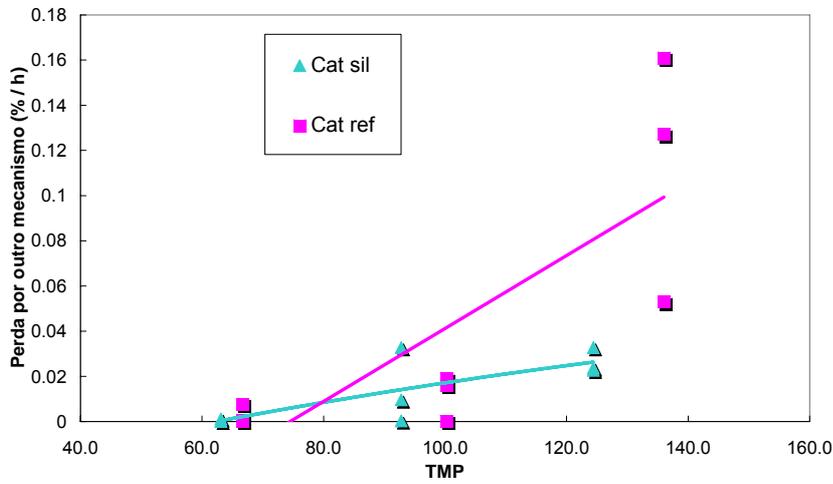


Figura 6.15 – Perda por outro mecanismo

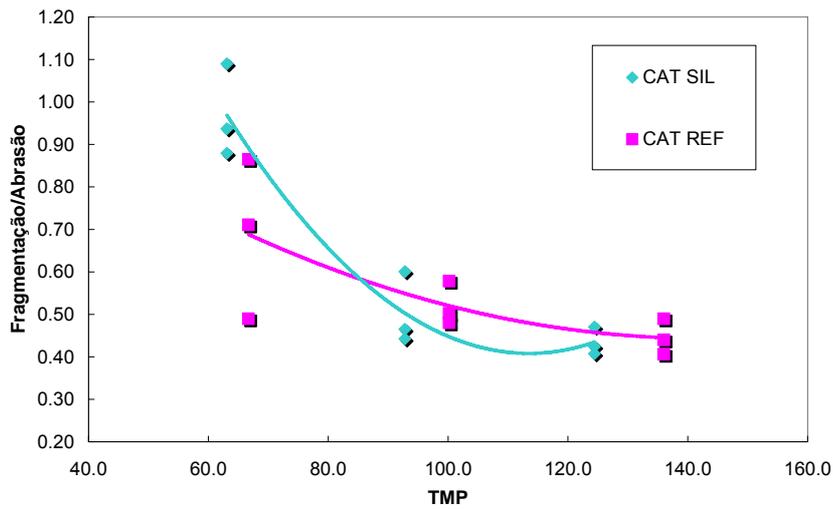
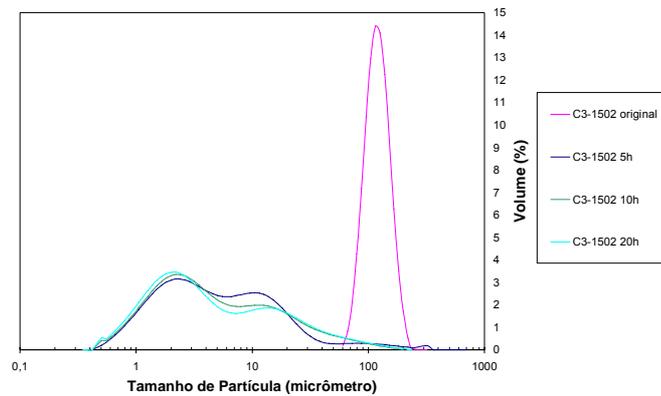


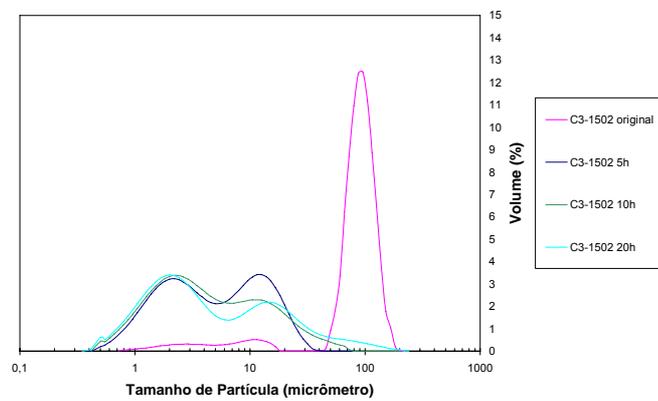
Figura 6.16 – Relação fragmentação/abrasão em função do tamanho médio de partícula em micrômetros.

Contudo, a comparação direta da DTP dos fragmentos elutriados e das amostras originais mostra a presença de fragmentos maiores nas amostras de maior tamanho inicial, como apresentado na Figura 6.17 a-c, indica que estas partículas maiores geram fragmentos maiores que 33 micrômetros, o que pode estar associado à presença de um outro mecanismo, como a desaglomeração. Esta hipótese é razoável

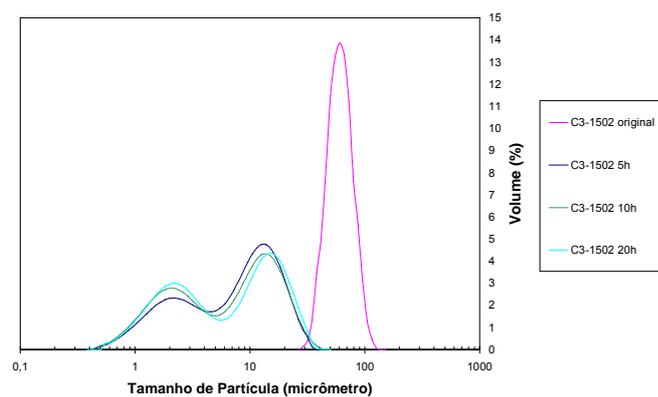
uma vez que partículas secas por atomização em geral apresentam mais aglomerados quando o diâmetro médio cresce.



(A)



(B)



(C)

Figura 6.17 – DTP das amostras original C3-1502, após o teste e nos tempos 5h, 10h e 20h para as três faixas de PSD estudadas(A) 100-150 mesh, (B) 150-200 mesh e (C) 200-325 mesh

Em relação ao tempo de teste, a Figura 6.18 mostra que, em geral, ocorre uma redução das perdas por quebra com o aumento do tempo de teste, o que leva também a uma redução das perdas totais em função do tempo. Esta conclusão se apóia também no fato das amostras que sobram na câmara após o teste serem mais homogêneas (lisas e sem protuberâncias, como já foi dito). Sendo assim, o mecanismo principal depois de um determinado tempo de teste passa a ser a abrasão, tendendo para um valor constante da relação entre fragmentação e abrasão aproximadamente.

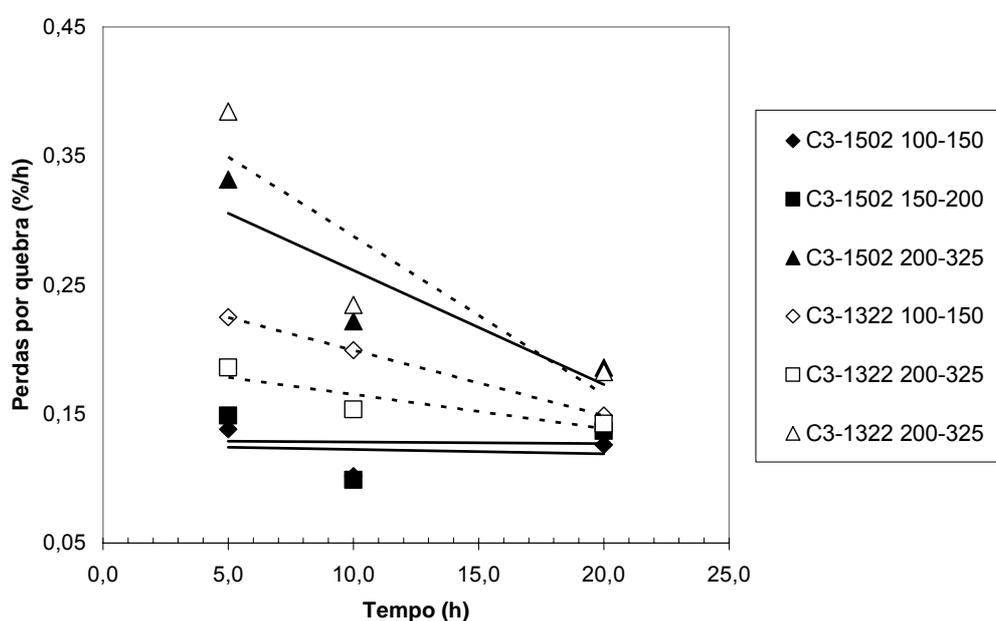


Figura 6.18 – Variação da perda por quebra com o tempo

6.5 – Tratamento da superfície de catalisadores de alta acessibilidade com PMFS.

Com o objetivo de verificar o efeito superficial do siloxano no teste de atrito foram preparadas 4 amostras de catalisadores de FCC tratadas com siloxano (solução de PMFS em xileno). Uma amostra de catalisador com 75g era colocada em um rotavapor e em seguida dosavam-se 3g de PMFS diluído em 9g de n-hexano diretamente sobre o catalisador, para facilitar a dispersão. A mistura era deixada sob agitação durante 1h.

A Tabela 6.7 apresenta os dados de índice de atrito dos catalisadores de referência e dos catalisadores tratados com 4% e 8% da emulsão de PMFS.

Tabela 6.7 – Índice de atrito antes e após tratamento da superfície

Tecnologia	IA referência	2% siloxano puro	4% siloxano puro
TEC 1	28,4	31,7	-
TEC 2	24,4	15,7	-
TEC 3	27,5	25,7	-
TEC 4	23,6	17,0	14,5

A redução de índice de atrito foi observada claramente para as tecnologias 2 e 4, indicando que o siloxano aplicado diretamente à superfície apresentou um efeito benéfico para a resistência das partículas. Observa-se também um caso em que ocorreu um pequeno aumento de índice de atrito e outro em que ocorreu uma pequena redução, ambos dentro do erro experimental da medida de índice de atrito.

O que pode ser explicado pelas diferentes formas como o siloxano interage com as superfícies, como apresentado nas Figuras 2.15 e 2.16. Por exemplo, no caso de formação de ilhas de sílica (após a calcinação para o teste de atrito), o atrito poderia ser aumentado por causa da remoção dessas ilhas durante o teste.

Na Figura 6.19 comparam-se os resultados de índice de atrito obtidos após o tratamento da superfície dos catalisadores e o índice de atrito obtido pela incorporação do siloxano na formulação do catalisador. Nos casos em que a foi observada a redução do índice de atrito pelo tratamento da superfície, o efeito foi muito similar ao efeito global.

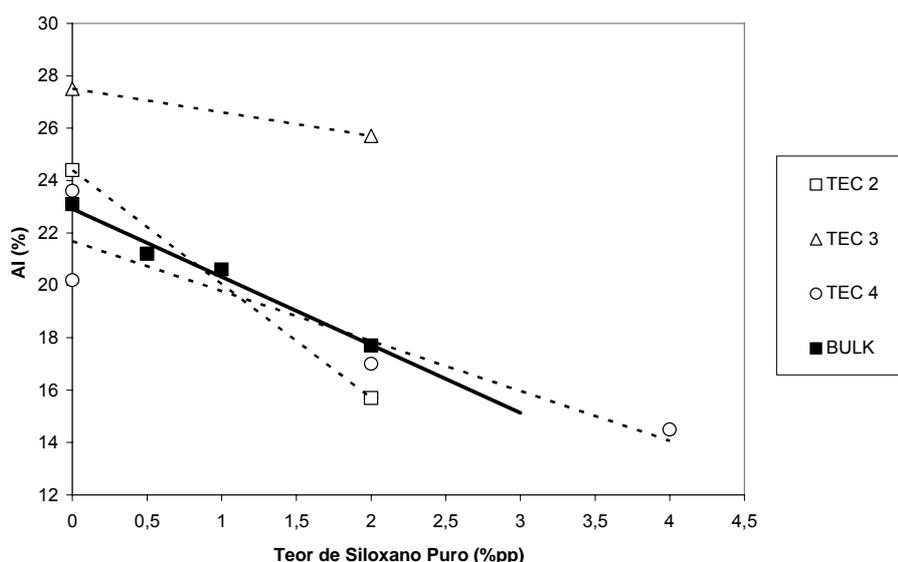


Figura 6.19 – Efeito do teor de siloxano e da técnica de adição

Uma possível explicação para o fato dos siloxanos reduzirem o índice de atrito em ambos os casos estudados pode ser o efeito de dispersão de energia por vibração das moléculas lineares de siloxano.

6.6 – Comentários finais

Os resultados apresentados mostram o siloxano é incorporado na fase “bulk” dos catalisadores. Além disso o índice de atrito pode ser reduzido para ambas às tecnologias estudadas pela adição de PMFS ao preparo dos catalisadores.

A morfologia é muito importante para determinar o índice de atrito, pois partículas com aglomerados ou irregularidades virtualmente desaparecem após 20h de teste e se incorporam à massa perdida por atrito.

As perdas por atrito são funções não lineares do tamanho médio de partícula.

Em 15 dos 16 testes realizados a abrasão foi maior que a fragmentação indicando que este é o mecanismo de quebra dominante, porém os dois mecanismos não podem ser considerados independentes.

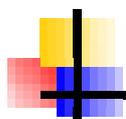
O PMFS claramente diminui as perdas por atrito, reduzindo ambos os principais mecanismos de quebra considerados, a abrasão e a fragmentação.

A desaglomeração também participa do processo de formação de finos sendo difícil separar desaglomeração e fragmentação com as técnicas experimentais usadas. Todos os resultados obtidos parecem indicar que o efeito principal do siloxano está associado à estrutura global do catalisador, e não apenas à modificação das propriedades da superfície.

Pode-se sugerir que é necessário que a estrutura linear dos siloxanos deve ser preservada para redução do índice de atrito.

Os resultados mostram que a adição de PMFS ao preparo de catalisadores de FCC é recomendável para redução do índice de atrito.

Tendo em vista os benefícios comprovados para o aumento da resistência mecânica das partículas, vai-se estudar no Capítulo 7 o efeito catalítico da interação dos siloxanos com os ingredientes dos catalisadores de FCC, respondendo assim uma questão fundamental para o futuro uso destes aditivos.



Capítulo 7

Avaliação Catalítica com Molécula Modelo e Carga Real.

7.1 – Introdução

Para o desenvolvimento de catalisadores de FCC, duas restrições têm se tornado cada vez mais importantes durante a última década: o respeito ao meio ambiente e o uso de cargas cada vez mais pesadas⁷. Considerando essas restrições, os novos catalisadores têm que apresentar alta acessibilidades (para o craqueamento de cargas pesadas), sem comprometer a resistência mecânica das partículas.

A perda por atrito dos catalisadores em processos de leito fluidizado pode ser considerados como o principal fator de custo destes processos. Além das perdas econômicas^{9,10}, a emissão destas partículas para a atmosfera tem se tornado um fator crítico para os refinadores, que buscam novas soluções para se adaptar às novas restrições ambientais. Tipicamente, as perdas de uma unidade de FCC se situam entre 0,2 e 5 ton/dia, dependendo do tamanho da unidade.

As principais soluções que reduzem o índice de atrito têm impacto sobre as outras características do catalisador, como acessibilidade e atividade. Por exemplo, como já citado no Capítulo 4, a adição de soda¹⁵¹ ou hidróxido de amônio¹⁵² pode contribuir para melhorar a acessibilidade do catalisador, com pequeno prejuízo para o índice de atrito.

Os resultados dos Capítulos 5 e 6 mostram a redução do índice de atrito com a adição de siloxanos aos catalisadores de FCC. Por isso, a proposta deste Capítulo 7 é discutir se os siloxanos alteram a seletividade e a atividade dos catalisadores de FCC. Para isso, várias amostras de catalisadores tratados com siloxanos e de ingredientes

também tratados com siloxanos foram utilizados em testes catalíticos. Foram feitas medidas de atividade dos catalisadores e dos seus ingredientes e de medidas de acidez. Mostra-se que, de maneira geral, a adição de siloxanos ao catalisador não prejudica a atividade catalítica e pode ser até benéfica a seletividade.

7.2 – Materiais e métodos

As amostras dos componentes do catalisador foram preparadas por misturas físicas dos siloxanos (PDMS puro e PMFS em emulsão 25%pp em água) e de USY (código PP-1491) seco em estufa por 18 h a 120°C, Alumina HCS (código PP-1515) também seca em estufa por 18 h a 120°C e Caulim Cadam em pó (código PP-1318), como apresentado na Tabela 7.1. Todas as amostras foram moídas em gral e tiveram o teor de sólidos ajustado para 20%pp. A amostra C21 é uma repetição da amostra C03.

Tabela 7.1 – Experimentos com componentes

Tipo	Material	USY	HCS	Caulim	PDMS	PMFS
C01	USY	100	0	0	0	0
C02	HCS	0	100	0	0	0
C04	USY+H+C	35	10	55	0	0
C09	USY	100	0	0	5	0
C10	HCS	0	100	0	5	0
C12	USY+H+C	35	10	55	5	0
C17	USY	100	0	0	0	5
C18	HCS	0	100	0	0	5
C20	USY+H+C	35	10	55	0	5
C23	USY	100	0	0	10	0

As composições das amostras dos componentes utilizadas estão apresentadas na Tabela 7.2.

Após a ressuspensão, as amostras modificadas com siloxanos foram impregnadas em rota vapor durante 30 minutos, com agitação, sem vácuo, seguido de 1h de secagem a 40°C com vácuo (produzido por uma trompa de vácuo). As amostras puras e as misturas finais já impregnadas foram todas submetidas a uma rampa de calcinação, onde a amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até 100°C em

15 minutos, ficando nesta temperatura durante 1 hora. Depois disso, a amostra foi aquecida até 600°C em 2 horas, ficando mais 1 hora a 600°C. Esta rampa de calcinação tem como objetivo queimar a parte orgânica dos siloxanos, deixando somente a estrutura linear do óxido de silício.

Tabela 7.2 – Composição dos componentes

Tipo	USY	HCS	Caulim
Código	PP-1491	PP-1515	PP-1318
Al ₂ O ₃ (%)	22,8	98,8	44,5
Na ₂ O (%)	4,15	1,2	0,38
SiO ₂ (%)	72,5	-	52,1
Fe ₂ O ₃ (%)	-	-	1,97
MiPV (cm ³ /g)	0,288	0,017	-
SA (m ² /g)	630	95	-

Todas as amostras foram posteriormente pastilhadas, submetidas a uma força equivalente a 6 ton/cm² e peneiradas, para atingir um tamanho de partícula entre 0,25 e 0,42 mm e reduzir a perda de carga no leito fixo do MAT. A acidez foi estimada de acordo com o método descrito em 3.2.18, usando n-hexano como carga.

As amostras dos catalisadores utilizadas para a avaliação catalítica são as amostras C3-1500, C3-1501 e C3-1502 e mais uma referência (C3-1322), que já foram apresentadas no Capítulo 6.

7.3 – Resultados e discussão

O efeito da adição de siloxanos no desempenho catalítico foi estudado em ingredientes e em catalisadores de FCC. Para tal amostras de zeólita (USY), alumina e misturas destas com caulim foram tratadas com PMFS e PDMS. Posteriormente, o efeito da adição de siloxano foi estudada diretamente nos catalisadores de FCC preparados em planta piloto.

7.3.1 – Resultados de avaliação catalítica com Ingredientes e n-decano

Os testes catalíticos com n-decano são uma indicação indireta da acidez nos materiais preparados. A Figura 7.1 apresenta o resultado da conversão de n-decano

no teste MAT sobre USY. Os resultados que as amostras de USY tratadas com PDMS apresentaram menor conversão que a amostra USY de referência, sem tratamento. Enquanto a amostra tratada com PMFS apresentou uma atividade semelhante à da referência.

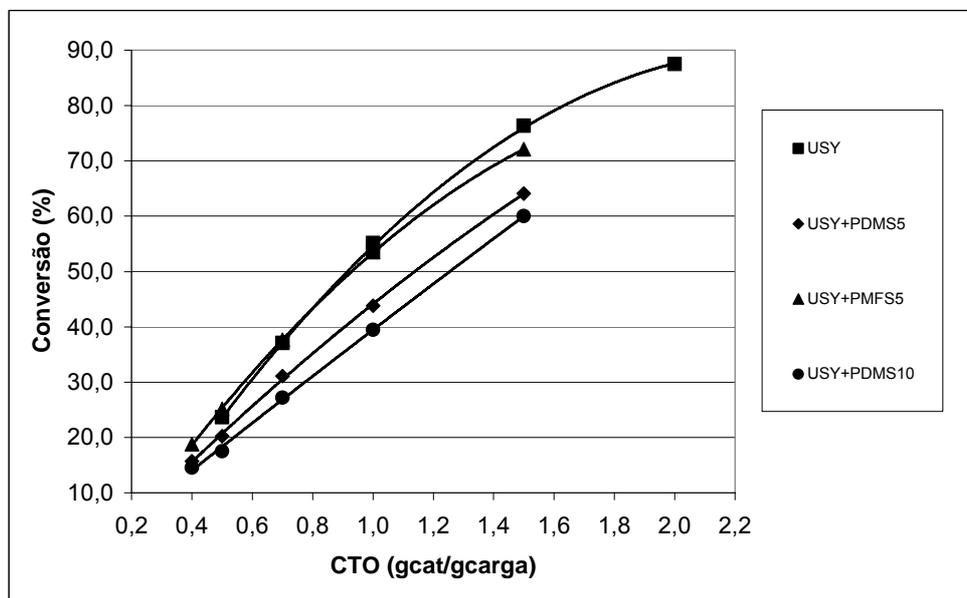


Figura 7.1 – Conversão do *n*-decano sobre USY pura e USY tratada com siloxanos

Pode-se supor que isto ocorra pela diminuição da acidez devido à interação dos sítios ácidos externos da zeólita e do siloxano. A acidez medida por IV com adsorção de piridina (descrita no Capítulo 3) das amostras C1 e C17 é apresentada na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Acidez medida por IV das amostras dos componentes

Código		C01	C17
Material		USY	USY+5%PMFS
150 C	B	0,21	0,19
	L	0,21	0,23
250 C	B	0,06	0,06
	L	0,10	0,11
350 C	B	0,00	0,00
	L	0,05	0,00

Pode-se observar que a acidez de Bronsted e de Lewis é aproximadamente a mesma antes e após o tratamento com PDMS, o que invalida a primeira hipótese. Sendo assim, a redução na atividade do USY pode ser bem explicada pela queda na área específica total e no volume de microporos após o tratamento com PDMS (Tabela 7.4). Tal redução não ocorreu quando o PMFS foi utilizado, concordando com os dados de caracterização textural e diâmetro de poros, que foram quase constantes para o PMFS.

Tabela 7.4 – Caracterização das amostras dos componentes tratadas com siloxanos

Código	Material	Adsorção de N ₂		
		calc 600°C		
		BET	MiPV	Dporo BJH
Referências				
C01	USY	601	0,281	40
C02	HCS	92	0,000	47
C04	USY+H+C	231	0,100	54
5% de PDMS				
C09	USY	546	0,257	39
5% de PMFS				
C17	USY	609	0,285	41
C18	HCS	85	0,000	46
C20	USY+H+C	214	0,093	52
2.5% de PDMS				
C22	USY	584	0,275	39
10% de PDMS				
C23	USY	445	0,208	41

A análise dos rendimentos das moléculas de C6 a C9 (na faixa da gasolina) das amostras de USY foram praticamente iguais (Figura 7.2), contudo o rendimento para propeno foi um pouco maior no caso das amostras tratadas com PDMS (Figura 7.3) o que poderia indicar uma dificuldade na difusão dos produtos de reação, devido ao entupimento dos microporos, tendência observada pelas propriedades texturais da Tabela 7.4.

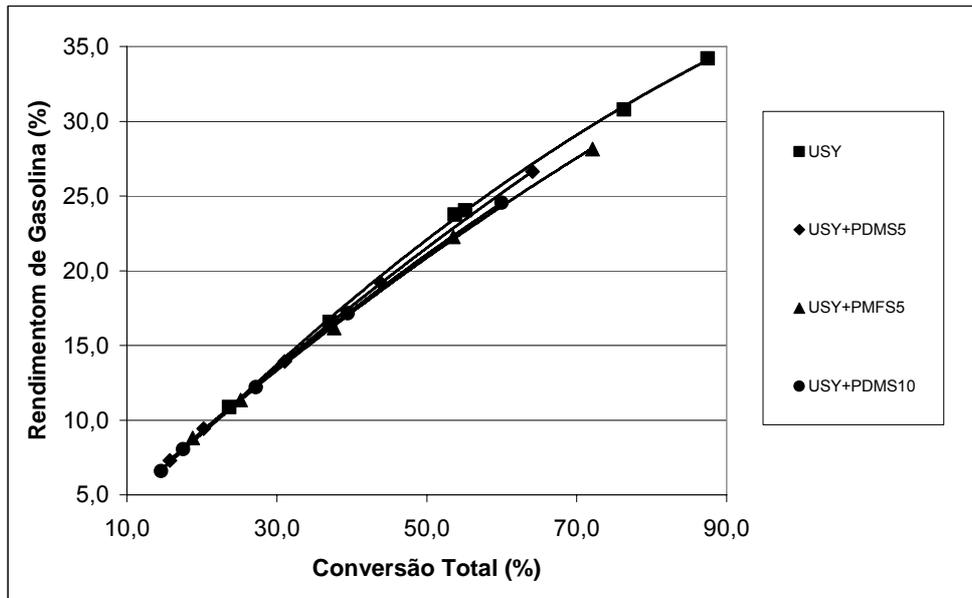


Figura 7.2 – Rendimento de gasolina versus conversão total

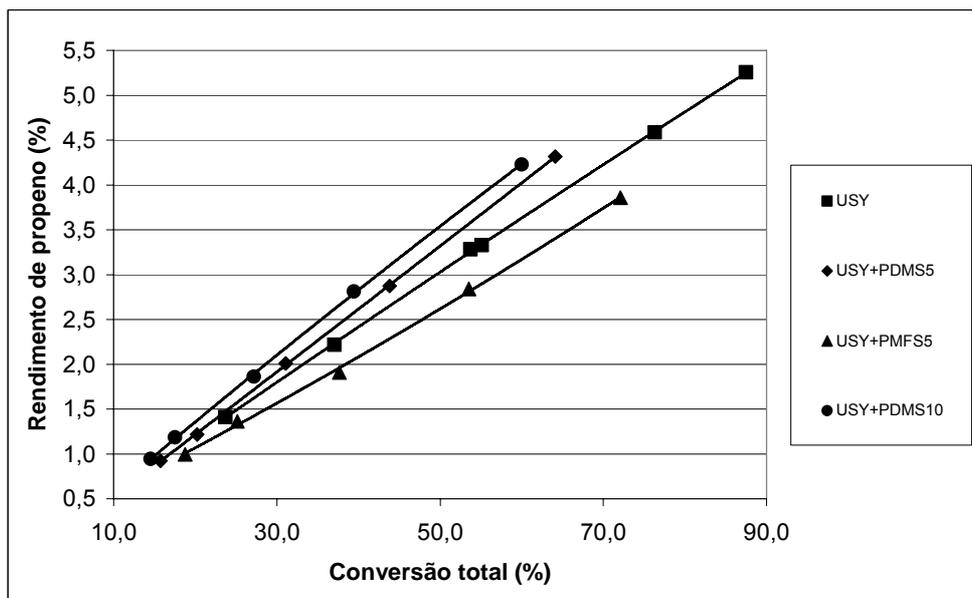


Figura 7.3 – Rendimento de propeno versus conversão total

No caso das amostras de alumina pura e da alumina tratada com os siloxanos, esperava-se que a interação entre alumina e siloxano pudesse gerar alguma acidez de Brønsted^{150, 153} Contudo, não houve mudanças na acidez após o tratamento como observado na Figura 7.4, que apresenta o comportamento das amostras de alumina e alumina+PMFS após a adsorção de piridina em diferentes temperaturas. As banda de IV em 1450 e 1610-1260 são relacionadas à acidez de Lewis e apresentam-se

reduzidas após o tratamento com PMFS. Isto pode ser explicado pela formação de uma multicamada de sílica que exibe baixa acidez¹⁵⁰. A banda a 1540 através da qual se quantifica a acidez de Bronsted não foi significativa.

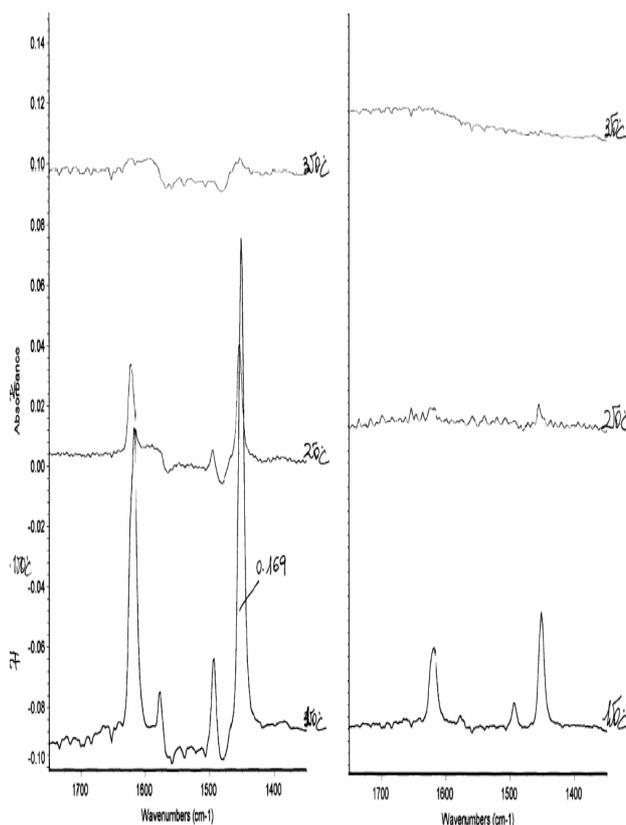


Figura 7.4 – IV da alumina e alumina+PMFS - Acidez de Bronsted e de Lewis

Analisando a Figura 7.5, observa-se que atividade foi igualmente baixa nas três amostras, independente da redução de acidez observada. Uma vez que n-decano é mais difícil de craquear que o gasóleo, não parece possível extrapolar este resultado para o craqueamento de gasóleo.

A área específica da amostra de alumina tratada com PMFS também apresentou uma pequena redução de área específica de 92 para 85 m²/g, dentro do erro experimental, não representando um efeito negativo.

Após a avaliação da influência dos siloxanos sobre a zeólita e sobre a alumina, preparou-se uma amostra de zeólita, alumina e caulim (USY+HCS+CAULIM) na tentativa de simular o comportamento de uma partícula de catalisador de FCC.

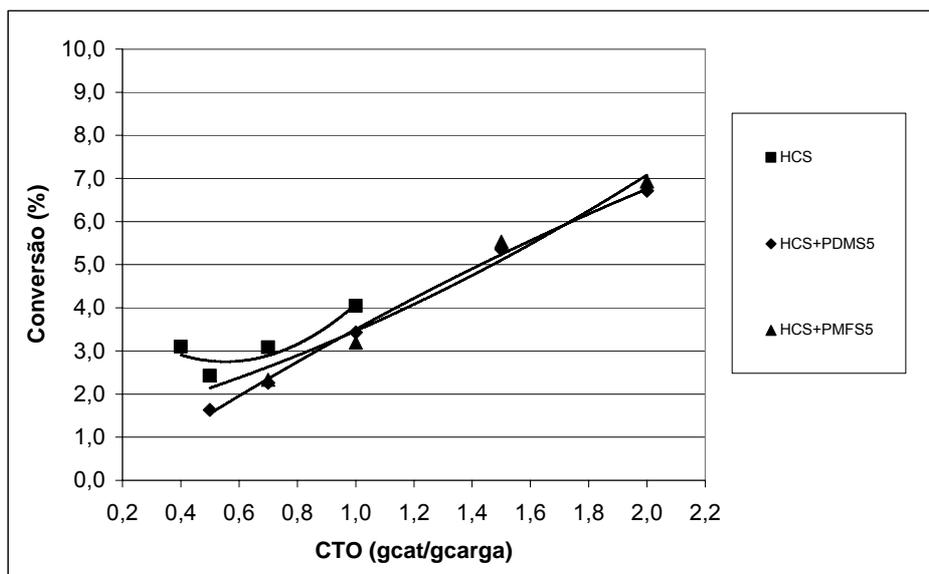


Figura 7.5 – Conversão total versus CTO para amostras de alumina

No teste de atividade catalítica, Figura 7.6, observa-se que a atividade da amostra USY+HCS+CAULIM, após o tratamento com os siloxanos, foi pelo menos igual à atividade da amostra de referência.

Avaliando-se as propriedades texturais da amostra C04 (referência) e da amostra C20, observa-se que após o tratamento com PMFS ocorreu uma ligeira redução dessas propriedades (Tabela 7.4). Contudo, estas mudanças não afetaram a atividade catalítica.

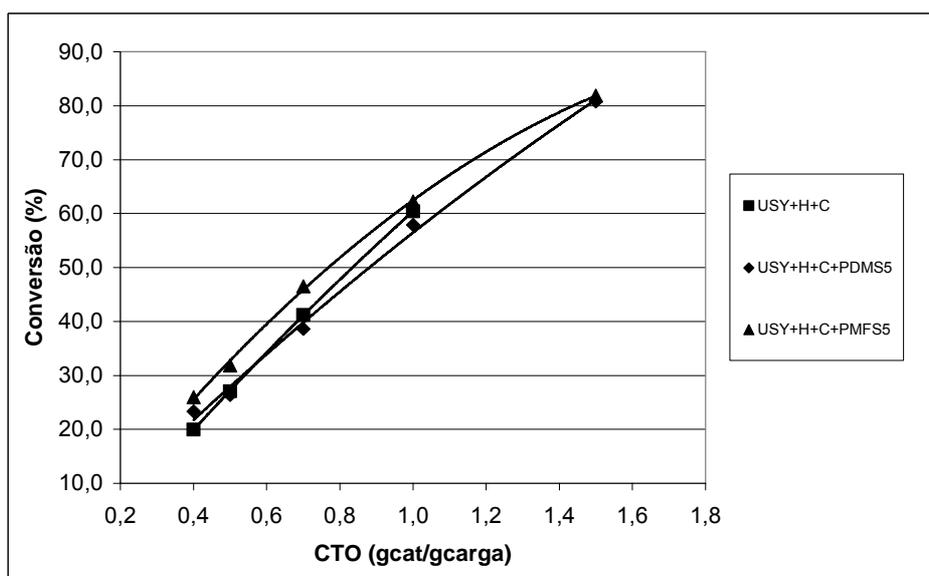


Figura 7.6 – Conversão total versus CTO para amostras de USY+H+C

Avaliando o conjunto das amostras no que diz respeito às propriedades texturais, a adição do PDMS e do PMFS não reduz o diâmetro médio de poros calculado pelo método BJH. Além disso, o tratamento com PMFS não reduziu a área específica nem o volume de microporos, enquanto o uso do PDMS reduziu o volume de microporos e a área específica total das amostras. O conjunto completo dos resultados da avaliação MAT realizada com os ingredientes encontra-se no Anexo III,

7.3.2 – Resultados de caracterização dos catalisadores

A Tabela 7.5 apresenta a caracterização dos diferentes catalisadores usados para a avaliação catalítica. O catalisador C3-1322 é a referência sem a adição de siloxano e os catalisadores C3-1500, C3-1501 e C3-1502 são as amostras modificadas com 2%pp, 4%pp e 8%pp de siloxano em valores nominais, respectivamente.

A composição das quatro amostras foi muito semelhante com as diferenças dentro do erro experimental. A análise dos resultados mostra que as amostras C3-1500 e C3-1501 apresentaram área específica ligeiramente menor e MiPV ligeiramente maior que a amostra de referência. Provavelmente elas sofreram uma subdosagem de alumina, que também pode justificar a menor área específica e menor volume de microporos destas amostras. Uma vez que a alumina é o principal ligante neste sistema catalítico, a sua subdosagem provocaria um maior índice de atrito. Mesmo assim, analisando os valores de índice de atrito observa-se o efeito ainda positivo do siloxano para o índice de atrito e para a relação AAI/AI.

Tabela 7.5 – Caracterização dos catalisadores

Caracterização		C3-1322 (ref)	C3-1500 (2%pp PMFS)	C3-1501 (4%pp PMFS)	C3-1502 (8%pp PMFS)
SiO ₂	(%)	37,8	41,3	41,2	36,7
Al ₂ O ₃	(%)	57,7	54,2	54,4	59,4
Na ₂ O	(%)	0,41	0,45	0,45	0,40
Ti	(%)	0,36	0,47	0,43	0,35
Fe	(%)	0,38	0,40	0,42	0,39
RE ₂ O ₃	(%)	1,94	2,19	2,28	2,00
Al	(%)	23,1	21,2	20,6	17,7
MiPV 3-5	(ml/g)	0,045	0,051	0,051	0,045
SA	(m ² /g)	211,5	205,2	202,9	219,5

A Tabela 7.6 apresenta os dados de caracterização textural dos catalisadores após a desativação. As amostras modificadas com PMFS apresentaram áreas especificamente mais baixas que a amostra de referência. Quanto ao volume de microporos observa-se uma tendência de queda após a adição do siloxano, provavelmente devido a interação zeólita-PMFS. Na literatura, o tratamento de zeólitas com silanos¹⁵⁴ é usado para alterar a seletividade destas. Polímeros de alto peso molecular como os siloxanos interagem com a parte externa das zeólitas, diminuindo a sua área específica e acidez total e podendo, praticamente, zerar a acidez devida à área específica externa. Contudo todas as amostras modificadas apresentaram maiores valores de acessibilidade (AAI788) após a desativação comparados com a amostra de referência, sendo uma característica positiva para o craqueamento de moléculas pesadas.

Tabela 7.6 – Caracterização após a desativação

Caracterização		C3-1322	C3-1500	C3-1501	C3-1502
MiPV788	(ml/g)	0,022	0,019	0,020	0,017
SA788	(m ² /g)	133,4	94,0	98,2	114,5
AAI788	u.a	24,0	27,3	26,0	26,8
AAI788/Al	u.a	1,04	1,29	1,26	1,51

7.3.3 – Resultados de avaliação catalítica com catalisadores e gasóleo

A Figura 7.7 apresenta o resultado da conversão como função da relação catalisador-óleo utilizada no teste ACE com gasóleo, descrito no Capítulo 3. Os resultados mostram que a conversão tende a ser maior após o tratamento com siloxanos, especialmente para as amostras C3-1500 e C3-1502. Isso indica que, além de melhorar o índice de atrito, a adição de siloxano pode melhorar a eficiência do catalisador.

As Figuras 7.8 e 7.9 apresentam os rendimentos de GLP e gasolina, respectivamente. Observa-se uma diminuição dos rendimentos destes gases e um aumento do rendimento de gasolina após o tratamento com emulsão de PMFS.

Observou-se também que a conversão de fundos foi similar para as quatro amostras testadas, contudo para quantidades fixas de coque a conversão de fundos foi menor para o caso de referência (Figura 7.10)¹⁵⁵. Resultado que favorece a utilização destes catalisadores para unidades que processem cargas mais pesadas. Os resultados completos da avaliação dos catalisadores na unidade ACE encontram-se no anexo IV.

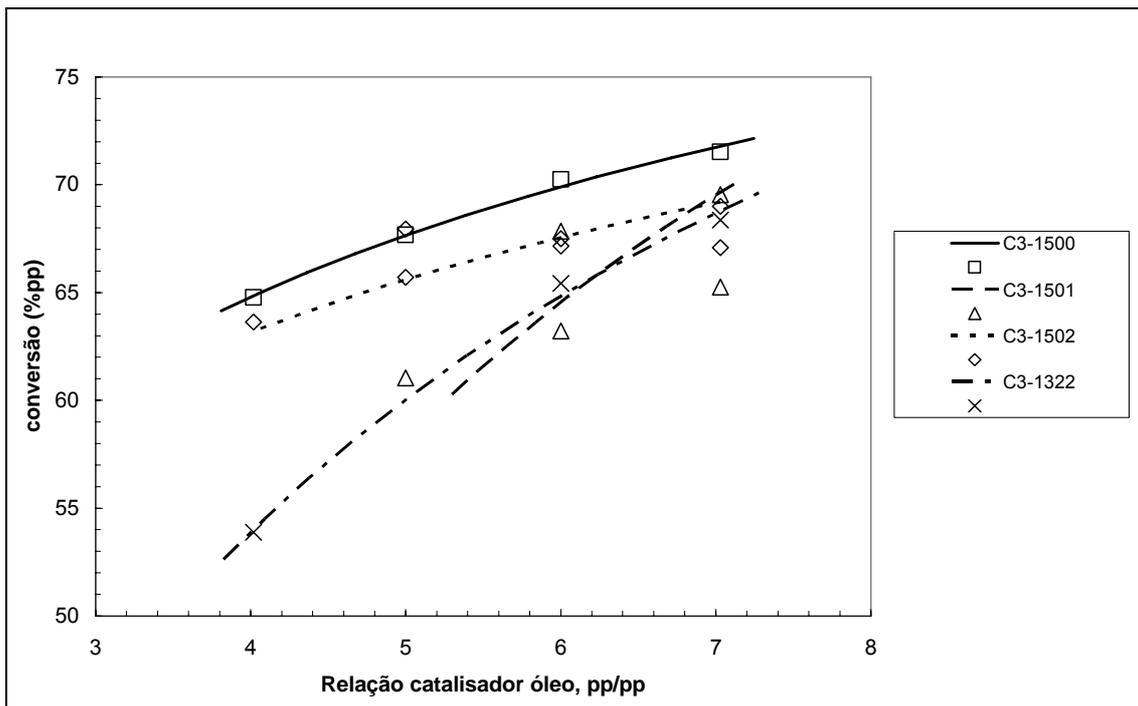


Figura 7.7 – Conversão em função da relação catalisador-óleo.

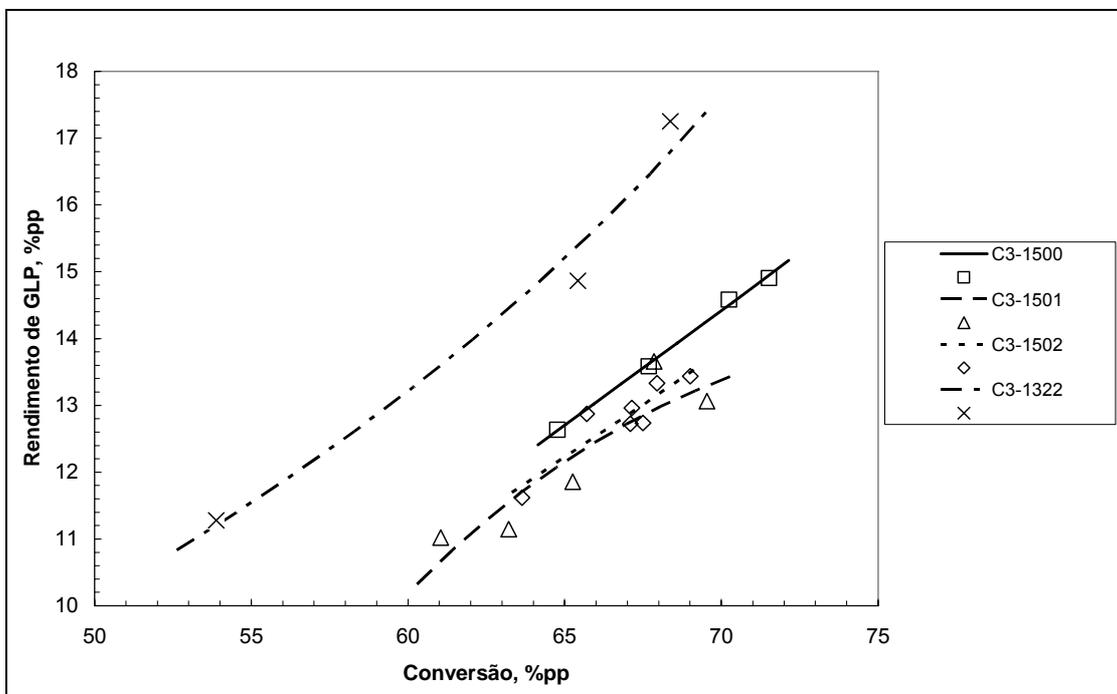


Figura 7.8 – Rendimento de GLP versus conversão total.

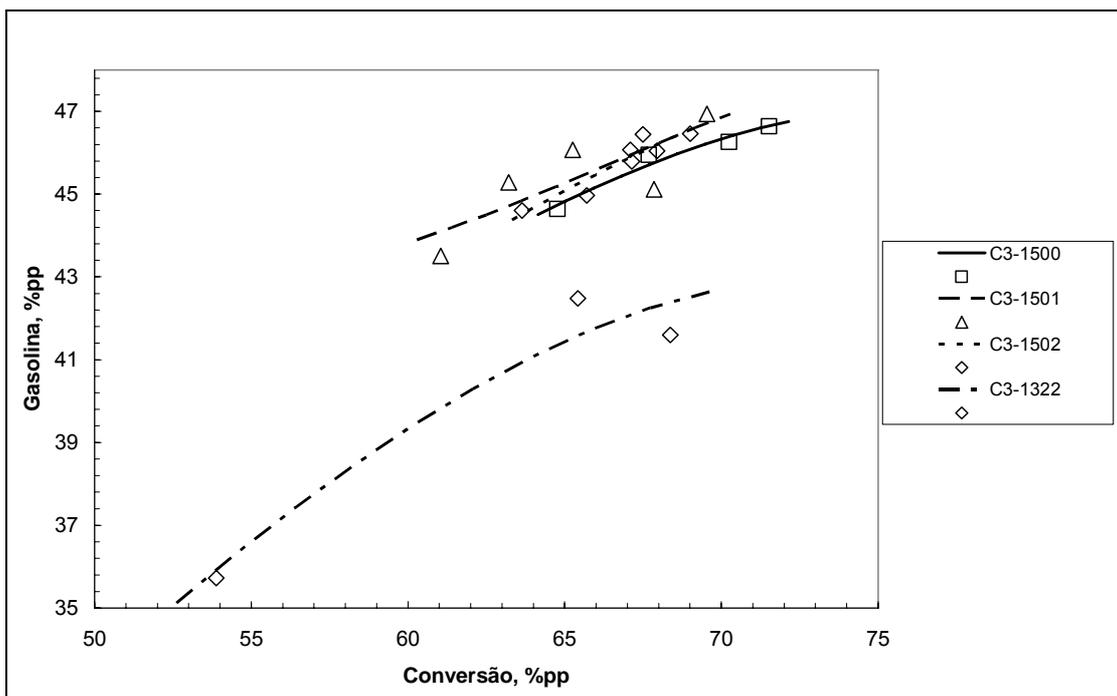


Figura 7.9 – Rendimento de gasolina versus conversão total

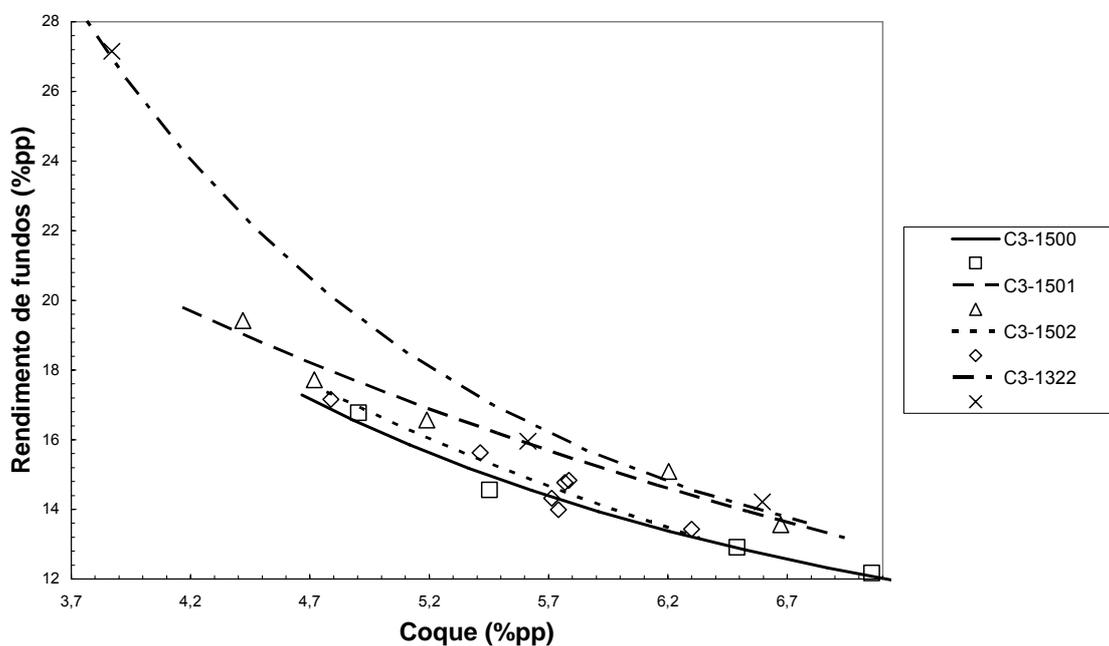


Figura 7.10 – Rendimento de fundos versus rendimento de coque

Por fim, mediu-se a acidez das amostras de catalisadores modificados com a emulsão de PMFS, que apresentaram uma atividade ligeiramente mais alta com gasóleo e maior rendimento de GLP+Gasolina. Os resultados apresentados na Tabela

7.7 mostram que a acidez medida por adsorção de n-propilamina foi ligeiramente maior nas amostras tratadas com PMFS que na amostra de referência. Contudo, nas medidas efetuadas pelo craqueamento de n-hexano, a acidez (atividade) tendeu a ser um pouco menor.

Tabela 7.7 – Acidez das amostras de catalisador

Acidez	C3-1322	C3-1500	C3-1501	C3-1502
NH3 (micromol/g) 1	342	362	394	-
NH3 (micromol/g) 2	346	365	386	-
Média	344	364	390	
N-hexano (micromol/g min) 1	49	33	38	23
N-hexano (micromol/g min) 2	55	43	46	45
Média	52	38	42	34

A acidez medida por adsorção de n-propilamina, que mede a acidez de Bronsted, concorda com o que foi observado no craqueamento de gasóleo. O craqueamento do n-hexano, que mede a acidez forte de Bronsted, tendeu a ser um pouco menor, concordando com o craqueamento de n-decano sobre os ingredientes.

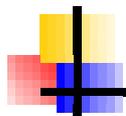
O siloxano interage com os componentes do catalisador de FCC, diminuindo um pouco a área específica (como no caso da USY) ou reduzindo a acidez de Lewis (como no caso da alumina). No catalisador, esta interação leva a uma pequena geração de acidez de Bronsted, que pode ter contribuído para o aumento da atividade destas amostras. Contudo, essa acidez não foi forte o bastante para contribuir para o craqueamento do n-hexano, que exige sítios mais fortes.

7.4 – Comentários finais

Os resultados apresentados mostram que os siloxanos interagem com os componentes do catalisador de FCC, principalmente com a zeólita. Para a alumina ocorre uma redução da acidez de Lewis, sem grande impacto na atividade de craqueamento do n-decano. Observa-se que a atividade e a área específica da zeólita são reduzidas pela interação e que não há redução de acidez de Bronsted, sendo assim não há evidências de interação com os sítios ácidos da zeólita. Contudo na presença de outros ingredientes, simulando uma formulação de catalisador de FCC, a zeólita parece que é preservada.

Contudo nas amostras de catalisador tratadas com siloxano, os testes de craqueamento com gásóleo mostraram uma conversão maior ou igual ao desempenho da amostra de referência e maior seletividade a frações leves (GLP+gasolina). Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da acidez de Bronsted, observado pela medida com n-propilamina e também pela maior acessibilidades das amostras tratadas após a desativação.

Fica claro, no entanto, que o uso de siloxanos para a formulação de catalisadores de FCC permite a melhoria dos índices de atrito, sem prejuízo das propriedades catalíticas.



Capítulo 8

Considerações Finais e Conclusões

8.1 – Conclusão

Foi estudado o problema de perdas por atrito nas unidades de craqueamento catalítico que operam com leito fluidizado. Existem várias condições de processo e de preparo do catalisador que buscam minimizar estas perdas. Contudo, a evolução das restrições ambientais aponta para a necessidade de reduzirem-se ainda mais estas perdas, sem prejudicar o desempenho catalítico dos catalisadores (Capítulo 2).

Esta tese estudou este problema, mostrando que, para avançar ainda mais no controle das emissões de particulados, a manipulação das variáveis do processo de preparo do catalisador (tais como temperatura, tempo e teor de ligante) não oferece muitas perspectivas, além do que já está disponível hoje com o atual estado da arte (Capítulo 4).

Propõe-se de maneira inovadora nesta tese a utilização de siloxanos para gerar uma matriz do catalisador de FCC híbrida que, devido à forma como interage com os demais ingredientes, pode melhorar o índice de atrito dos catalisadores, reduzindo as perdas na unidade.

Nos estudos com sílica pura e compósitos conclui-se que resistência ao impacto das partículas de compósito, medida pelo índice de atrito, pode ser melhorada pelo uso de aditivos de siloxanos (Capítulo 5). Ficou evidente que ocorre a interação entre os siloxanos e os ingredientes do catalisador de FCC e que a calcinação leva à formação de uma nova fase, pela reação do PMFS com a alumina comprovada através de RMN de ^{13}C , ^{29}Si e ^{27}Al .

O carbono presente nos grupos metila e fenila que aparecem inicialmente no RMN de ^{13}C desaparece gradativamente quando calcinamos a 300°C, 600°C e 800°C.

Ao mesmo tempo, o silício forma ligações com o alumínio, formando uma sílica-alumina sobre a superfície da alumina, sem contudo alterar significativamente o RMN de ^{27}Al .

Como os átomos de silício que aparecem no espectro são principalmente ligados a 2 e a 3 átomos de alumínio, conclui-se que parte da cadeia inicial do siloxano foi preservada, o que explica o efeito benéfico sobre o índice de atrito.

Mostrou-se que para formulações típicas dos catalisadores de FCC, o índice de atrito é menor com a adição de siloxanos. Além disso, a acessibilidade é melhor quando partículas de sílica coloidal são empregadas no preparo dos catalisadores (Capítulo 6). Concluiu-se a diminuição do índice de atrito é decorrente da redução da quebra das partículas associada aos mecanismos fragmentação e abrasão. A adição dos siloxanos não modifica significativamente a superfície das partículas. Em termos práticos, a adição de PMFS a catalisadores de tecnologia de alta acessibilidade foram os mais promissores.

Sabe-se que a parte mais externa das partículas de catalisador de FCC desempenha um papel importante na sua resistência mecânica devido a migração de sílica para a superfície das partículas. Medidas de XPS mostraram que o efeito de migração de sílica para a superfície das partículas também ocorre quando os siloxanos são utilizados, no entanto os resultados gerais nos levam a concluir que os benefícios observados pela aplicação dos siloxanos não estão ligados ao fenômeno de migração da sílica.

O efeito da adição dos siloxanos no desempenho catalítico de catalisadores de FCC e nos seus ingredientes mostrou resultados diferenciados. Foi observado que a adição de PMFS e PDMS a uma zeólita USY produz uma redução de atividade e também uma mudança de seletividade. Para a alumina pura, a interação com siloxano não gerou acidez de Bronsted mensurável. Contudo, para o catalisador de FCC preparado em escala piloto (onde há a mistura de todos os ingredientes), houve um discreto aumento de acidez e de atividade, com aumento na seletividade a GLP+gasolina (Capítulo 7).

Acredita-se que os diferentes modelos de dispersão da sílica podem explicar os distintos efeitos observados. No caso da alumina, formação de pequenos aglomerados ou ilhas, advindos da queima do siloxano, reduziriam a acidez de Lewis da alumina, sem contudo gerar acidez de Bronsted, gerando uma alumina ainda menos ativa para o craqueamento.

Nos compósitos preparados via secagem por atomização, a acidez medida por adsorção de n-propilamina foi ligeiramente maior, indicando uma geração de acidez de Bronsted pela interação entre a alumina e o siloxano, o que foi verificada ainda pelo

craqueamento do gasóleo. Neste caso, o modelo de dispersão da sílica proposto é diferente, sem aglomeração e com uma cobertura parcial da alumina para que ocorra a geração de acidez de Bronsted.

Nos experimentos onde as partículas de catalisadores de baixa resistência ao impacto foram pós-tratadas com quantidades variáveis de siloxano, algumas amostras apresentaram redução do índice de atrito e outra apresentou um ligeiro aumento, mostrando um efeito incerto de superfície. Novamente o modo como o siloxano pode se dispersar na superfície pode estar definindo o seu efeito. Um argumento adicional a favor do efeito “bulk” dos siloxanos é o fato de que houve uma redução proporcional da abrasão e da fragmentação após a adição do PMFS. A morfologia não foi afetada pela aplicação do siloxano.

O conjunto de resultados parece indicar que o poli(siloxano) permite melhorar o desempenho do catalisador de FCC por causa de um efeito global de formulação. A estrutura linear do siloxano é preservada durante a etapa de preparo mas há indicações de que mesmo aí já ocorre a interação do siloxano com a sílica e os demais ingredientes pois as viscosidades são menores e o tempo de gelificação é muito maior. Após um tratamento térmico, mesmo a temperaturas baixas (120°C/18h) os resultados indicam que as cadeias de poli(siloxano) formam conexões entre partículas de sílica e dos demais ingredientes, concordando com o modelo proposto no Capítulo 2 (Figura 2.17 b) para a incorporação do siloxano a matriz dos catalisadores de FCC, preservando a sua estrutura linear. Além disso os resultados de RMN confirmam que parte da estrutura linear do siloxano é preservada após tratamentos térmicos de até 800°C/5h.

A interligação da estrutura do siloxano com os ingredientes do catalisador e a preservação da sua estrutura linear permitem explicar o aumento da porosidade macro e a redução do índice de atrito, sem prejuízo da atividade catalítica.

8.2 – Trabalhos futuros

Para trabalhos futuros pode-se propor o preparo de amostra de alumina modificadas com teores muito distintos de siloxano para que seja possível observar desde o efeito da interação na superfície da alumina até o efeito de uma mistura de fases e medir a dispersão do silício, proveniente do siloxano, nas micropartículas de alumínio. Comparar estas aluminas modificadas com outras aluminas modificadas com sílicas de diferentes tamanhos de partícula como por exemplo o sisol e a sílica coloidal, observando principalmente alterações na acidez das sílica-alumina geradas

pela interação. Pode-se discriminar também a força dos sítios gerados nos diferentes procedimentos pela adsorção de n-propilamina.

Fazer a comparação entre a adição antes da secagem e o pós-tratamento para averiguar o efeito de superfície, somente com amostras de aluminas modificadas.

Realizar testes de impacto para verificar se a energia necessária para que as partículas quebrem antes e após a modificação com siloxano está realmente aumentando.

Referências Bibliográficas

-
- ¹ Nakamura, D. N. "Special Report: Refiners add 2.7 million b/d of crude refining capacity in 2005", **Oil and Gas Journal** v.103, n. 47, pp. 60-64, Dez. 2005.
- ² Cerqueira, H. S., Rawet, R., Costa, A. F., "FCC optimization review: Catalyst impact on the production chain". In: **Proceedings of the 17th World Petroleum Congress**, B2/F8 – Poster 11 -110, Rio de Janeiro, Set. 2002.
- ³ Gerritsen, L.A. e Ierubino, A., **A Review of the FCC Catalyst Market**, Comunicação Interna AKZO-NOBEL, 1988.
- ⁴ Biswas, J. e Maxwell, L.E., "Recent Process and Catalyst Related Developments in Fluid Catalytic Cracking", **Applied Catalysis** v. 63, pp. 197-258, 1990.
- ⁵ Maselli, J.M. e Peters, A.W., "Preparation and Properties of Fluid Cracking Catalyst for Residual Oil Conversion", **Catal. Rev. – Sci Eng.** v. 26, pp. 525-554, 1984.
- ⁶ Ushio, M. e Kamiya, K., "Application of HGMS Technology to the Petroleum Refining Industry", **ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints**, v. 42, n. 2, pp. 441-449, 1997.
- ⁷ O'Connor, P., Verlaan, J. P. J. e Yanik, S. J., "Challenges, Catalyst Technology and catalytic Solutions in Resid FCC", **Catalysis Today** v. 43, pp. 305-313, 1998.
- ⁸ Masuda, T. e Hashimoto, K., "Deactivation of Zeolite Catalyst by Coke". In: **Deactivation and Testing of Hydrocarbon-Processing Catalysts**, ACS, cap 4, 1996.
- ⁹ Harding, R.H., Peters, A.W. e Nee, J.R.D., "New Developments in FCC Catalyst Technology", **Applied Catalysis A: General** v. 221, pp. 389-396, 2001.
- ¹⁰ Cheng, W. C., Kim, G., Peters, A. W., Zhao, X. e Rajagopalan, K., "Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology", **Catal. Rev. Sci. Eng.** v. 40, n. 1&2, 39-79, 1998.
- ¹¹ Sechrist, P. A. e Hedrick, B. W., "Cyclone for separating fine solid particles from a gas stream", **USP 6673133**, jan., 2004.
- ¹² Chamberlain, O., Roncolato, R. e Gilbert, W., "FCC e Meio Ambiente: Perspectivas, Desafios e Soluções", In: **Proceedings of Simpósio de Craqueamento Catalítico**, pp. 19, 1999.
- ¹³ Chen, Y., "Recent Advances in FCC Technology", **Powder Technology** v.163, pp 2-8, 2006
- ¹⁴ Ferreira, S. S. F., Mansur, L. A. e Stelling, R. R. G., "Analysis of the FCCU emissions sources", In: **Proceedings of the 17th World Petroleum Congress**, v. 3, pp. 93-96, Rio de Janeiro, Set. 2002.

-
- ¹⁵ Duo, W., Boerefijn, R. e Ghadiri, M., "Impact of Attrition of Fluid Cracking Catalyst, , In: **Proceedings of the 5th Intern. Conf. On Multiphase Flow in Industrial Plants**, Amalfi (It), Set. 1996.
- ¹⁶ Bemrose, C. R. e Bridgwater, J., "A Review of Attrition and Attrition Test Methods", **Powder Technology** v. 49, n. 2, pp. 97-126, 1987.
- ¹⁷ Zens, F. A. e Kelleher, K. G., "Studies of Attrition Rates in Fluid-Particle Systems via Free Fall Grid Jets and Cyclone Impact", **Journal of Powder & Bulk Solids Technology** v. 4, pp. 13-22, 1980.
- ¹⁸ Fletcher, R., "Operación de una FCC: como superar las limitaciones sobre la circulación del catalizador", **FCC en Revista** n. 24, pp. 3-11, 2000.
- ¹⁹ Lappas, A. A., Iatridis, D. K., Vasalos, I. A., "Production of reformulated gasoline in FCC unit. Effect of feedstock type on gasoline composition", **Catalysis Today** v. 50, pp. 73-85, 1999.
- ²⁰ Otterstedt, J. E., Gevert, B., Sterte, J., "Catalytic Cracking of Heavy Oils", **ACS Symp. Ser.** v. 375, pp 266-278, 1988.
- ²¹ Pouwels, A. C., Olthof, F., Wijngaards, H., **A review of FCC catalyst testing**, Akzo Nobel, comunicação interna
- ²² Castillero, J.A.M., Herrmann Jr., C.C., Schlosser, C.R. and Faria, J.L.M., "Tecnologia de Craqueamento Catalítico na Petrobrás: Análise da sua Evolução e da Validade Econômico-Estratégica do seu Domínio", In: **Proceedings of CONEXPO ARPEL**, 1994.
- ²³ Xu, M., Liu, X., Madon, R. J., "Pathway for Y Zeolite Destruction: the Role of sodium and Vanadium", **Journal of Catalysis** v. 207, n. 2, pp. 237-246, 2002.
- ²⁴ Woolery, G.L., Farnos, M.D., Quinones, A.R., "Structure/Activity Correlations on Nickel Contaminated Fluid Cracking Catalyst", Symposium on Advances in FCC Conversion Catalysis, In: **Proceedings of 211th ACS National Meeting**, pp. 403, New Orleans, LA, Março, 1996.
- ²⁵ Evolução da Tecnologia de FCC na Petrobras, A.R. Pinho, E.Morgado Jr., E.F. Sandes, J.G.F. Ramos, O. Chamberlain, In: **Proceedings of IV Encontro sul Americano de Craqueamento Catalítico**, pp. 53-64, Manaus, 2000.
- ²⁶ Woltermann, G. M., Magee, J. S., Griffith, S. D., "Commercial Preparation and Characterization of FCC Catalyst", In: Magee, J. S., Mitchell Jr., M.M. (eds), **Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology**, Studies in Surface Science and Catalysis v. 76, pp. 105-XX, 1993.
- ²⁷ Roncolato, R. E., Lam, Y. L., Effect of Vanadium on the Deactivation of FCC Catalyst, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 2, pp. 108-112, 1998.
- ²⁸ Andreu, P., Franco, C., Machado, F., Martinez, N., **Desarrollo de catalizadores para el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado**, Ediciones Tecnicas de Intevop, Caracas, 1992.

-
- ²⁹ Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, G. C. A., "Chemistry of catalytic processes", In: McGraw-Hill (ed), **Chemical engineering series**, pp.2, 1979.
- ³⁰ Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, G. C. A., op. cit, pp. 91
- ³¹ Yang, Y. L., Jin, Y., Yu, Z. Q., Wang, Z. W., "Investigation on slip velocity distributions in the riser of dilute circulating fluidized bed", **Powder Technology** v. 73, n. 1, pp. 67-73, 1992.
- ³² Liu, H., Wei, F., Yang, Y., Jin, Y., "Mixing Behavior of wide-size-distribution particles in a FCC riser", **Powder Technology** v. 132, n. 1, pp. 25-29, 2003.
- ³³ Martignoni, W., de Lasa, H. I., "Heterogeneous reaction model for FCC riser units", **Chemical Engineering Science** v. 56, n. 2, pp. 605-612, 2001.
- ³⁴ Han, I., Chung, C., Riggs, J. B., "Modeling of a fluidized catalytic cracking process", **Computers and Chemical Engineering** v. 24, n. 2-7, pp. 1681-1687, 2000.
- ³⁵ Han, I., Chung, C., "Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I : Process modeling", **Chemical Engineering Science** v. 56, n. 5, pp. 1951-1971, 2001.
- ³⁶ Langehem, F. v., Nevicato, D., Pitault, J., Forissier, M., Turlier, P., Derouin, C., Bernard, J. R., "Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser", **Applied Catalysis A: General** v. 138, n. 2, pp. 381-405, 1996.
- ³⁷ Scherzer, J., "Correlation Between Catalyst Formulation and Catalytic Properties", In: Magee, J. S., Mitchell Jr., M. M. (eds), **Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology**, Studies in Surface Science and Catalysis, v.76, pp. 145-180, 1993.
- ³⁸ Corma, A., "Zeolites in Oil refining and Petrochemistry", In: Derouane, E. G. et al. (eds), **Zeolites Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity**, pp. 373-435, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1992.
- ³⁹ Planck, C. J., Rosinski, E., "Catalytic conversion of hydrocarbons with a crystalline alumino-silicate in a silica alumina matrix", **USP 3271418**, Set., 1966.
- ⁴⁰ Green, G. J., Shihabi, D. S., Yan, T.Y., "Catalytic cracking of hydrocarbons", **USP 4973399**, nov, 1990
- ⁴¹ Corma, A., Bermúdez, O., Martínez, C., Ortega, F. J., "Dilution effect of the Feed on Yield of Olefins During Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil", **Applied Catalysis A: General** v. 230, n. 1-2, pp. 111-125, 2002.
- ⁴² de la Puente, G., Souza-Aguiar, E. F., Costa, A. F., Sedran, U., "The influence on selectivity of the aluminum content in the matrix of FCC catalyst", **Applied Catalysis A: General** v. 242, n. 2, pp. 381-391, 2003.
- ⁴³ Fritz, P. O., Lunsford, J. H., "The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolite", **Journal of Catalysis** v. 118, pp. 85-98, 1989.
- ⁴⁴ Pine, L. A., Maher, P. J., Wachter, W. A., "Prediction of cracking catalyst behaviour by a zeolite unit cell size model", **Journal of Catalysis** v. 85, pp. 466-476, 1984.

-
- ⁴⁵ de la Puente, G., Souza-Aguiar, E. F., Zotin, F. M. Z., Camorim, V. L. D., Sedran, U., "Influence of different rare earth ions of hydrogen transfer over Y zeolite", **Applied Catalysis A:General** v. 197, pp. 41-46, 2000.
- ⁴⁶ Vadrine, J. C., "General overview of the characterization of zeolites", In: Derouane, E. G., Lemos, F., Naccache, C., Ribeiro, F. R., **Zeolite microporous solids: synthesis, structure and reactivity**, pp. 107-131, 1991
- ⁴⁷ Corma, A., "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis", **Chem. Rev.** v. 97, n. 6, pp. 2373-2419, 1997
- ⁴⁸ Souza-Aguiar, E.F., Valle, M. L. M., "A importância do conceito de acessibilidade nas reações de craqueamento catalítico", In: **Proceedings of CONEXPO ARPEL**, 1996
- ⁴⁹ Reppenhagen, J., Wherter, J., "Catalyst attrition in cyclones", **Powder Technology** v. 113, pp. 55-69, 2000.
- ⁵⁰ O'Connor, P., Verlaan, J. P. J., Yanik, S. J., "Challenges, catalyst technology and catalytic solutions in resid FCC", **Catalysis Today** v. 43, pp. 305-313, 1998.
- ⁵¹ Rabo, J. A., Schoonover, M.W., "Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow up in industrial catalysis", **Applied Catalysis A: General** v. 222, pp. 261-275, 2001.
- ⁵² Martinez, G., Pérez Pariente, J. et al., **Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones**, Publicaciones Universidad de Alicante, Alicante, 2003.
- ⁵³ Barrer, R. M., **Hydrothermal chemistry of zeolites**, Academic Press, London, 1982
- ⁵⁴ Occelli, M. L., Robson, H. E., **Zeolite Synthesis**, ACS, Washington, 1989
- ⁵⁵ Breck, D. W., **Zeolite chemistry and reactions**, Plenum, New York, 1975.
- ⁵⁶ Meier, W. M., Olson, D. H., **Atlas of Zeolite Structure Types**, Butterworth-Heinemann eds., 3rd Ed., Stoneham, 1992.
- ⁵⁷ Garralón, G., Fornés, V., Corma, A., "Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation", **Zeolites** v. 8, n. 4, pp. 268-272, 1988.
- ⁵⁸ Courty, P., Marcilly, C., "Preparation of Catalyst III", Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 485 T. Ono, Y. Ohguchi e O. Togari, p.631
- ⁵⁹ Magee, J. S., Blazek, J. J., "Preparation and performance of Zeolite Cracking Catalyst", In: Rabo, J. A. (Ed), **Zeolite Chemistry and Catalyst**, cap. 11, ACS Monograph, 1976.
- ⁶⁰ Hoffman, G. H., Nozemack, R. J., Elliott Jr., C. H., Fluid cracking catalyst based on silica sol matrix, **USP 3972835**, ago., 1976.
- ⁶¹ Seese, M. A., Albers, E. W., Magee Jr., J. S., Silica-alumina hydrogel catalyst, **USP 4226743**, out., 1990.

-
- ⁶² Alafandi, H., Stamires, D., Ammoniated silica-alumina gel and catalyst containing the same and processes for producing same, **USP 4238360**, dez., 1980.
- ⁶³ Chiang, R. L., Scherzer, J., Production of fluid catalytic cracking catalysts, **USP 4443553**, abr., 1984.
- ⁶⁴ Sullivan, C. E., **Binder kinetics and FCC catalyst microstructure**, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, USA, 1995.
- ⁶⁵ Santos, P. S., **Ciência e Tecnologia de Argilas vol 1**, 2^a ed., São Paulo, Ed. Edgard Blucher LTDA, 1989
- ⁶⁶ Hettinger Jr., W. P., Braithwaite, D. G., McGrew, E. H., D' Amico, J. S., Catalysts and process for the preparation thereof, **USP 3034994**, mai., 1962.
- ⁶⁷ Hettinger Jr., W. P., Braithwaite, D. G., McGrew, E. H., D' Amico, J. S., Silica-alumina hydrogel-kaolinite catalysts and processes for preparation thereof, **USP 3034995**, mai., 1962.
- ⁶⁸ Hettinger Jr., W. P., "Catalyst challenges in fluid catalytic cracking: a 49 year personal account of past and more recent contributions and some possible new and future directions for even further improvement", **Catalyst Today** v. 53, pp. 367-384, 1999.
- ⁶⁹ Hettinger Jr., W. P., **Pet. Refiner** v. 38, pp. 169, 1959.
- ⁷⁰ Demmel, J. E., Method for producing attrition-resistant catalyst binders, **USP 5190902**, mar., 1993.
- ⁷¹ Demmel, J. E., Production of attrition-resistant catalyst binders through use of delaminated clay, **USP 5288739**, fev., 1994.
- ⁷² Demmel, J. E., Vierheilig, A. A., Alkaline phosphate-activated clay/zeolite catalysts, **USP 5958818**, set., 1999.
- ⁷³ Demmel, J. E., Vierheilig, A. A., Alkaline phosphate-activated clay/zeolite catalysts, **USP 6103949**, ago., 2000.
- ⁷⁴ Brown, S. M., Durante, V. A., Reagan, J. W., Speronello, B. K., Fluid catalytic cracking catalyst comprising microspheres containing more than about 40 percent by weight Y-faujasite and methods for making, **USP 4493902**, jan., 1995.
- ⁷⁵ Iler, R., **The Chemistry of Silica**, p. 332, John Wiley and Sons Ed., 1979.
- ⁷⁶ Pedroso, M. A. S., Dias, M. L., Azuma, C., Mothé, C. G., "Hydrocarbon Dispersion of Nanospherical silica by a sol-gel Process. 1. Tetraethoxysilane homopolymerization", **Colloid Polymer Science** v.278, pp. 1180-1186, 2000.
- ⁷⁷ Deng, Q., Hahn, J. R., Shephard, K. L., Method for preparing hydrophilic silica gels with high pore volume, **USP 6239243**, mai., 2001.
- ⁷⁸ Brigwater, J., Particle Technology, **Chemical Engineering Science** v.50, n. 24, pp. 4081-4089, 1995.

-
- ⁷⁹ Liu, L. X., Golchert, D., Page, N. W., Page, D., Litster, J. D., “Strength and attrition resistance of agglomerates and particulate coatings”, **Powder Technology** v. 130, n.1-3, pp. 415-420, 2003.
- ⁸⁰ Pham, H. N., Viergutz, A., Gormley, R. J., Datye, A. K., “Improving the attrition resistance of slurry phase heterogeneous catalysts”, **Powder Technology** v. 110, n. 3, pp. 196-203, 2000.
- ⁸¹ Knight, P. C., “Structuring agglomerated products for improved performance”, **Powder Technology** v. 119, n. 1, pp. 14-25, 2001.
- ⁸² Jesionowski, T., Zurawska, J., Krysztafkiwicz, A., Pokora, M., Waszak, D., Tylus, W., “Physicochemical and morphological properties of hydrated silicas precipitated following alkoxy silane surface modification”, **Applied Surface Science** v. 205, n. 1-4, pp. 212-224, 2003.
- ⁸³ Vogel, L., Peukert, W., “Breakage behaviour of different materials—construction of a mastercurve for the breakage probability”, **Powder Technology** v. 129, n. 1-3, pp. 101-110, 2003.
- ⁸⁴ Mishra, B. K., Thornton, C., “Impact breakage of particle agglomerates”, **Int. J. Mineral Processing** v. 61, n. 4, pp. 225–239, 2001.
- ⁸⁵ Tavares, L. M., King, R. P., “Modeling of particle fracture by repeated impacts using continuum damage mechanics”, **Powder Technology**, v. 123, n. 2-3, 138-146, 2002.
- ⁸⁶ Sahoo, R., “Review: An investigation of single particle breakage tests for coal handling system of the gladstone port”, **Powder Technology** v. 161, n. 2, 158-167, 2006.
- ⁸⁷ Determination of attrition and abrasion of powdered catalyst by air jets, **Standard test method ASTM D-57 00**, 2000.
- ⁸⁸ Wei, J., Lee, W., Krambeck, F. J., “Catalyst attrition and deactivation in fluid catalytic cracking system”, **Chemical Engineering Science**, v. 32, pp. 1211-1218, 1977.
- ⁸⁹ Bergna, H. E., “Attrition-resistant porous particles produced by spray drying”, ACS, Division of Petroleum Chemistry, Preprints v. 33, n. 4, pp. 676-682, 1988.
- ⁹⁰ Bergna, H. E., Attrition resistant catalysts, catalyst precursors and catalyst supports and process for preparing same, **USP 4677084**, jun., 1987.
- ⁹¹ Bergna, H. E., Method of making maleic anhydride, **USP 4769477**, set., 1988.
- ⁹² Sullivan, C. E., **Binder kinetics and FCC catalyst microstructure**, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison, USA, 1995.
- ⁹³ Cardoso, M.J.B., Cerqueira, H.S. e Roncolato, R.E., “Nitrogênio em coque de catalisador de FCC estudado através de espectroscopia XPS”, In: **Proceedings of 12^o Congresso Brasileiro de Catálise**, pp. 1078-1083, Angra dos Reis, set. 2003.
- ⁹⁴ Rajagopalan, K., Peters, A.W., Edwards, G.C., “Influence of zeolite particle size on selectivity during fluid catalytic cracking”, **Applied Catalysis** v. 23, n. 1, pp. 69-80, 1986.

-
- ⁹⁵ Rajagopalan, K., Habib Jr., E. T., "Understand FCC matrix technology", **Hydrocarbon Processing**, v. 71, n. 9, pp. 43-46, 1992.
- ⁹⁶ Iler, R., **The Chemistry of Silica**, p. 6, John Wiley and Sons Ed., 1979.
- ⁹⁷ **Teste de atrito padrão para catalisadores de FCC**, AKZO-NOBEL, documento interno.
- ⁹⁸ Scherzer, J., "Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites", **Applied Catalysis**, v. 75, n. 1, pp. 1-32, 1991.
- ⁹⁹ Lim, J., Brady, M., Stamires, D., Attrition resistant zeolite containing catalyst, , **USP 4333857**, jun., 1982.
- ¹⁰⁰ Lim, J., Stamires, D., Attrition resistant zeolitic catalyst, , **USP 4086187**, abr., 1978
- ¹⁰¹ Wachter, W.A., Highly attrition resistant mesoporous catalytic cracking catalysts, **USP 5221648**, jun., 1993.
- ¹⁰² Secor, R. B., Van Nordstrand, R. A., Pegg, D. R., Fluid cracking catalysts, **USP 4010116**, mar, 1977.
- ¹⁰³ Elliott Jr., C. H., Process for preparing a petroleum cracking catalyst, **USP 3867308**, fev., 1975.
- ¹⁰⁴ Brown, S. M., Woltermann, G. M., Zeolitized composite bodies and manufacture thereof, **USP 4235753**, nov., 1980.
- ¹⁰⁵ Morgado Jr., E., Berends, E. M., Cardoso, M. J. B., **XPS surface analysis and accessibility measurements in silica-alumina-kaolin composites**, Petrobras/Cenpes/DICAT 48, 1998.
- ¹⁰⁶ Morgado Jr., E., Cardoso, M. J. B., Fong, C. L., Best, E., Louwen, J., **Scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy analyses of FCC catalysts modified by PRA**, Petrobras/Cenpes/DICAT 34, 1998.
- ¹⁰⁷ Morgado Jr., E., Rosas, D., Rocha, S., **Monitoring accessibility index (AAI) of FCC catalysts in the plant (FCCSA)**, Petrobras/Cenpes/DICAT 77, 1998.
- ¹⁰⁸ Iler, R., **The Chemistry of Silica**, John Wiley and Sons Ed., 1979.
- ¹⁰⁹ Hou, S-S., Kuo, P-L, Morphological, Thermal and Solid State NMR study on a Novel PMMA/Cosslinked silicone semi-IPN, , **Polymer**, v. 42, pp. 9505-9511, 2001.
- ¹¹⁰ Addad, J. P. C., Morel, N., NMR Investigation into Polydimethylsiloxane Adsorption on Silica Aggregate, **J. Phys. III France**, v. 6, pp. 267-277, 1996.
- ¹¹¹ Shaikh, R. A., Hegde, S. G., Behlekar, A. A., Rao, B. S., Enhancement of Acidity and Paraselectivity by the Silylation in Pentasil Zeolites, **Catalysis Today**, v. 49, pp. 201-209, 1999.

-
- ¹¹² Yano, S., Iwata, K., Kurita, K., Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process, **Materials Science and Engineering C**, v. 6, n. 2-3, pp. 75-90, 1998.
- ¹¹³ Lightbody, A. W., Jones, J. E., Orpin, M. R., Phenolic Resins, **USP 5864000**, jan., 1999
- ¹¹⁴ Curry, H. L., Process for preparing thermoplastic composites, **USP 4937031**, jun., 1990.
- ¹¹⁵ Soane, D. S., Impact Resistant Macromolecular Networks, **USP 5278243**, jan., 1994.
- ¹¹⁶ Jonker, R. J., O'Connor, P., Wijngaards, H. N. J., Method and apparatus for measuring the accessibility of porous materials with regard to large compounds, **USP 6828153**, dez., 2004.
- ¹¹⁷ Humphries, A., Fletcher, R. and Pearce, J., "A unique development in FCC catalyst technology maximizes refiner profitability". In: **Proceedings of NPRA Annual Meeting**, paper AM-99-63, San Antonio, mar., 1999.
- ¹¹⁸ Brinker, C. J., Scherer, G. W., **Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**, Academic Press, Inc., 1990
- ¹¹⁹ Kayser, J. C., Versatile fluidized bed reactor, **USP 6069012**, mai., 2000.
- ¹²⁰ Pimenta, R. D. M., Wanderley, B. L., **Acompanhamento das unidades ACE através da utilização de cartas de controle**, Petrobras/Cenpes/TFCC .
- ¹²¹ Corma, A., Melo, F. V., Prieto, J., Computerized unit for the study and evaluation of FCC catalyst, **WO9012317**, out., 1990.
- ¹²² Corma, A., Diaz, U., Domine, M.E., Fornés, V., **New Aluminosilicate and Titanosilicate Delaminated Materials Active for Acid Catalysis, and Oxidation Reactions Using H₂O₂**, J. Am. Chem. Soc., v. 122, pp. 2804-2809, 2000.
- ¹²³ Almeida, M. B. B., Pimenta, R., Souza, R. F. S., Bugueta, P. C. P., **Optimization of the Catalyst Formulation based on IAM Technology**, Petrobras/Cenpes/DICAT DD 03/94, 1994.
- ¹²⁴ Morgado Jr., E., Pimenta, R., **FCC Catalyst with Enhanced Porosity by using of Carbon Black - Part II Catalytic Evaluation**, Petrobras/Cenpes/DICAT DD 50/97, 1997.
- ¹²⁵ Castro, F. R., **Semi-continuous Strike. Reduced acid in the Spray Drying Step (Part II)**, Petrobras/Cenpes/DICAT DD 36/96, 1996.
- ¹²⁶ O'Connor, P., Berends, E., Process for the production of catalysts with improved accessibility, **USP6930067**, ago., 2005.
- ¹²⁷ Wieringa, P., **Catalyst Compounding Technology**, AKZO-NOBEL 95 FPD 6C, 1995.

-
- ¹²⁸ Costa, A. F., **Influência do Envelhecimento do Sisol nas Propriedades Físicas do Catalisador de FCC**, Petrobras/Cenpes/DICAT DD 77/97, 1997.
- ¹²⁹ Almeida, M. B. B., Castro, F. R., Braz, I., Cardozo, F., **Effect of Strike Residence Time on Physical Properties**
- ¹³⁰ Wieringa, P., **Influencing the Silica-Skin Formation of FCC by Partial Gelling of the Catalyst Batch before Spraydrying**, AKZO-NOBEL 95-FPD-70M, 1995.
- ¹³¹ Costa, A.F., Ferreira, J. M., Fernandes, M., Saavedra, A., **Condições de Preparo de Strike e formação das partículas de FCC**, Petrobras/Cenpes/DICAT DD-69/98, 1998.
- ¹³² **Statistica 7.1**, Stat Soft, Inc., 1984-2005
- ¹³³ Jana, R. N., Mukunda, P. G., Nando, G. B., "Thermogravimetric analysis of compatibilized blends of low density polyethylene and poly(dimethylsiloxane) rubber", **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 1, pp. 75-82, 2003.
- ¹³⁴ Zulfiqar, S., Ahamad, S., "Thermal degradation of blends of PVAC with polysiloxane – I", **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 2, pp. 243-247, 1999.
- ¹³⁵ Zulfiqar, S., Ahamad, S., "Thermal degradation of blends of PVAC with polysiloxane – II", **Polymer Degradation and Stability**, v. 71, n. 2, pp. 299-304, 2001.
- ¹³⁶ Jeosionowski, T., Krysztafkiewicz, A., "Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas", **Applied Surface Science**, v. 172, n. 1-2, pp. 18-32, 2001.
- ¹³⁷ Iler, R., **The Chemistry of Silica**, p. 332, John Wiley and Sons Ed., 1979.
- ¹³⁸ Bergstrom, D. F., Boswell, L. M., Fisher, M. D., Hahn, J. R., Okel, T. A., Reese, C. C., Chemically modified silica fillers, process for producing, and silicone compositions containing same, **USP 6384125**, mai., 2002.
- ¹³⁹ Sasaki, S., Method for preventing agglomeration of colloidal silica and silicon wafer polishing composition using the same, **USP 5226930**, jul., 1993.
- ¹⁴⁰ Betz, R. W., Desorcie, J. L., Nucleophilic bodies bonded to siloxane and use thereof for separations from sample matrices, **USP 5653875**, ago., 1997.
- ¹⁴¹ Miyazawa, K., Yanaki, T., Matsuzaki, F., Copolymer containing reactive silyl groups, composition containing the same and method of treatment with the same, **USP 6326011**, dez., 2001.
- ¹⁴² Griffin, H. E., Kennan, L. D., Skinner, M. W., Zimmerman, K. E., Amine-, polyol-, amide-functional siloxane copolymers and methods for their preparation, **USP 6255429**, jul., 2001.
- ¹⁴³ Almeida, M. B. B., Souza-Aguiar, E. F., "Interação entre a zeólita e a sílica em catalisadores de craqueamento", In: **Proceedings of 7º Seminário Brasileiro de Catalise**, v.1, pp. 001, local, mês, 1993.
- ¹⁴⁴ Iler, R., **The Chemistry of Silica**, p. 346, John Wiley and Sons Ed., 1979.

-
- ¹⁴⁵ Asomoza, M., Domingues, M. P., Solís, S., Iara, V. H., Bosch, P., López, T., "Hydrolysis catalyst effect on sol-gel silica structure", **Materials Letters**, v. 36, n. 5-6, pp. 249-253, 1998.
- ¹⁴⁶ Fadeev, A. Y., Kazakevich, Y. V., "Covalently Attached Monolayers of Oligo(dimethylsiloxane)s on Silica: A Siloxane Chemistry Approach for Surface Modification", **Langmuir**, v. 18, n. 7, pp. 2665-2672, 2002.
- ¹⁴⁷ Tiwari, A., Nema, A. K., Das, C. K., Nema, S. K., "Thermal Analysis of Polysiloxanes, Aromatic Polyimide and their Blends", **Thermochimica Acta**, v. 417, n. 1, pp. 133-143, 2004.
- ¹⁴⁸ Clarson, S. J., Semlyen, J. A., "Studies of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes):21. High Temperature Thermal Behaviour", **Polymer**, v. 27, n. 1, pp. 91-95, 1986.
- ¹⁴⁹¹⁴⁹ Vansant, E. F., Voort, P.v.d., Vrancken, K. C., **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface**, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 93, Elsevier, 1995
- ¹⁵⁰ Satoshi, S., Sodesawa, T., Nozaki, F., Shoji, H., "Solid-state NMR of silica-alumina prepared by chemical vapor deposition", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 66, n. 3, pp. 343-355, 1991.
- ¹⁵¹ Castro, F. R., **Semi-continuous Strike. Reduced acid in the Spray Drying Step (Part II)**, Petrobras/Cenpes/DICAT DD 36/96, 1996.
- ¹⁵² O'Connor, P., Berends, E., Process for the production of catalysts with improved accessibility, **USP6930067**, ago., 2005.
- ¹⁵³ Morgado Jr., E., **Peptização Ácida de Boehmitas em Suspensão Aquosa**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.
- ¹⁵⁴ Chen, N. Y., Selective production of para-xylene, **USP 4002697**, jan., 1977.
- ¹⁵⁵ Costa, A.F., Pinto, J.C., Salim, V.M.M. e Karam, J.E.C, "Preparation and Evaluation of FCC Catalyst Modified with Pure Siloxanes and Siloxanes in Solution or Emulsion". In: **Proceedings of 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering**, Angra dos Reis, 2005.

Anexo I

**MEV das Amostras de Catalisadores Modificados
com PDMS e PMFS antes e após a Desativação**

FOTO 1

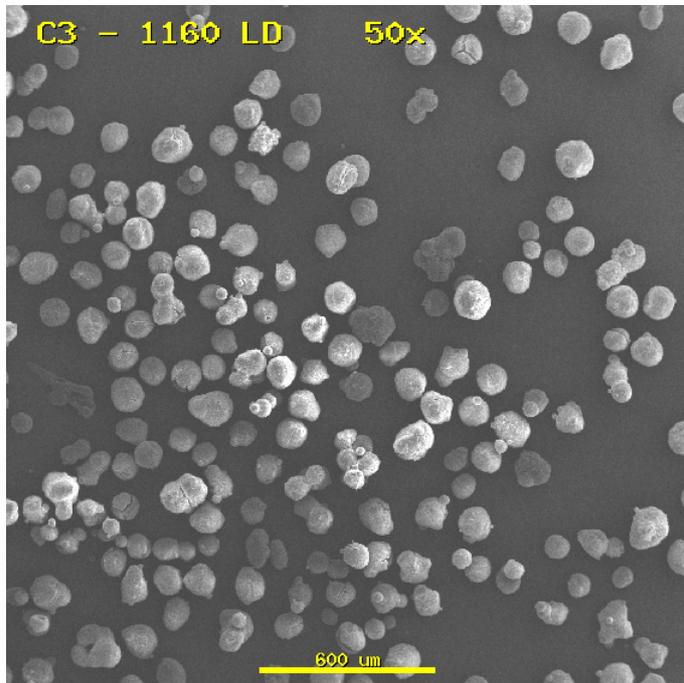


FOTO 2

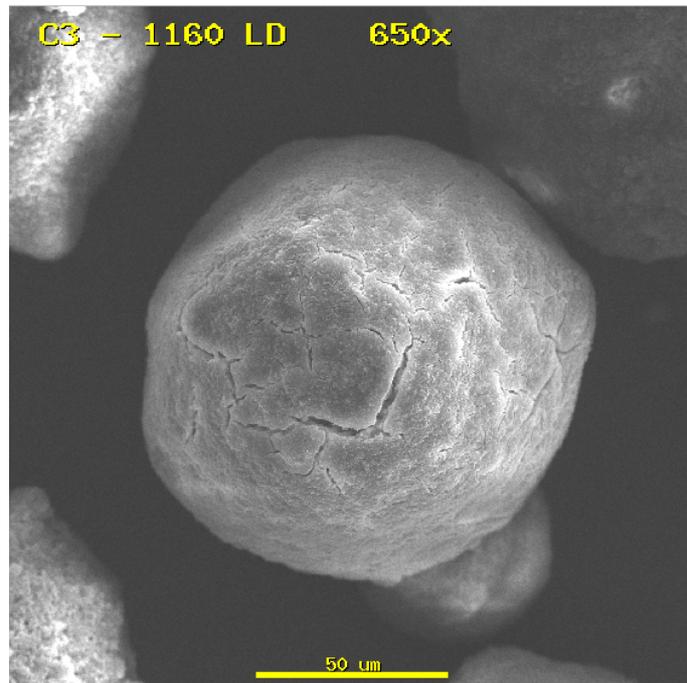


FOTO 3

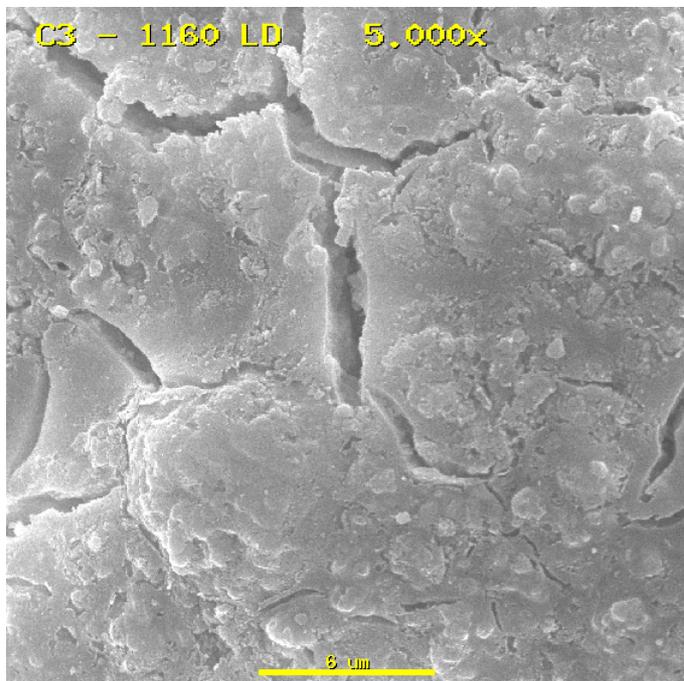


FOTO 4

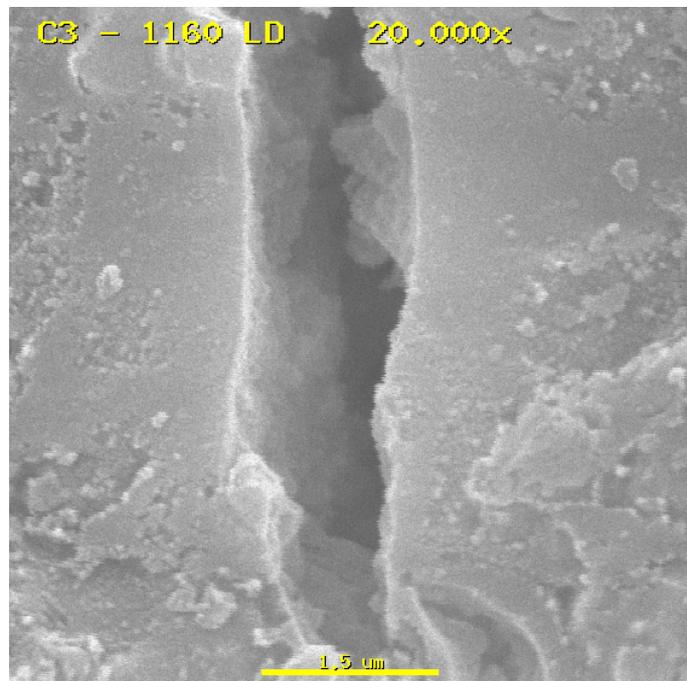


FOTO 5

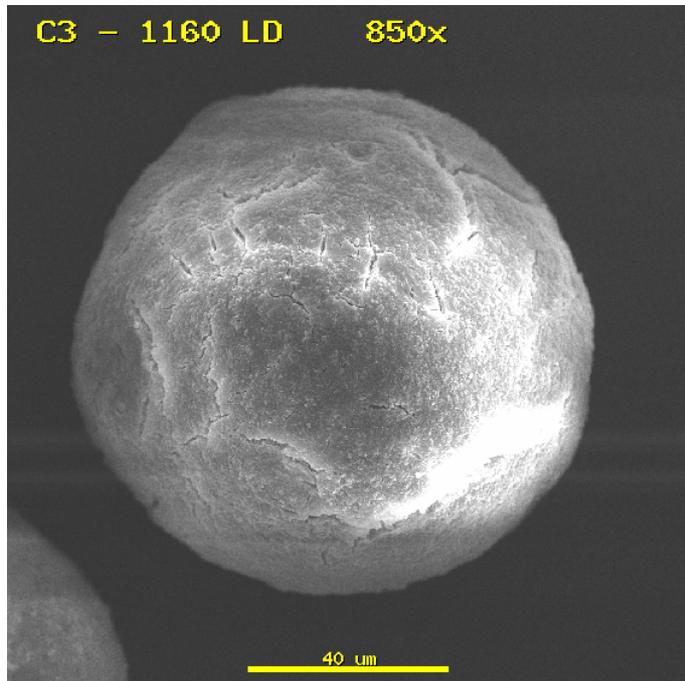


FOTO 6

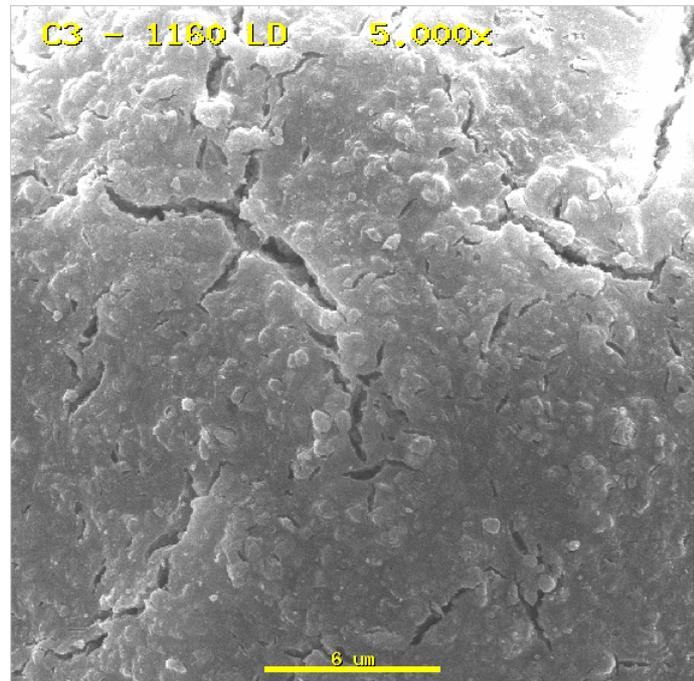


FOTO 7

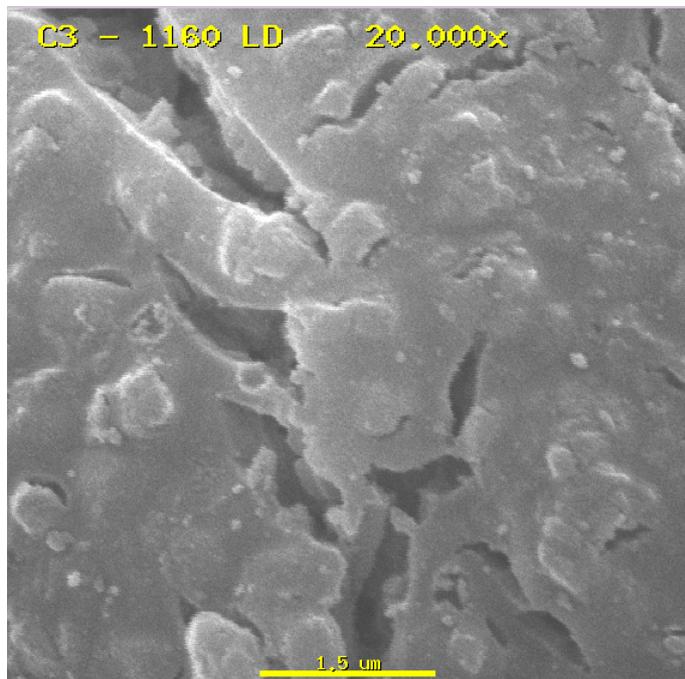


FOTO 1

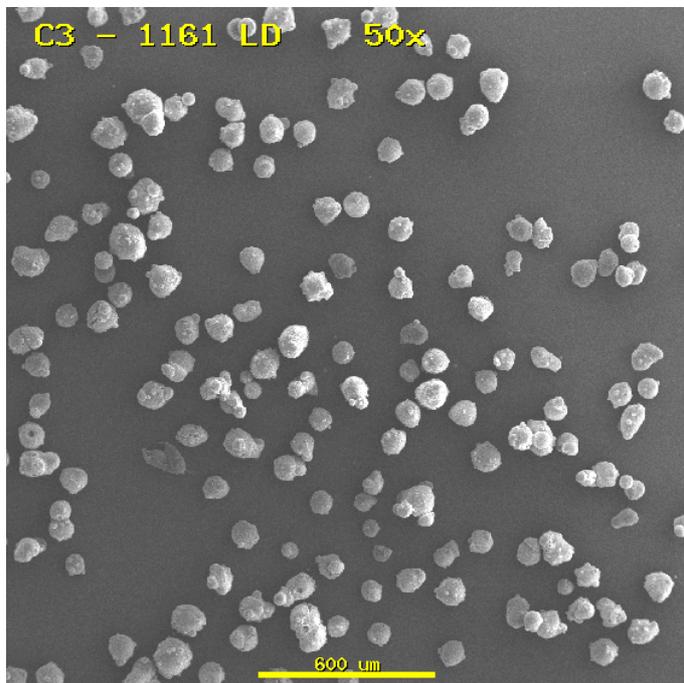


FOTO 2

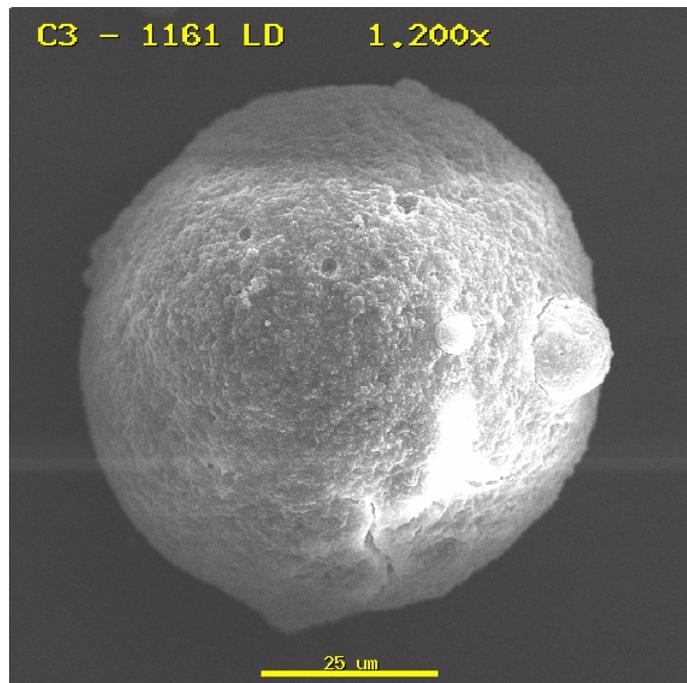


FOTO 3

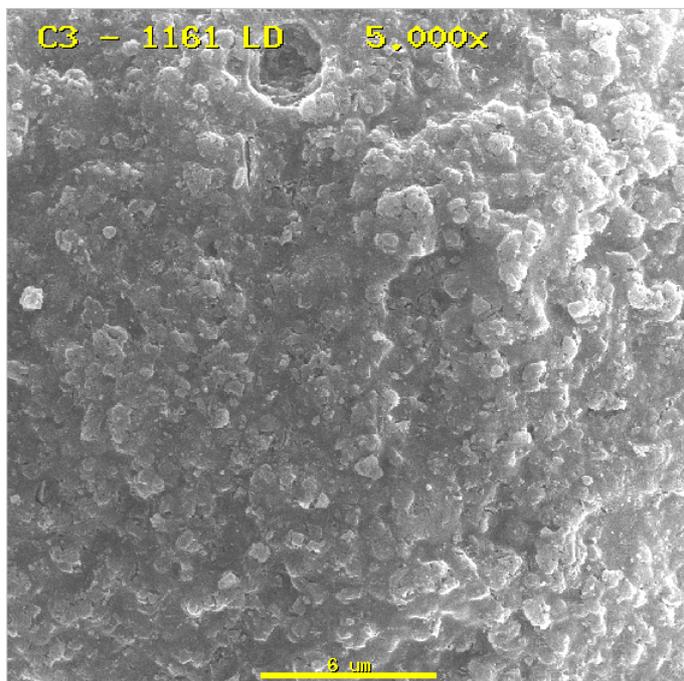


FOTO 4

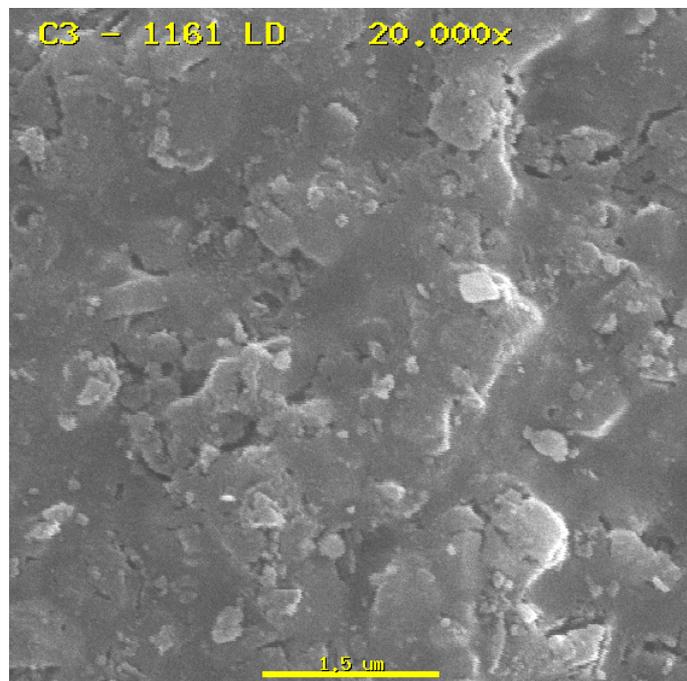


FOTO 5

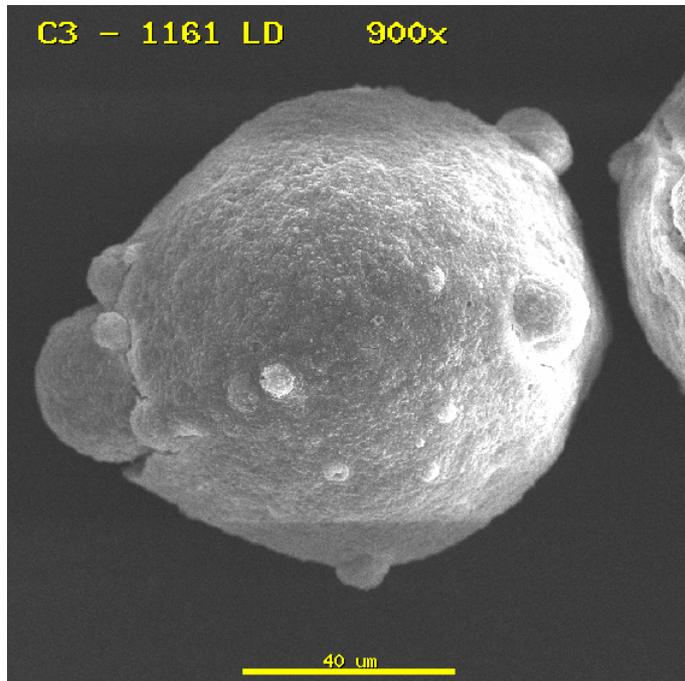


FOTO 6

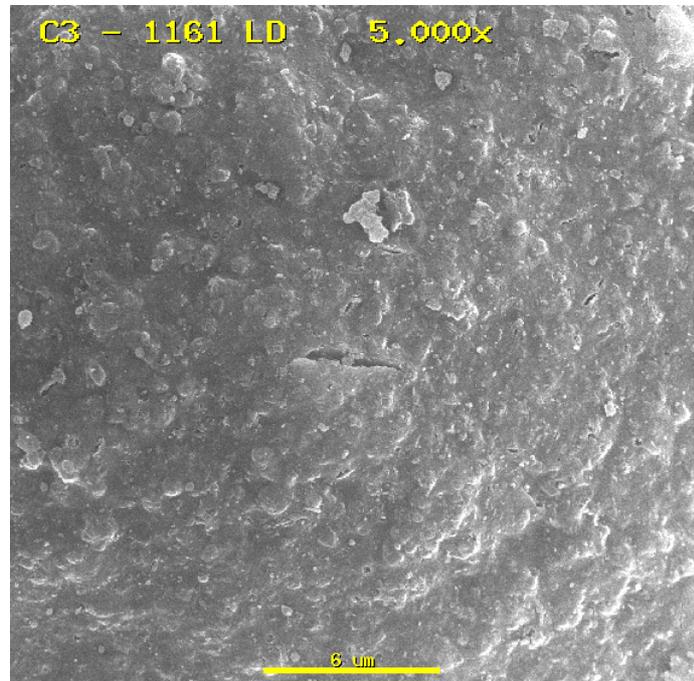


FOTO 7

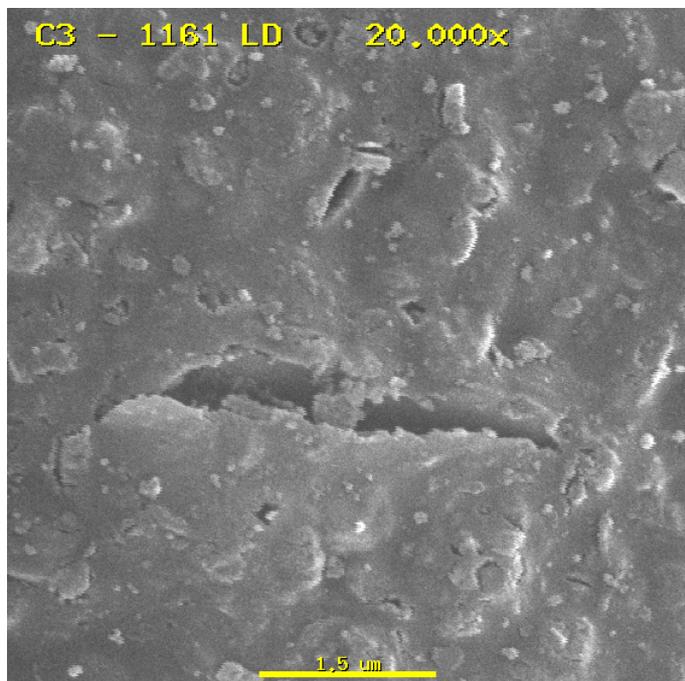


FOTO 1

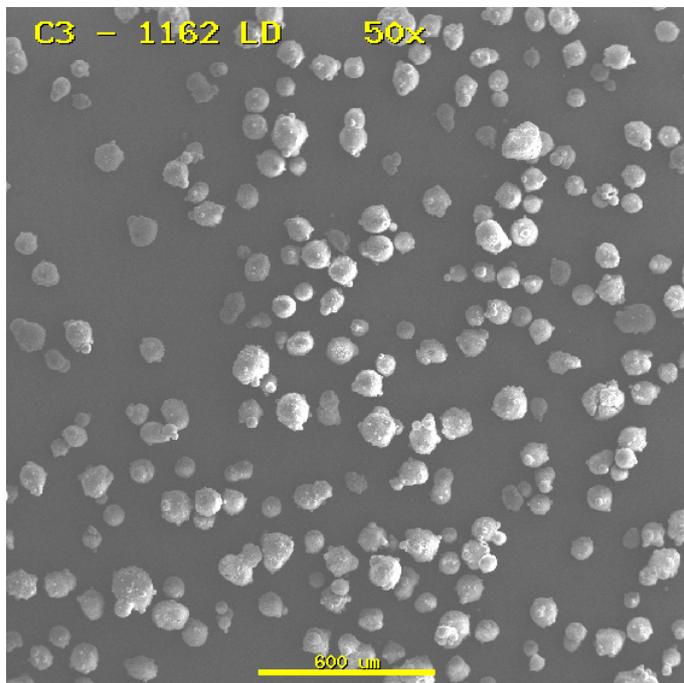


FOTO 2

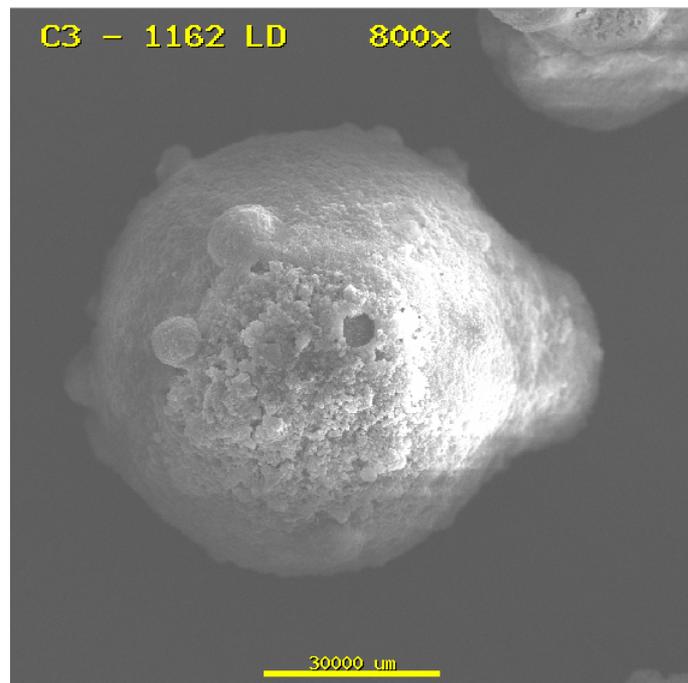


FOTO 3

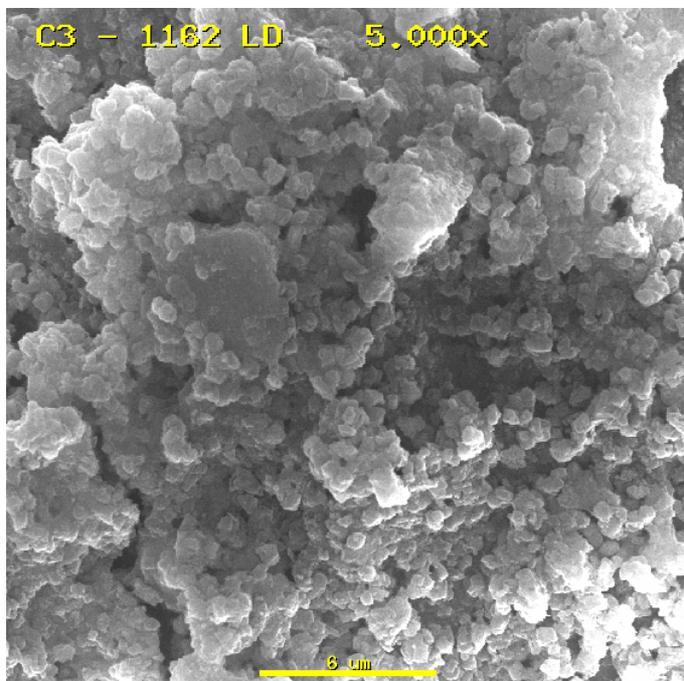


FOTO 4

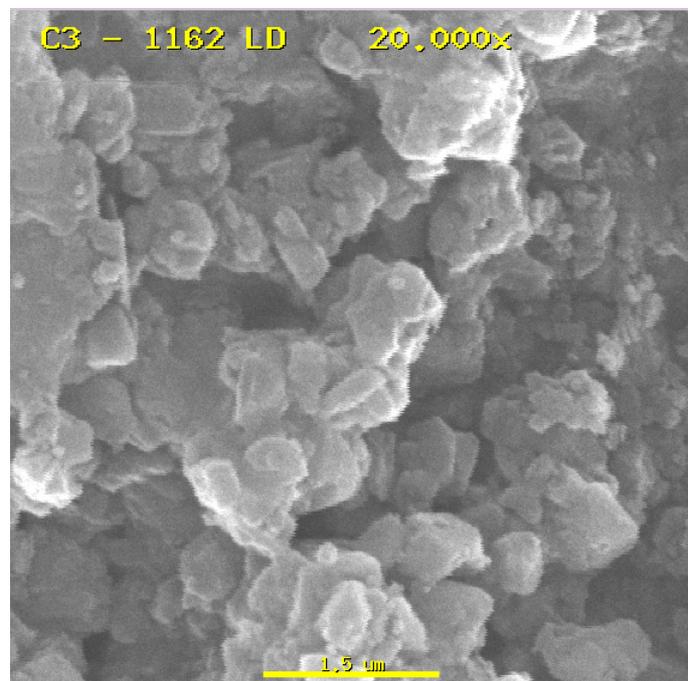


FOTO 5

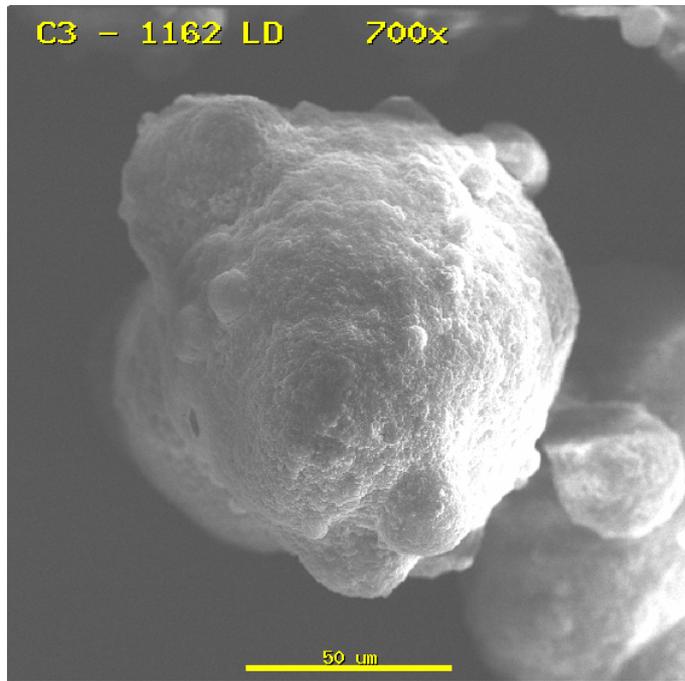


FOTO 6

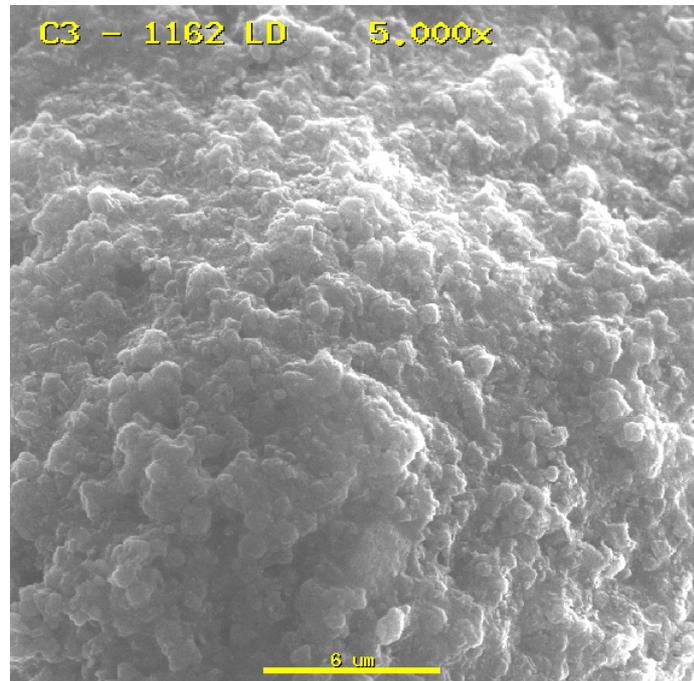


FOTO 7

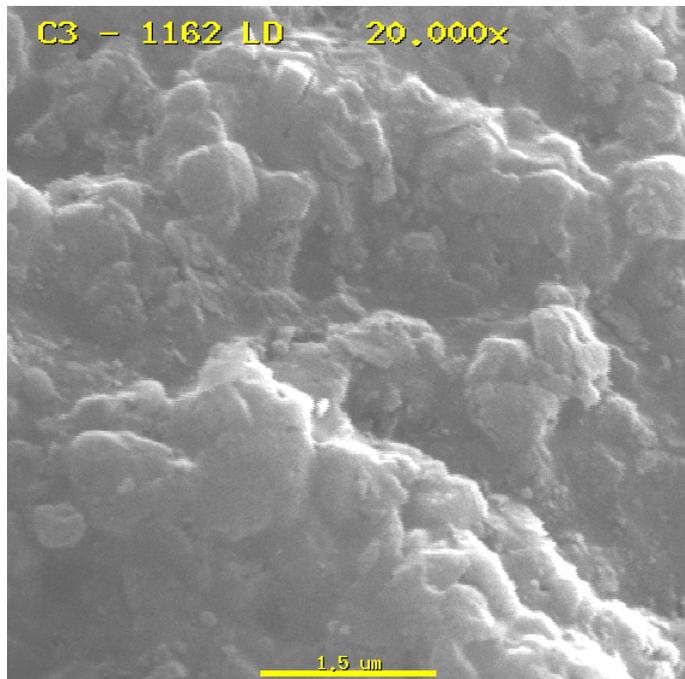


FOTO 1

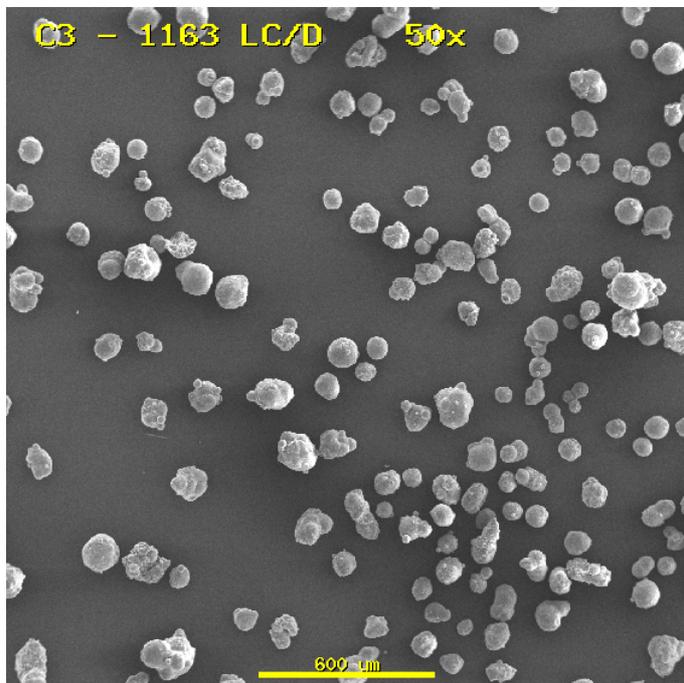


FOTO 2

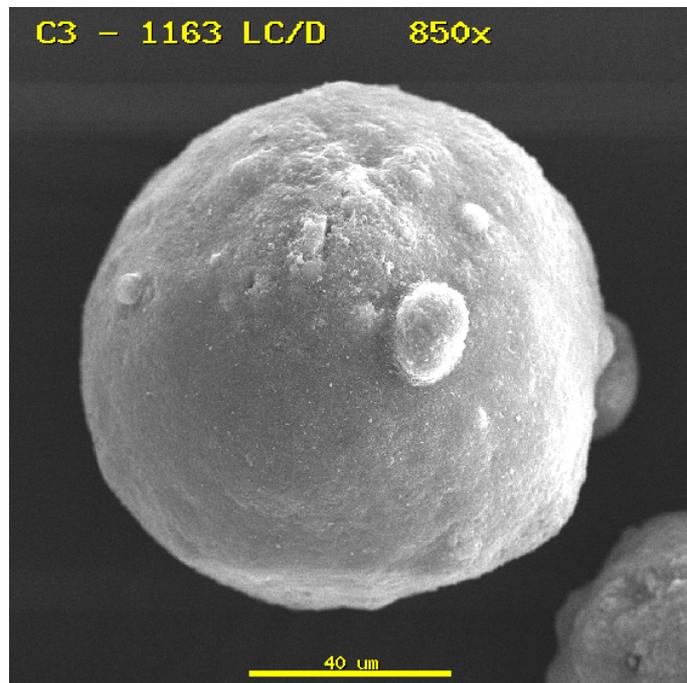


FOTO 3

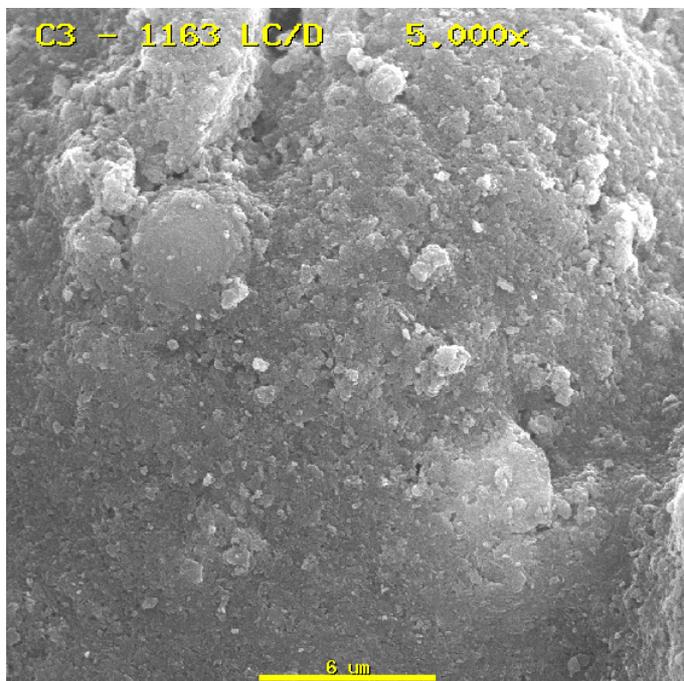


FOTO 4

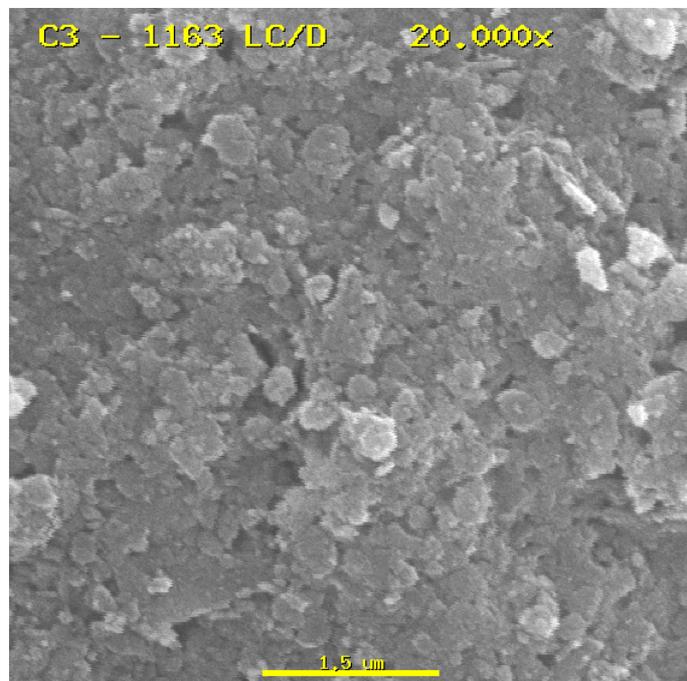


FOTO 5

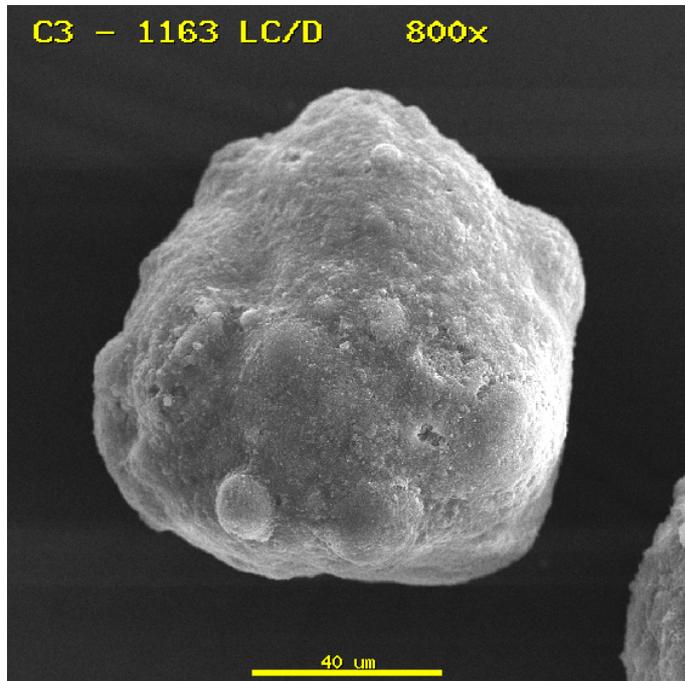


FOTO 6

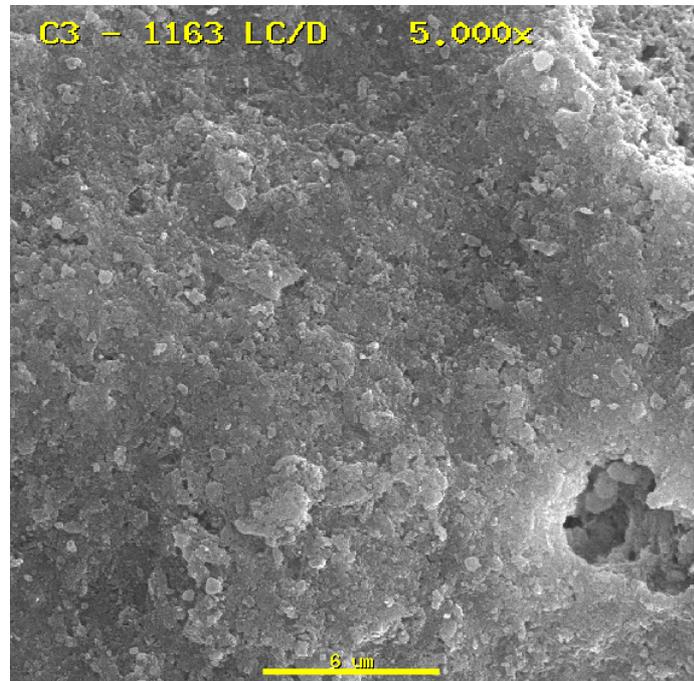


FOTO 7

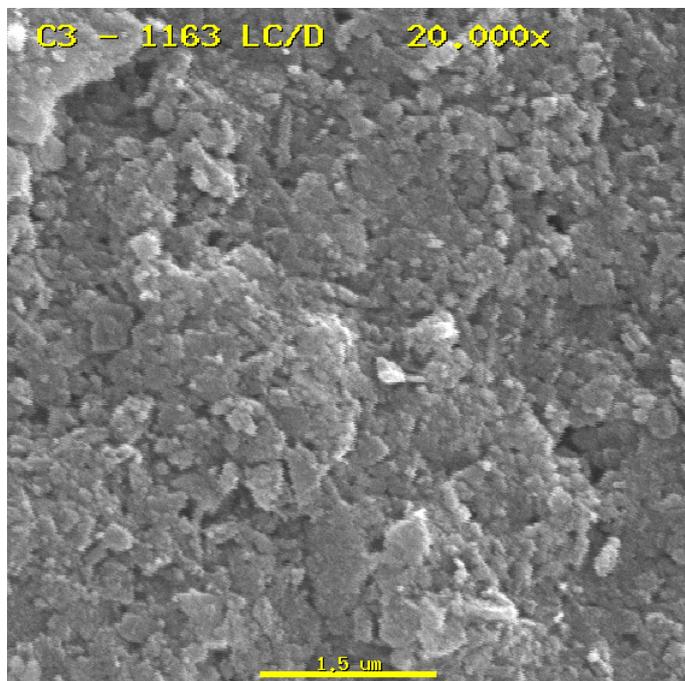


FOTO 1

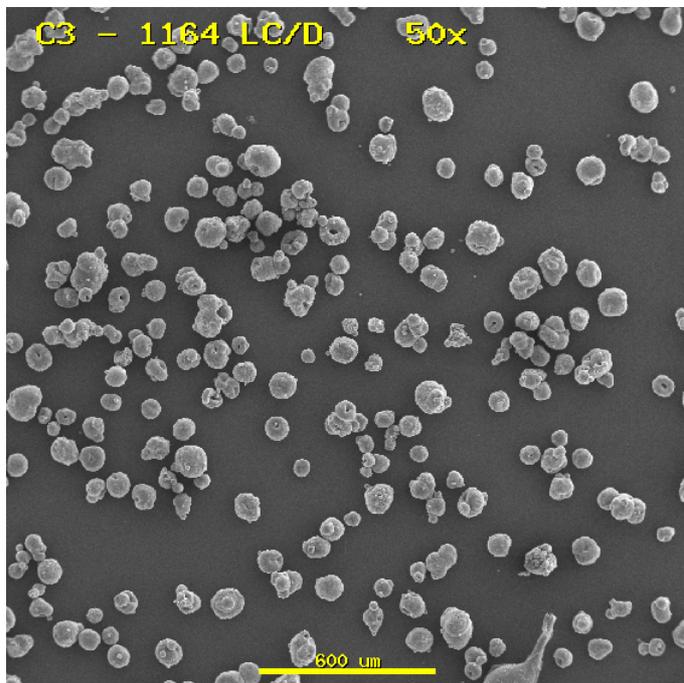


FOTO 2

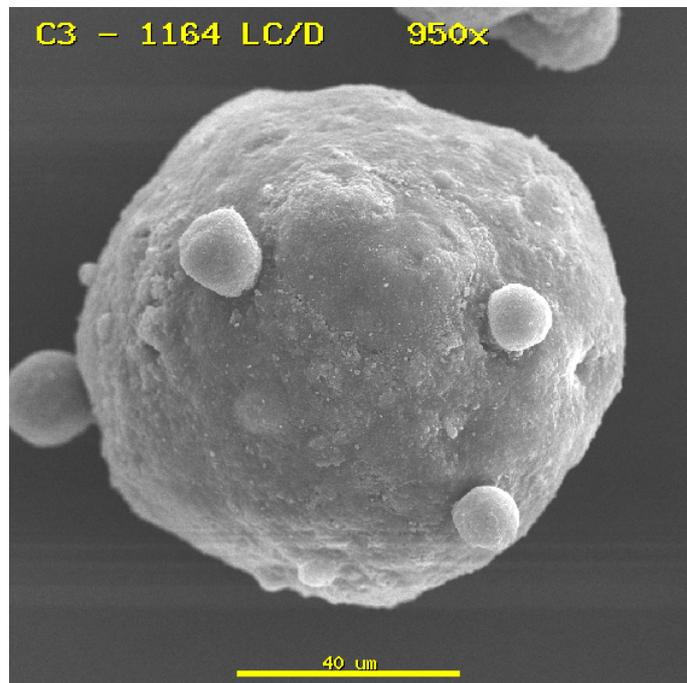


FOTO 3

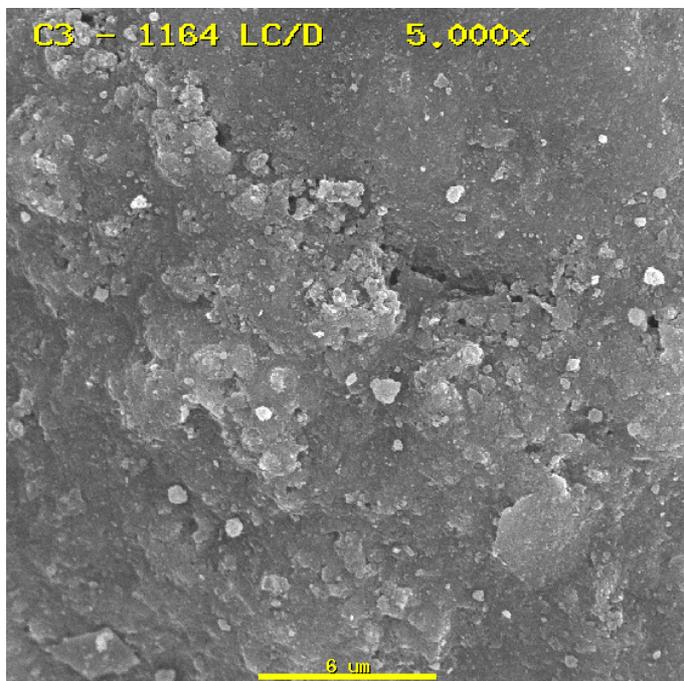


FOTO 4

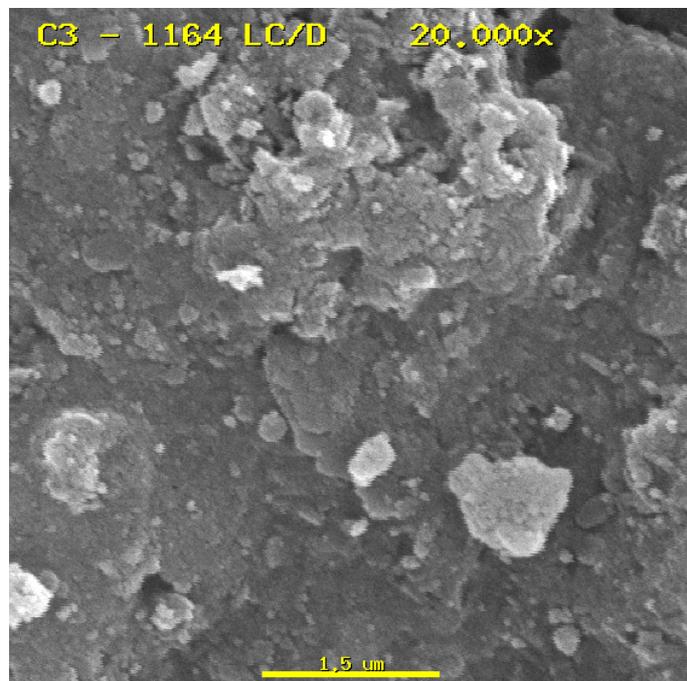


FOTO 5

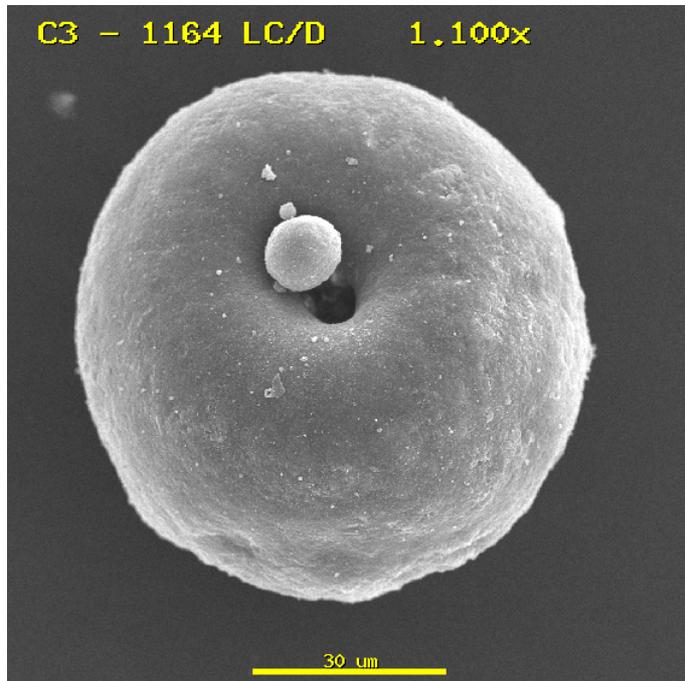


FOTO 6

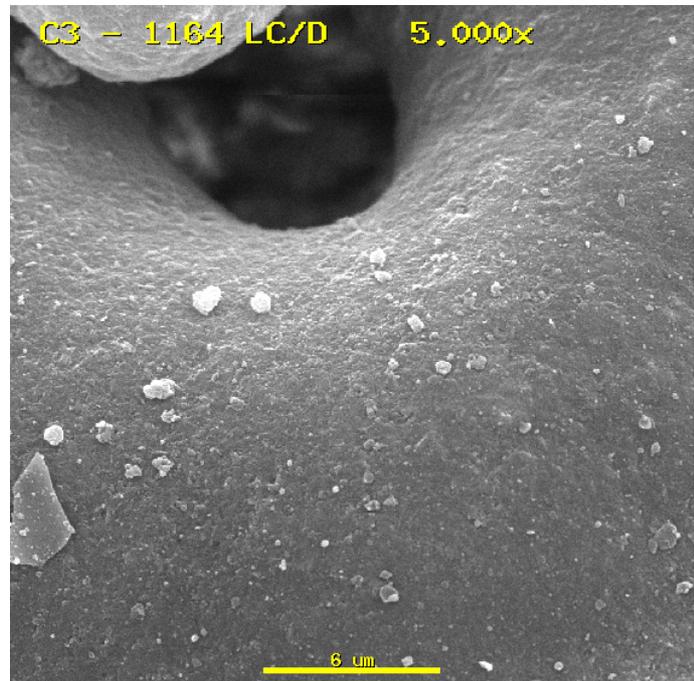


FOTO 7



FOTO 1

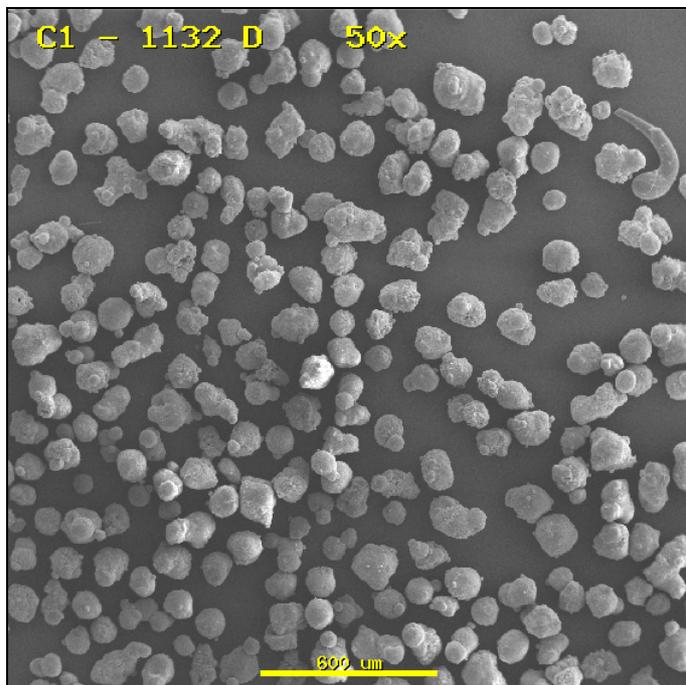


FOTO 2

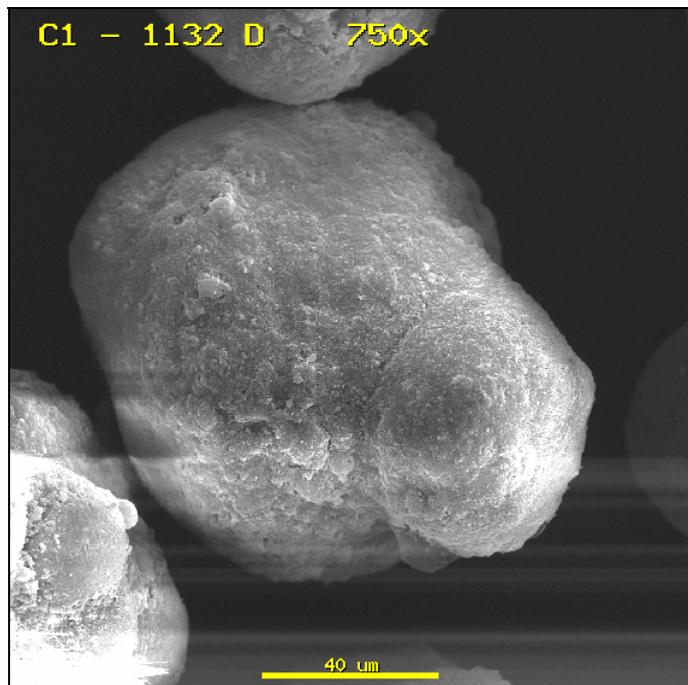


FOTO 3

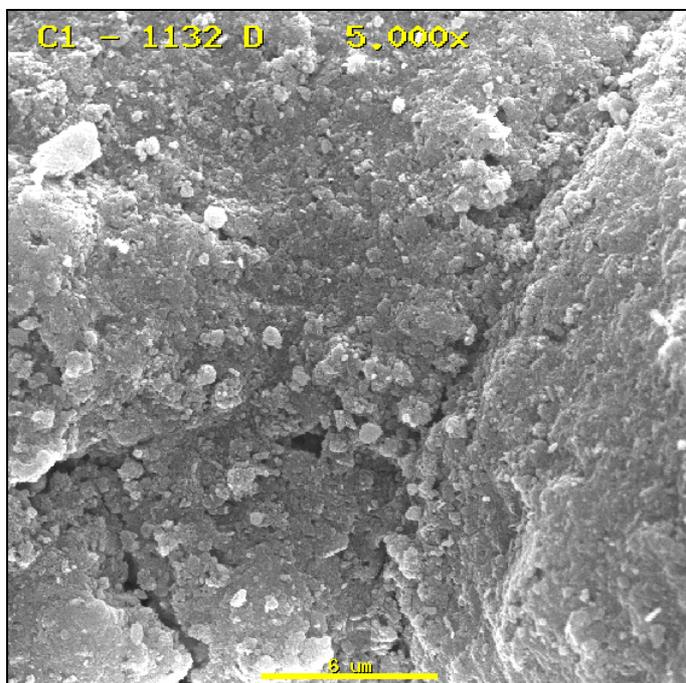


FOTO 4

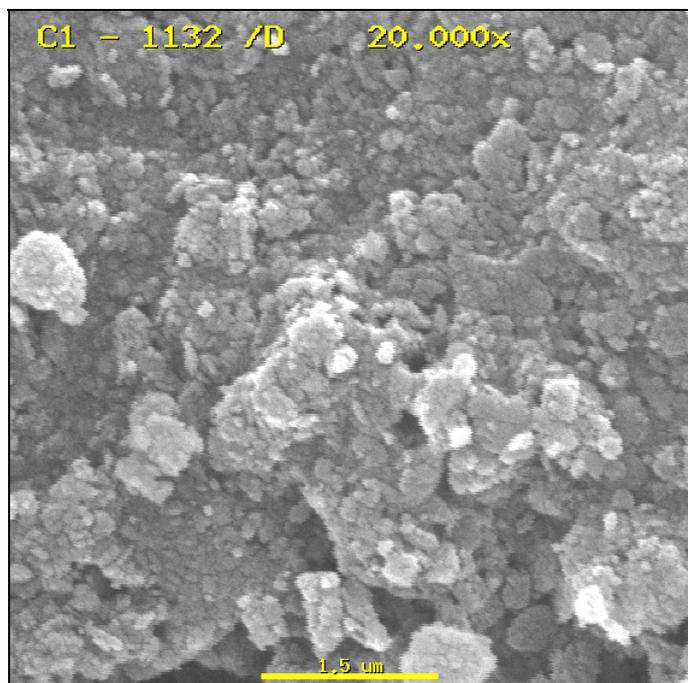


FOTO 5

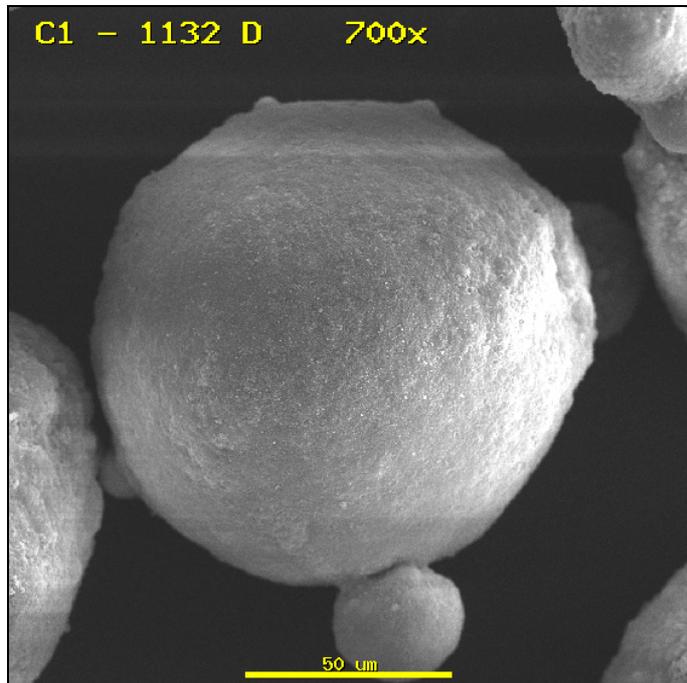


FOTO 6

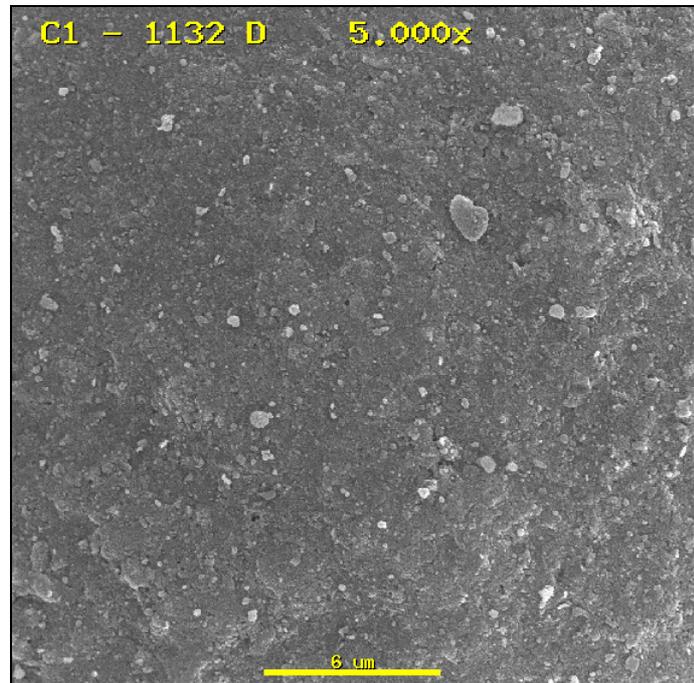


FOTO 7

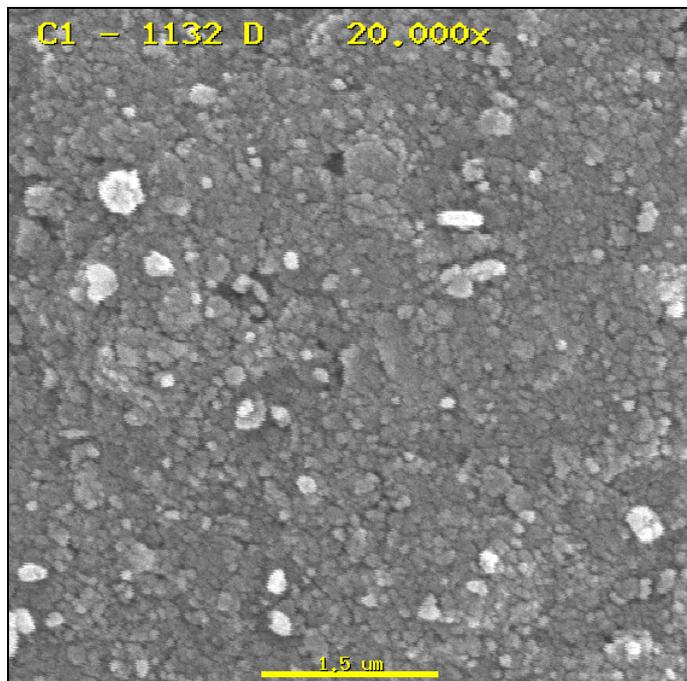


FOTO 1

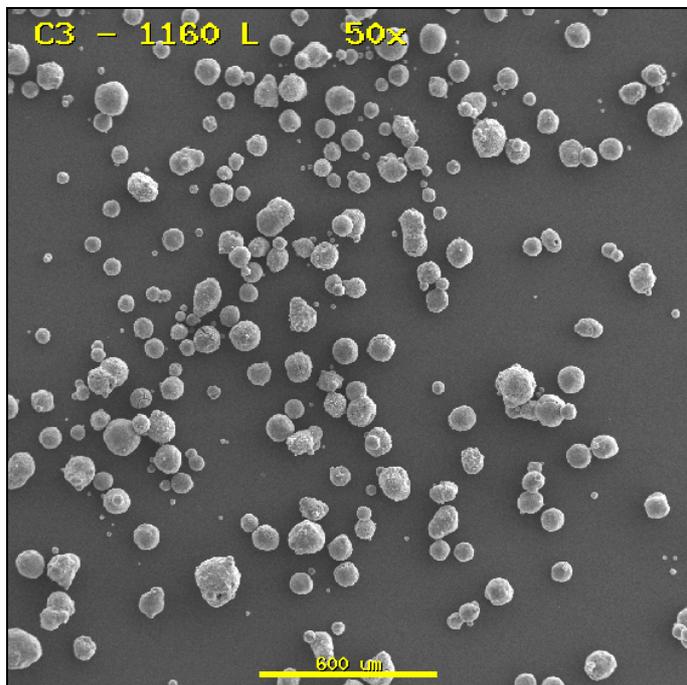


FOTO 2

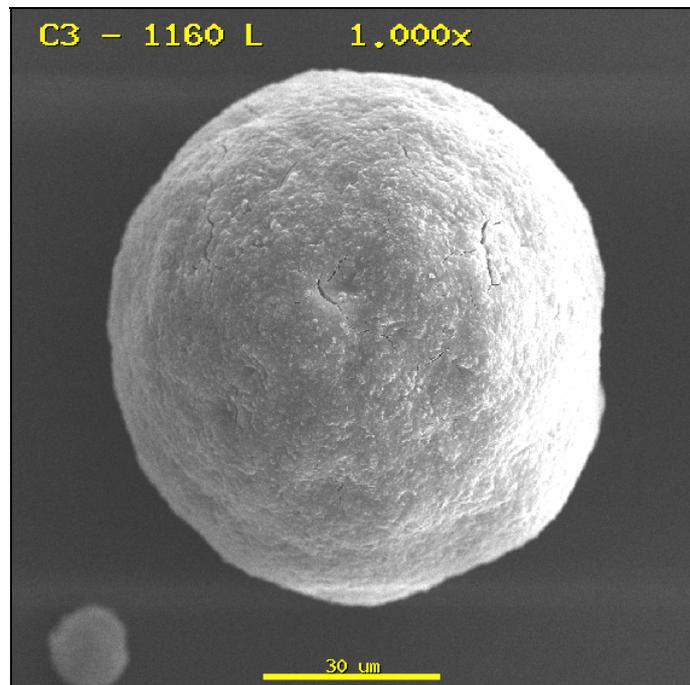


FOTO 3

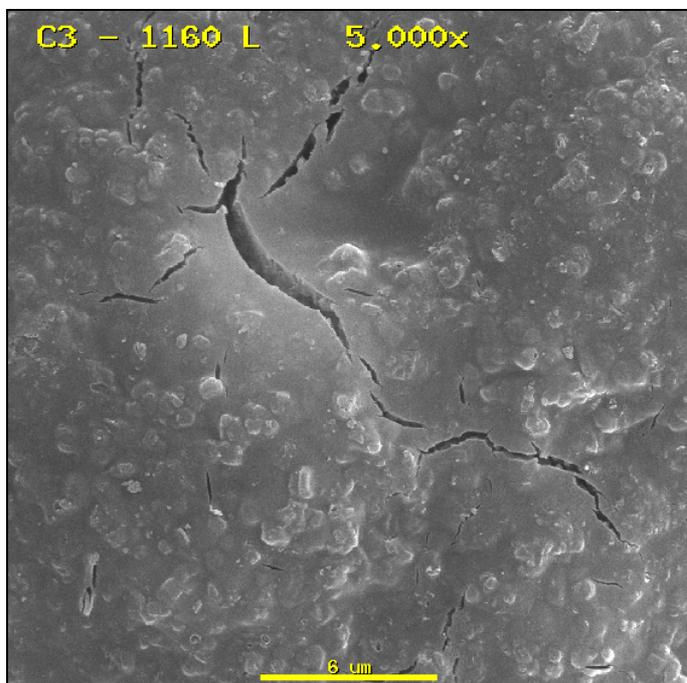


FOTO 4

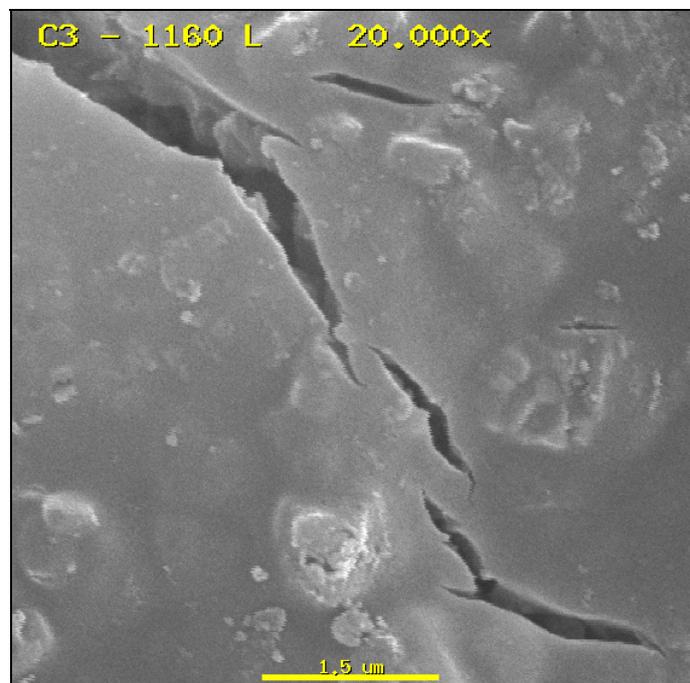


FOTO 5

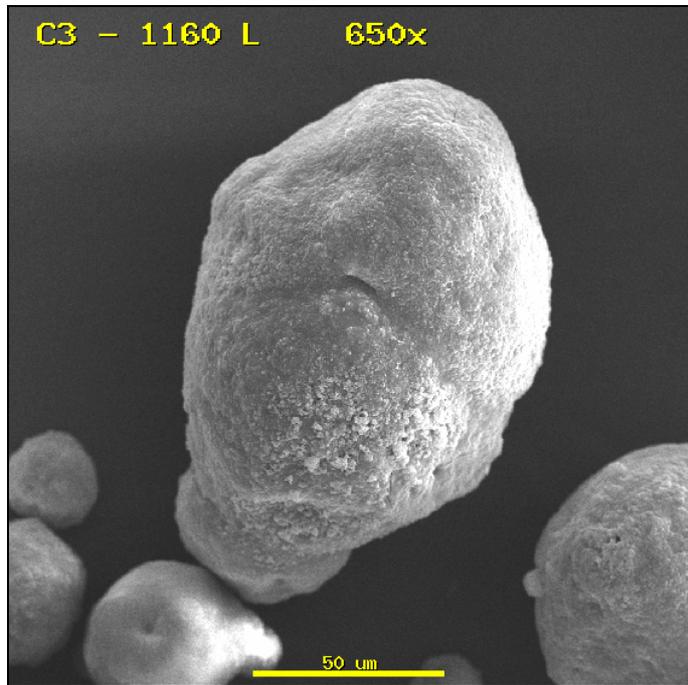


FOTO 6

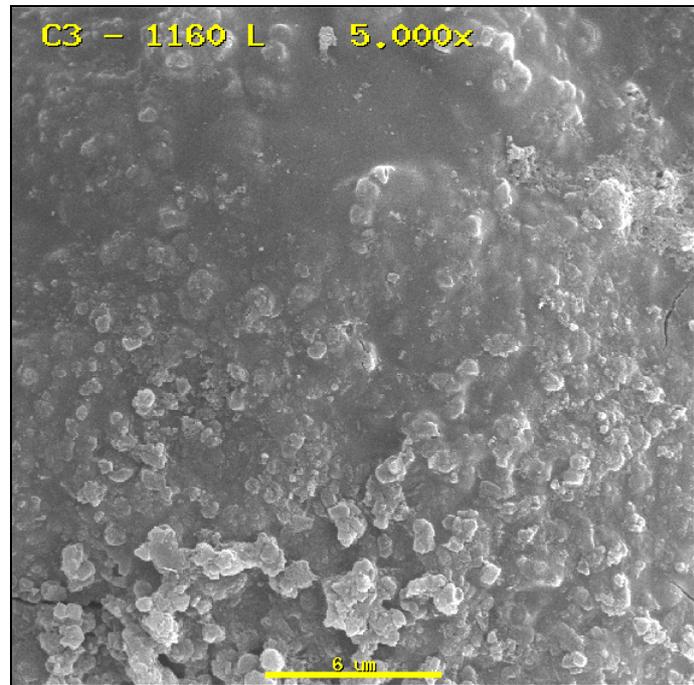


FOTO 7

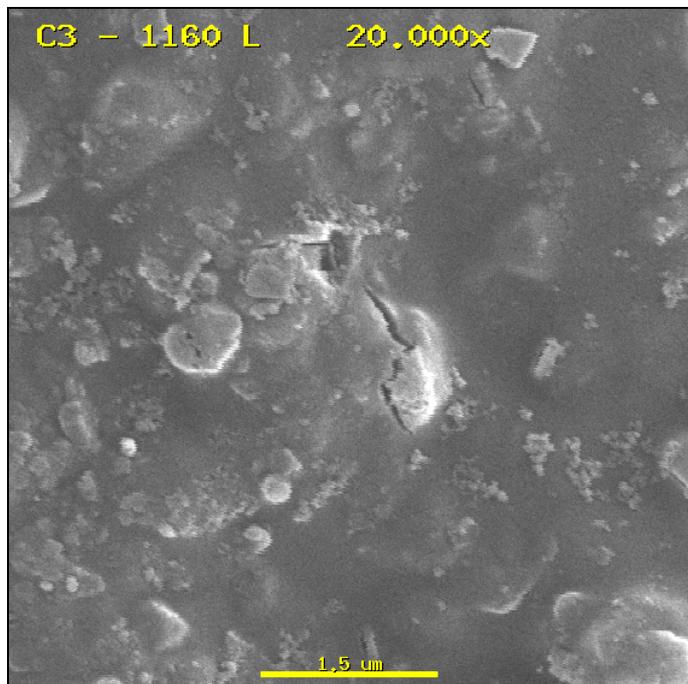


FOTO 1

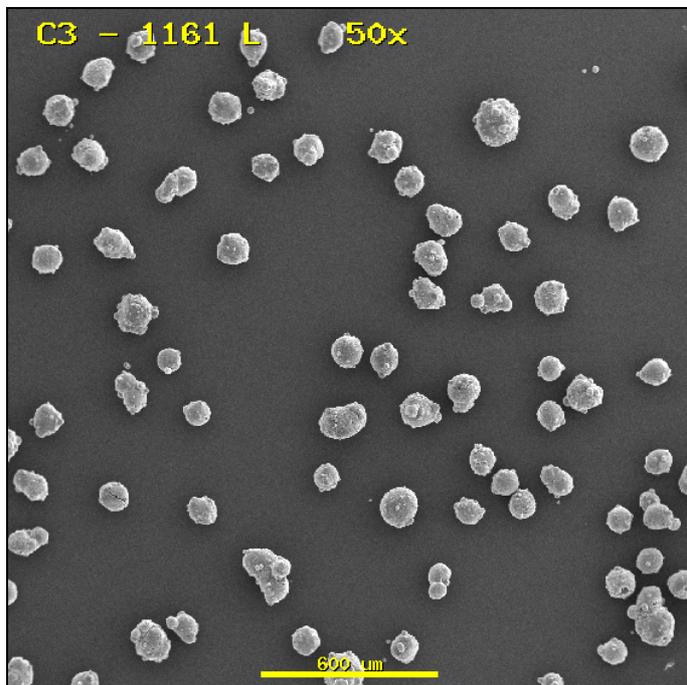


FOTO 2

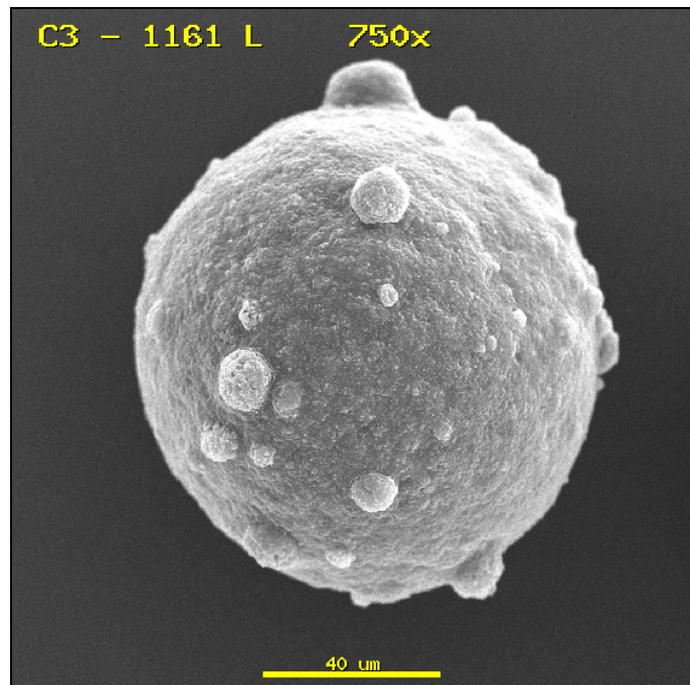


FOTO 3

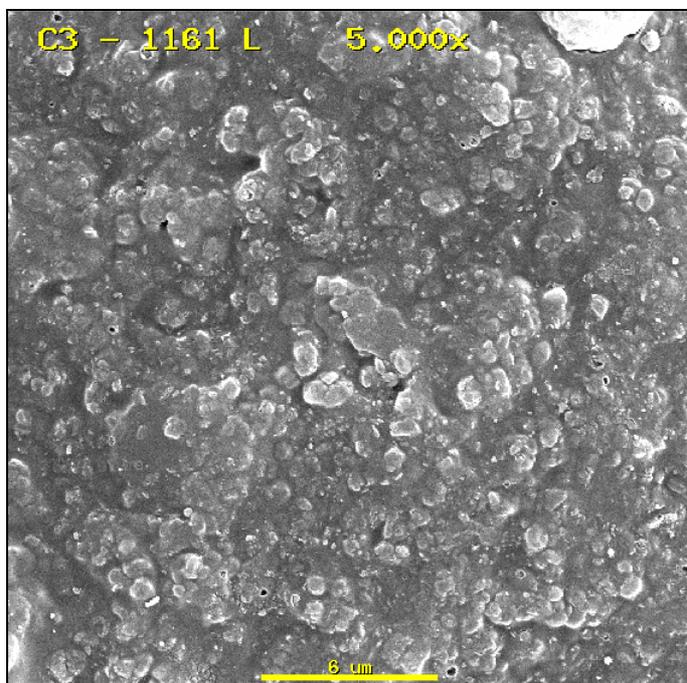


FOTO 4

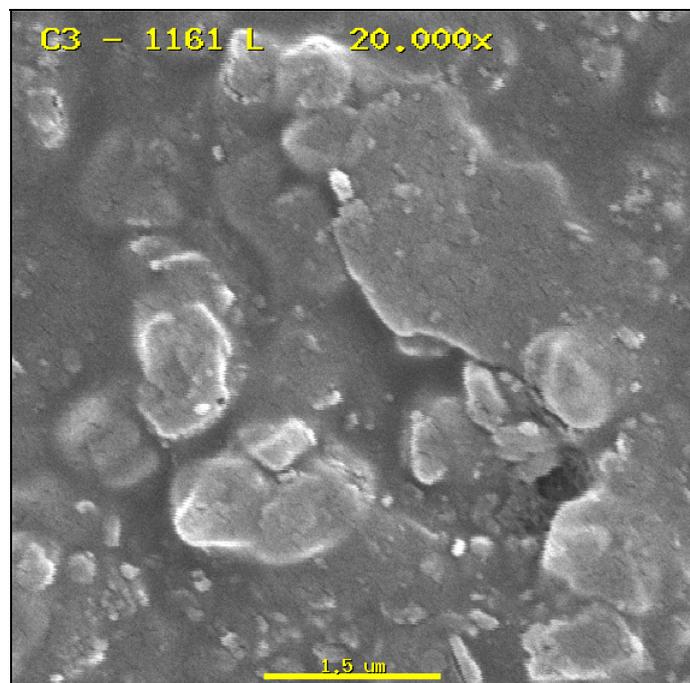


FOTO 5

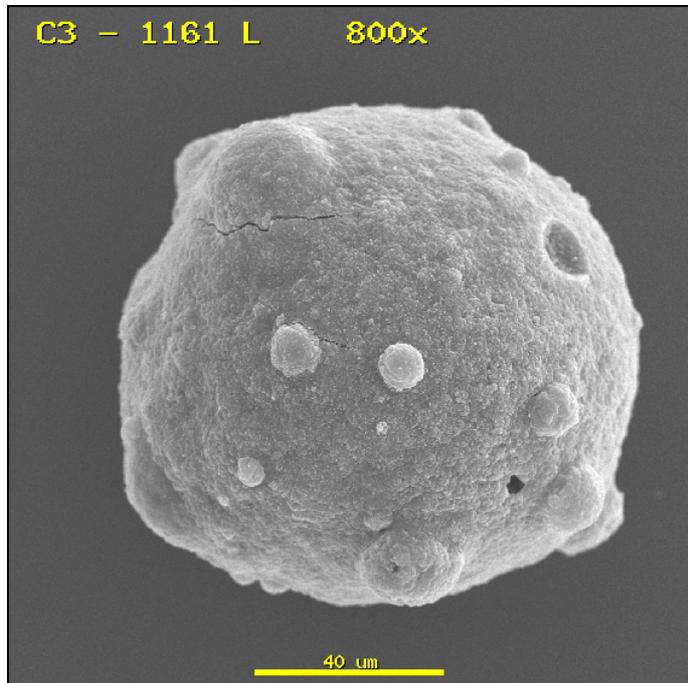


FOTO 6

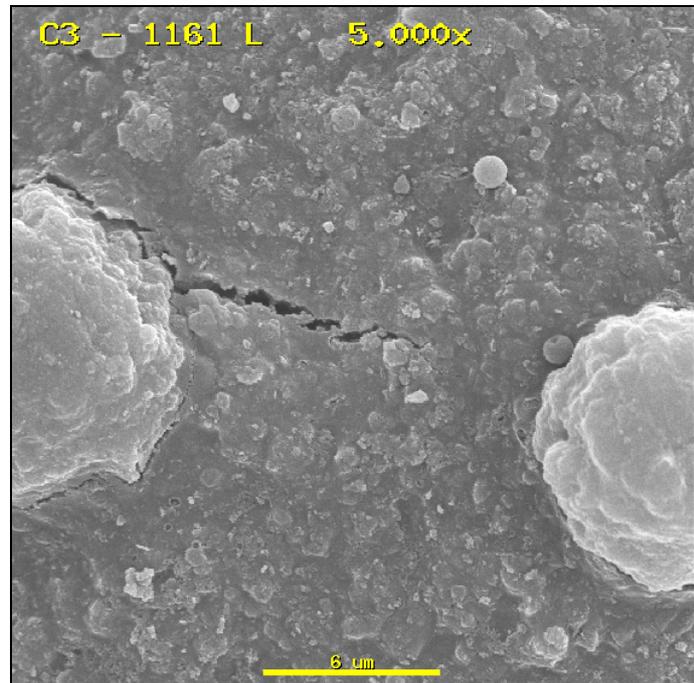


FOTO 7

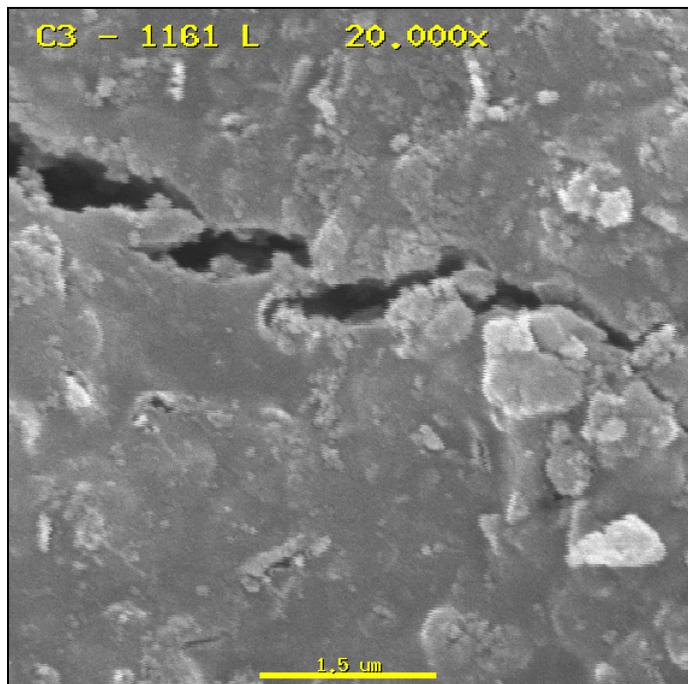


FOTO 1

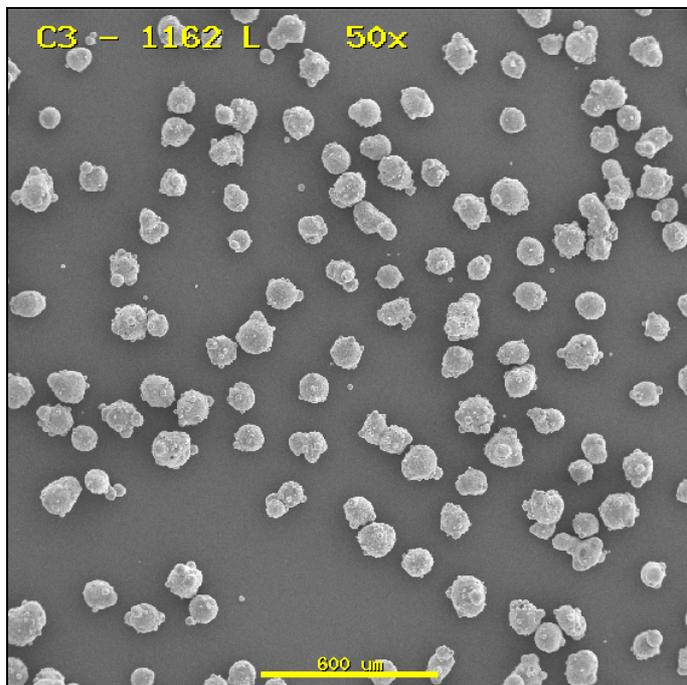


FOTO 2

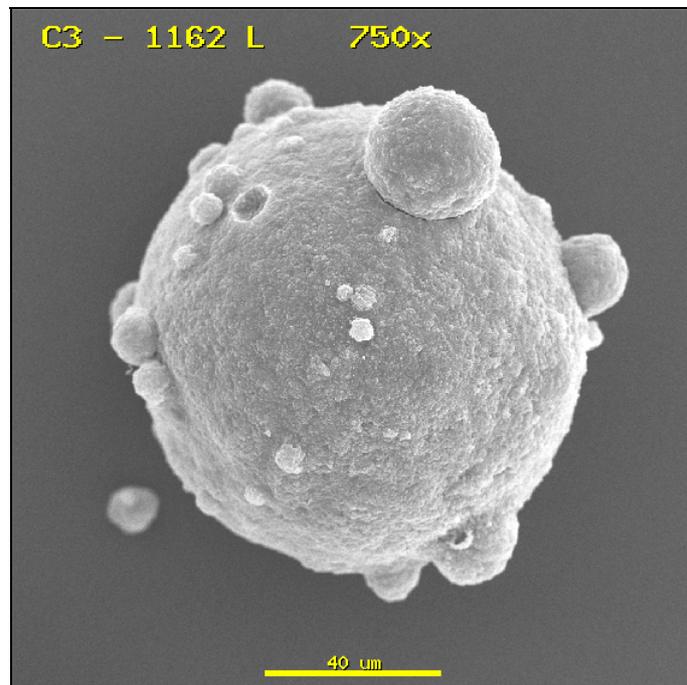


FOTO 3

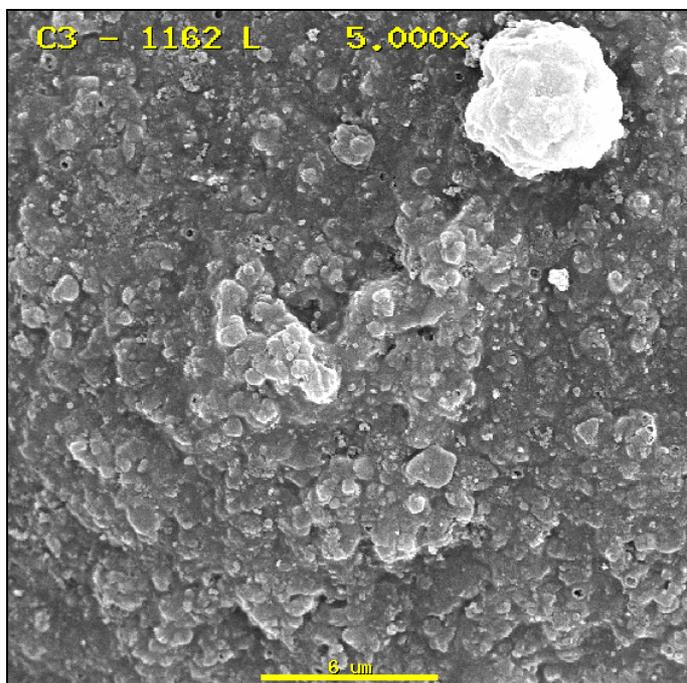


FOTO 4

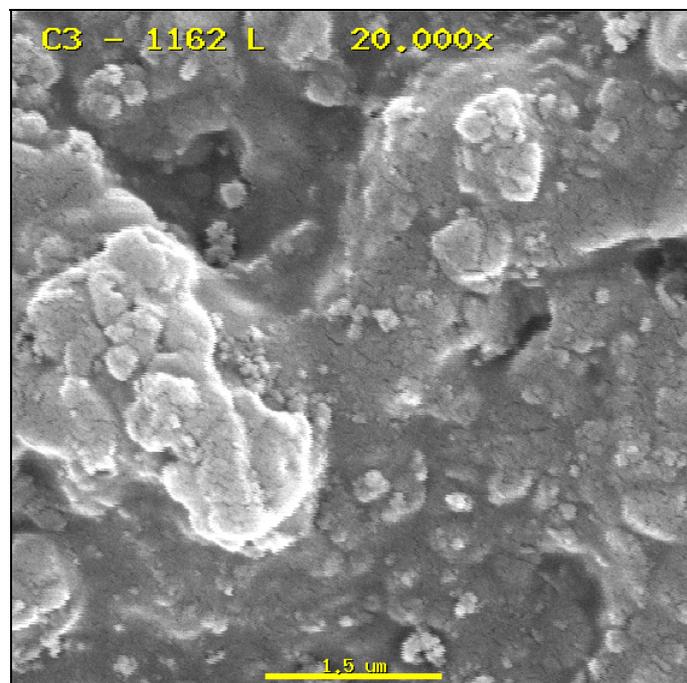


FOTO 5

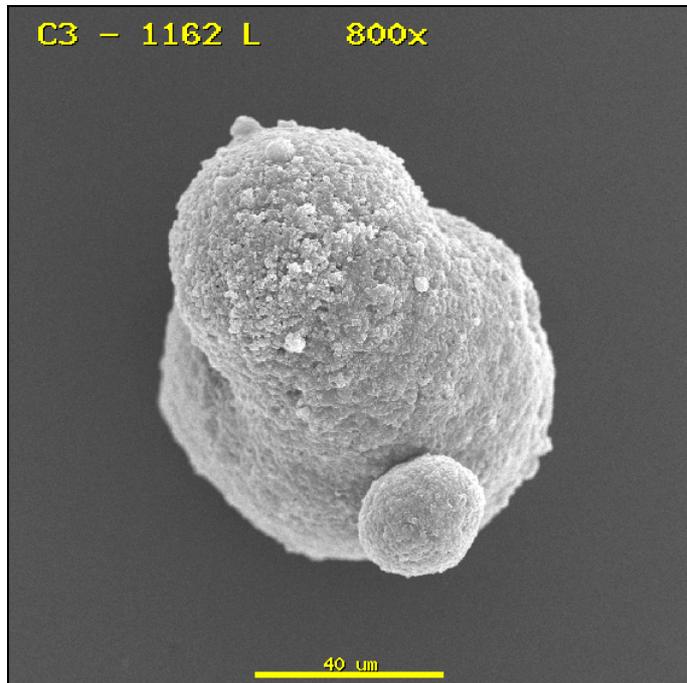


FOTO 6

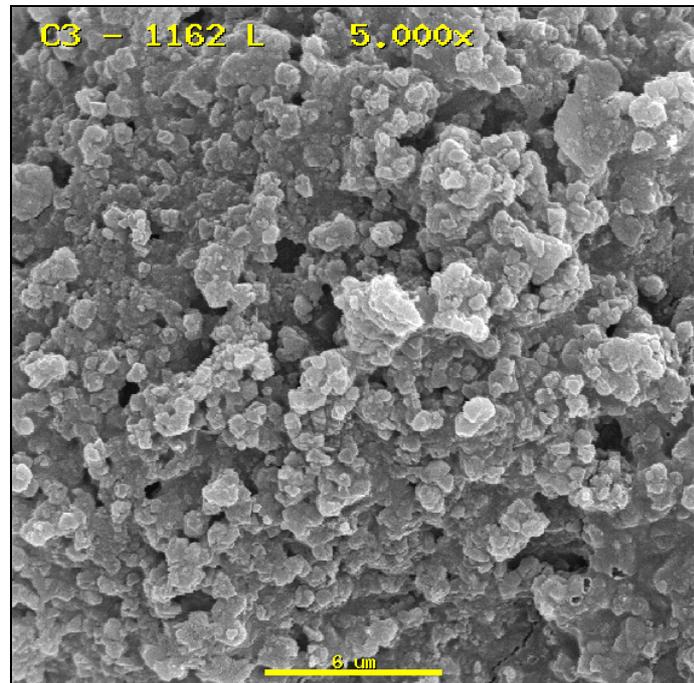


FOTO 7

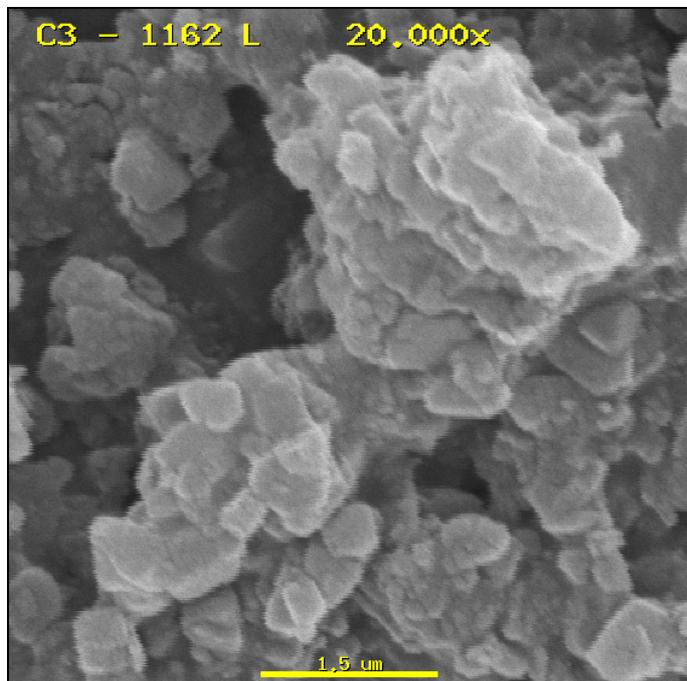


FOTO 1

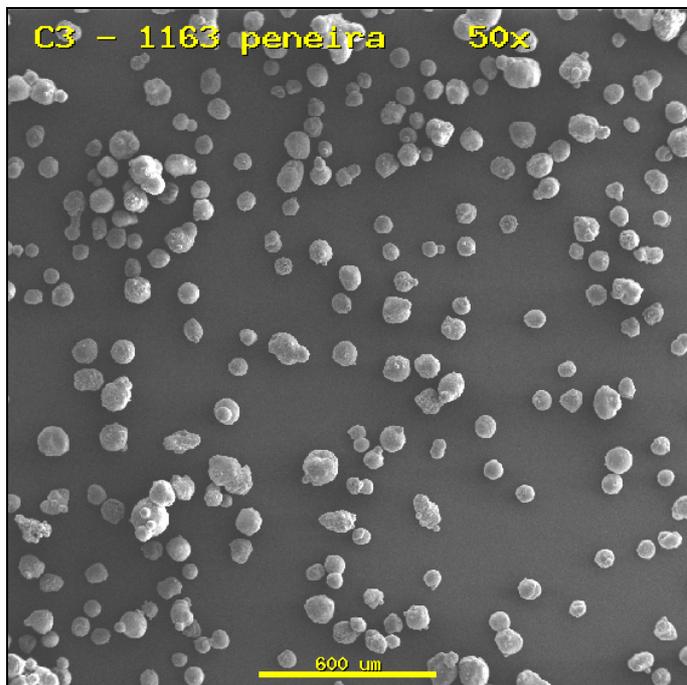


FOTO 2

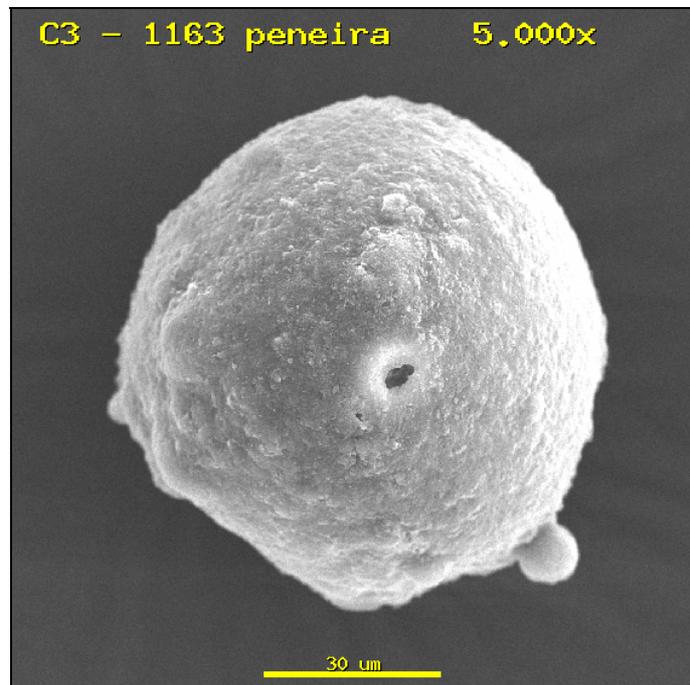


FOTO 3

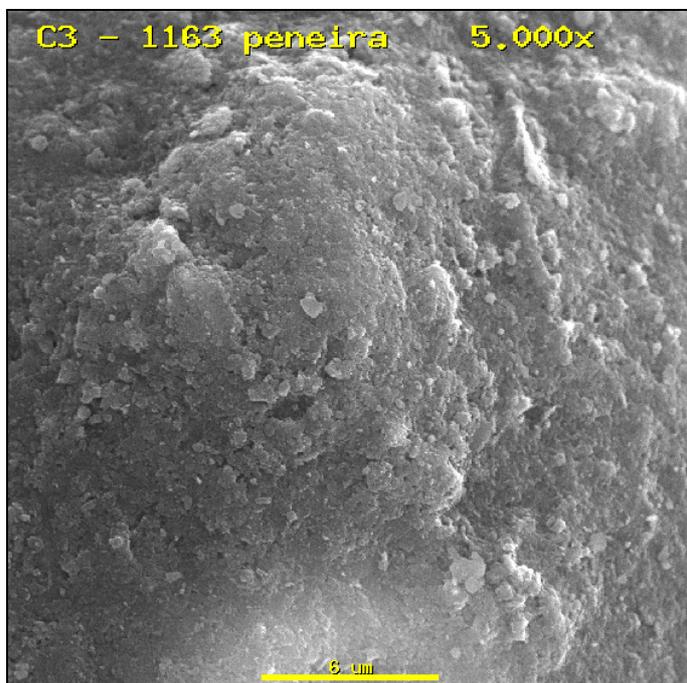


FOTO 4

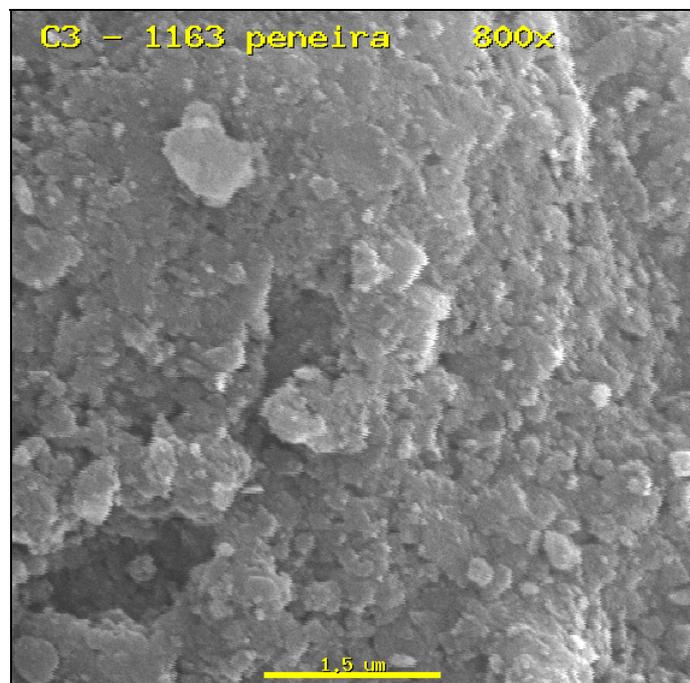


FOTO 5

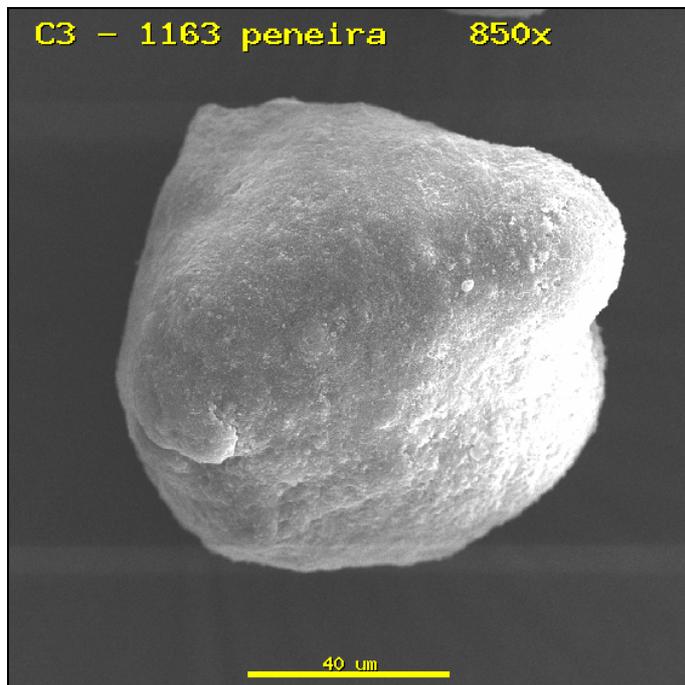


FOTO 6

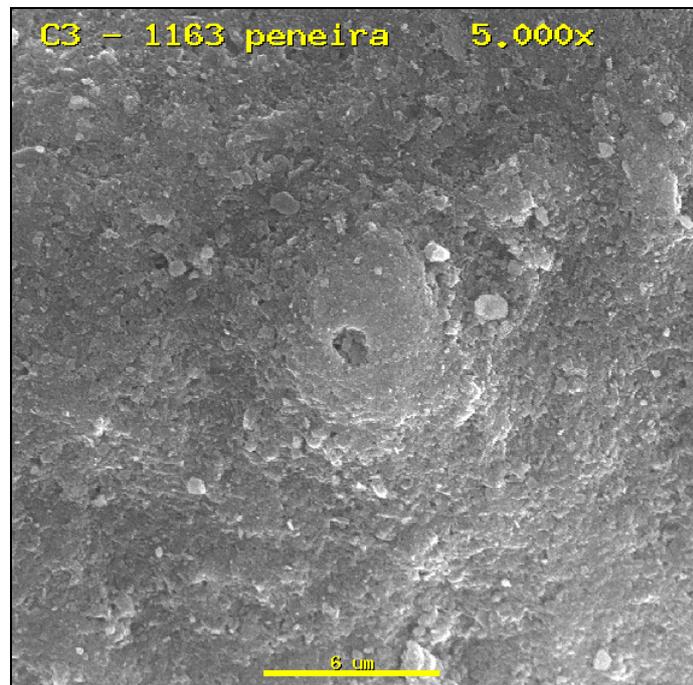


FOTO 7

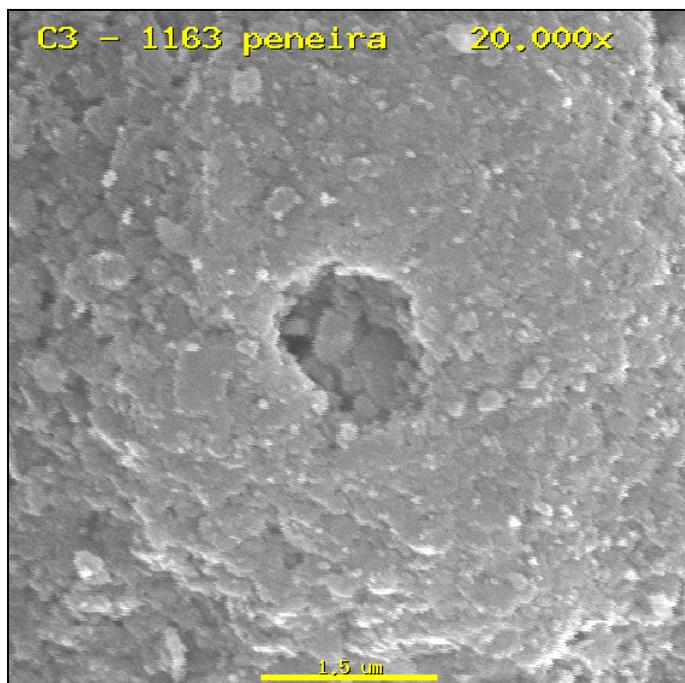


FOTO 1

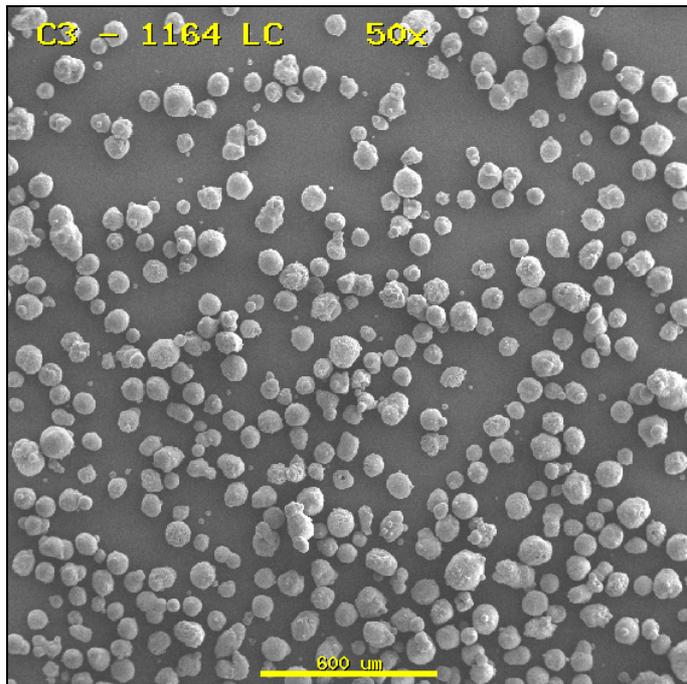


FOTO 2

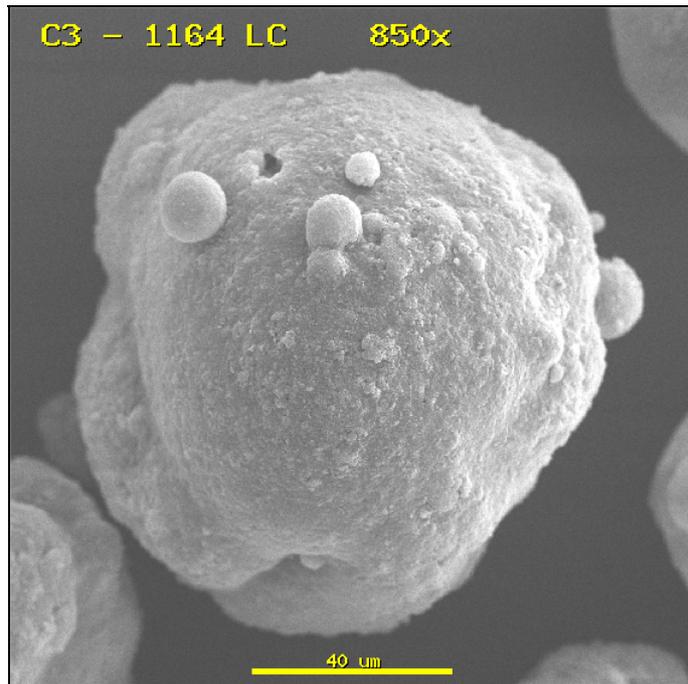


FOTO 3

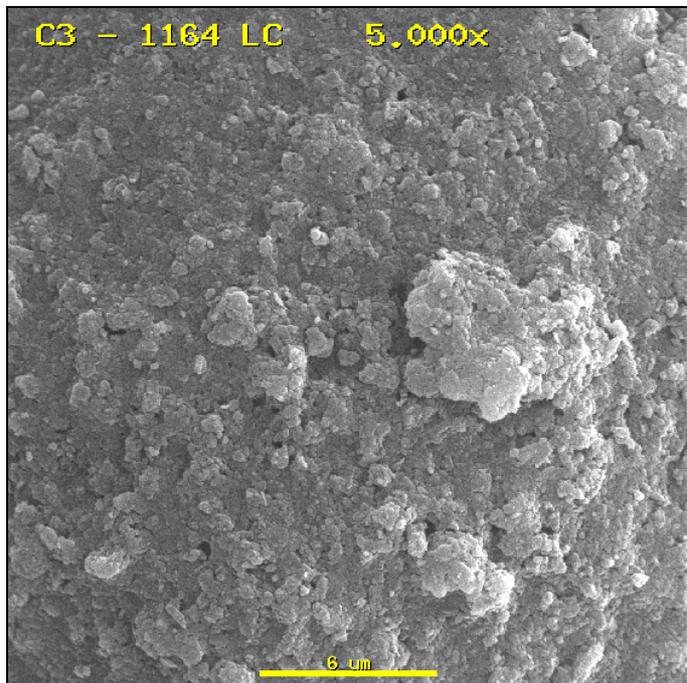


FOTO 4

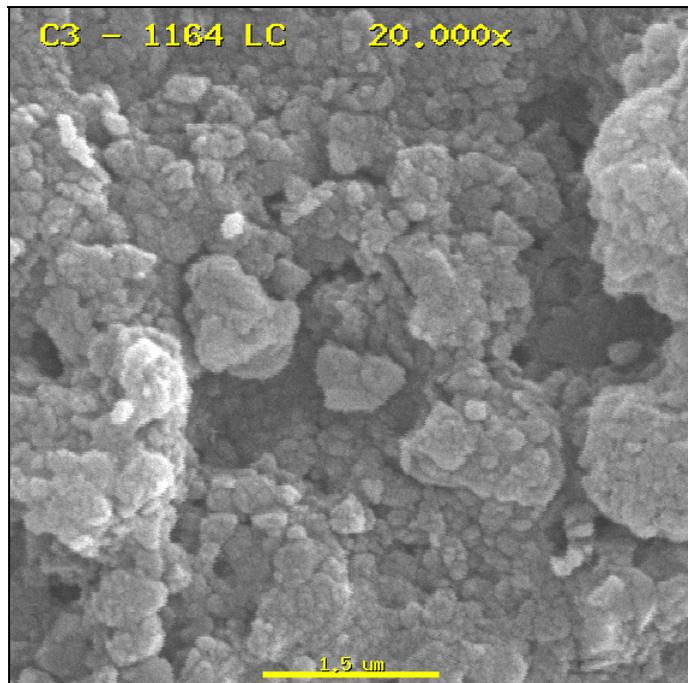


FOTO 5

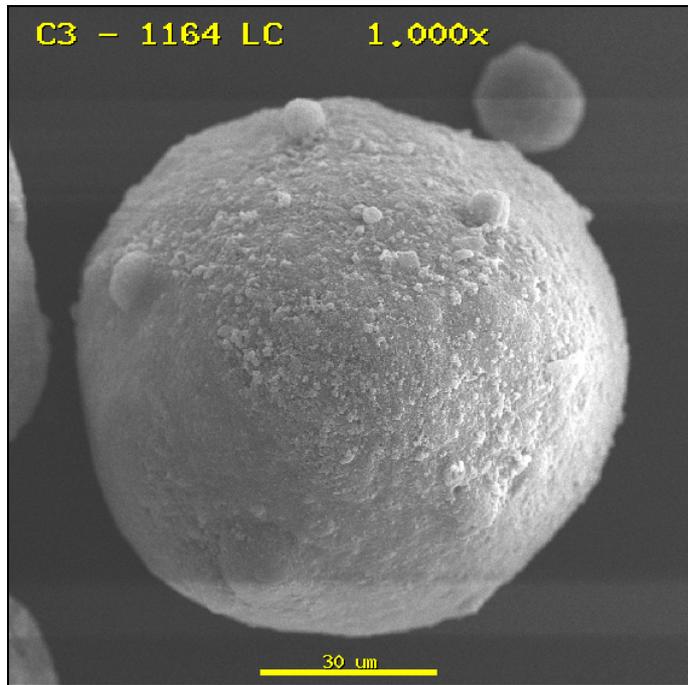


FOTO 6

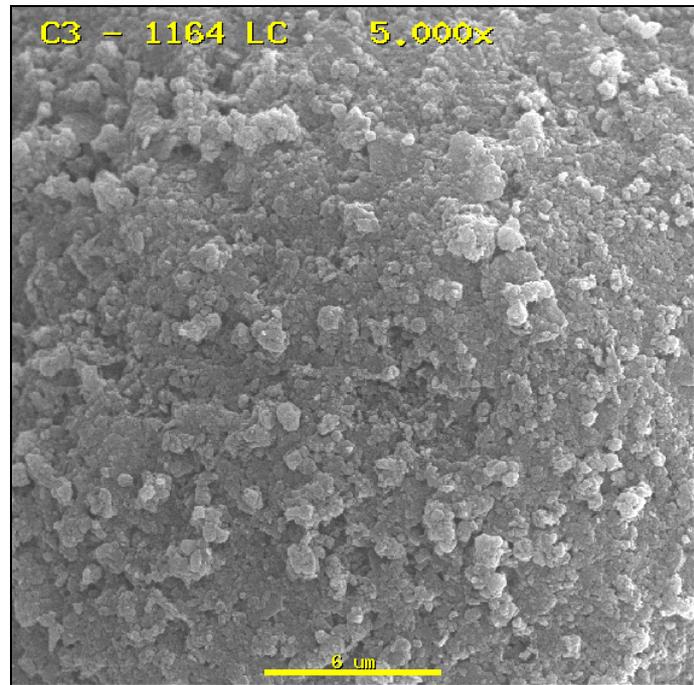


FOTO 7

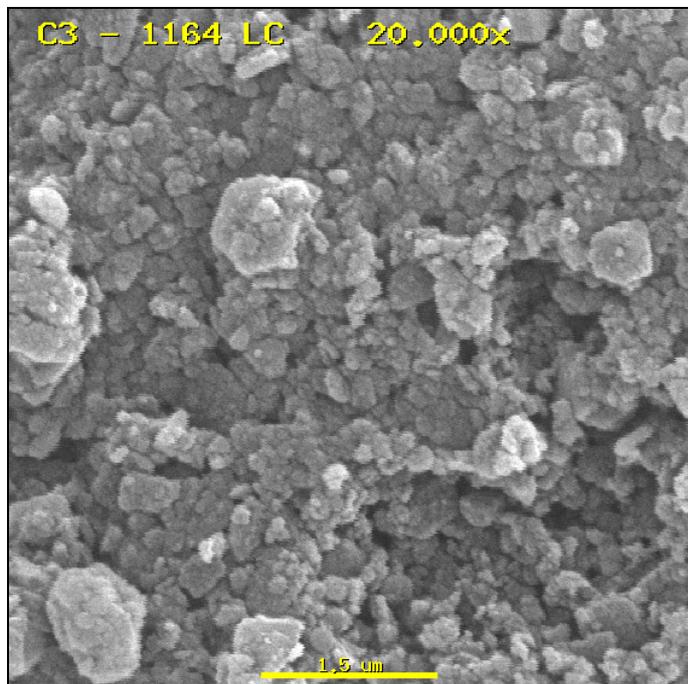


FOTO 1

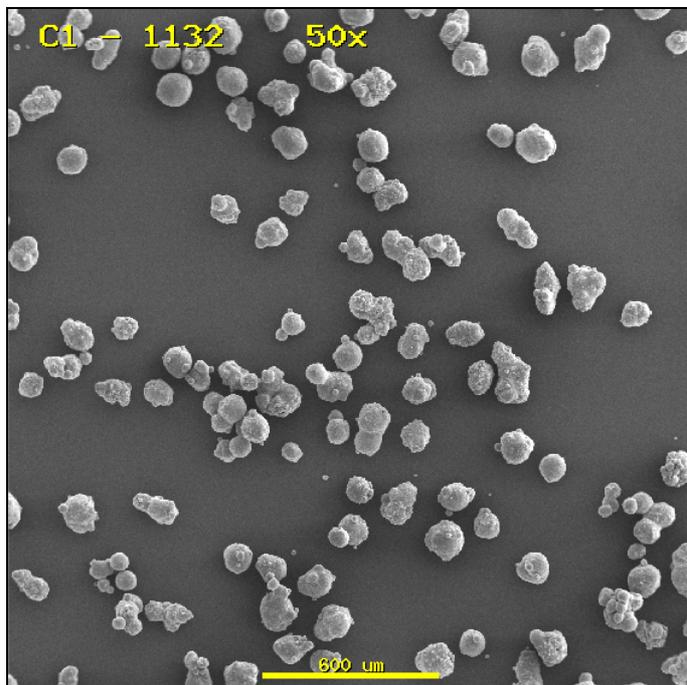


FOTO 2

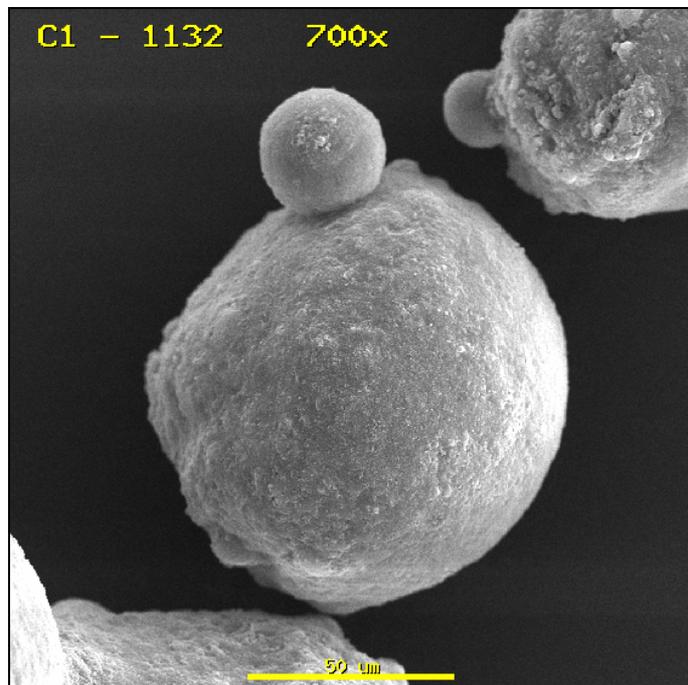


FOTO 3

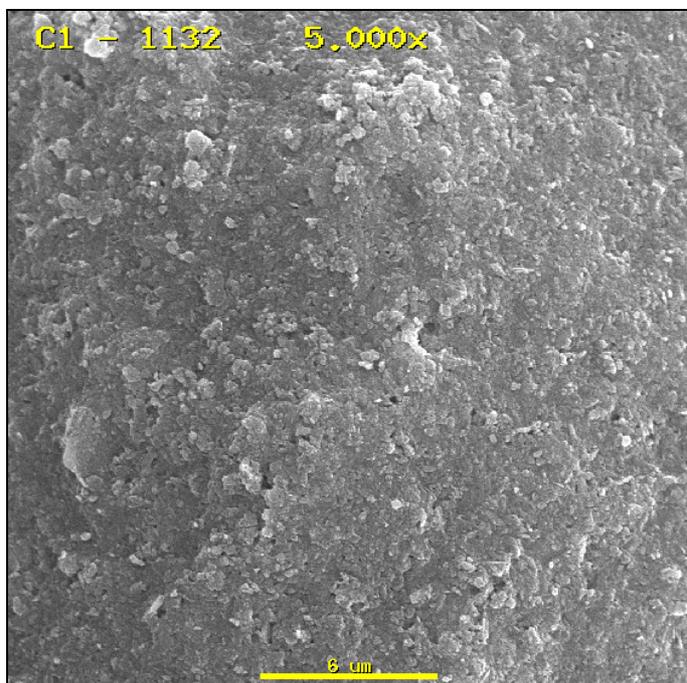


FOTO 4

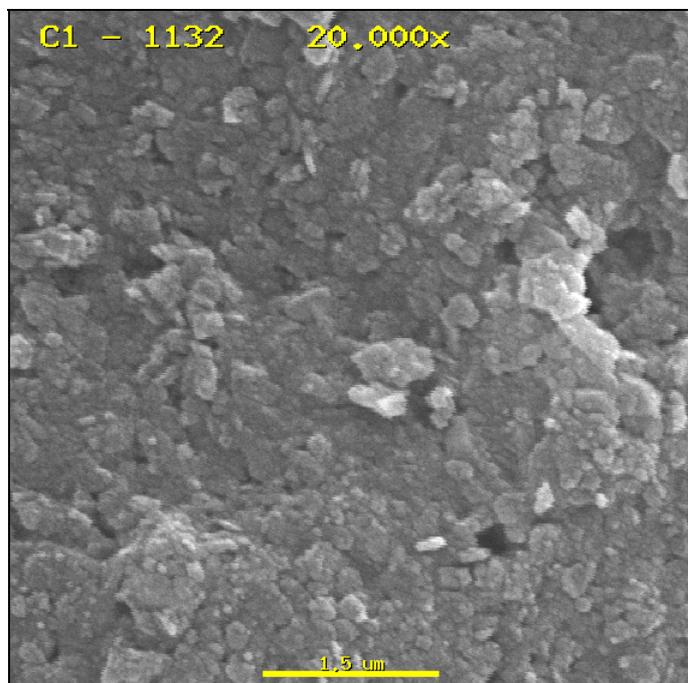


FOTO 5

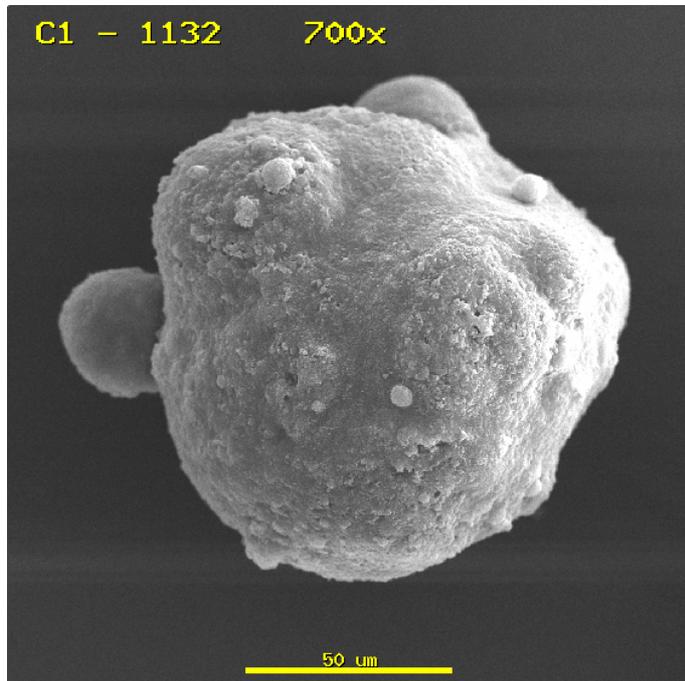


FOTO 6

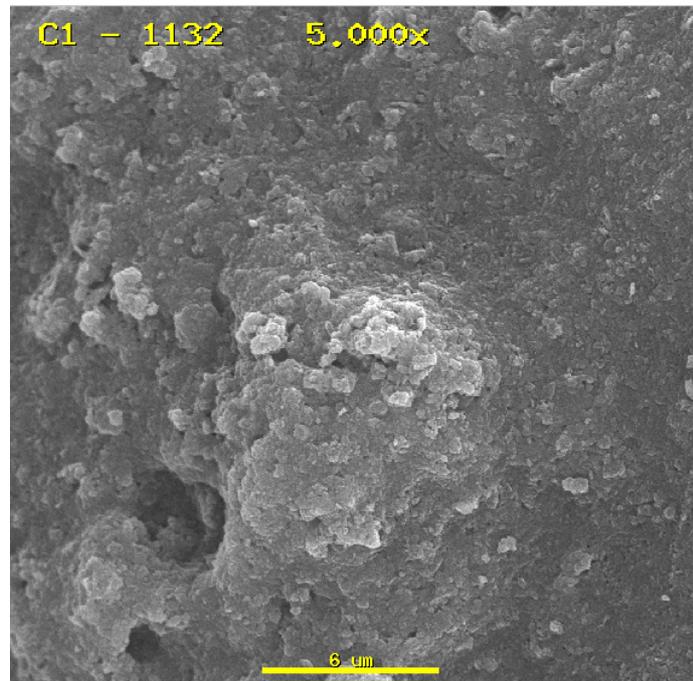
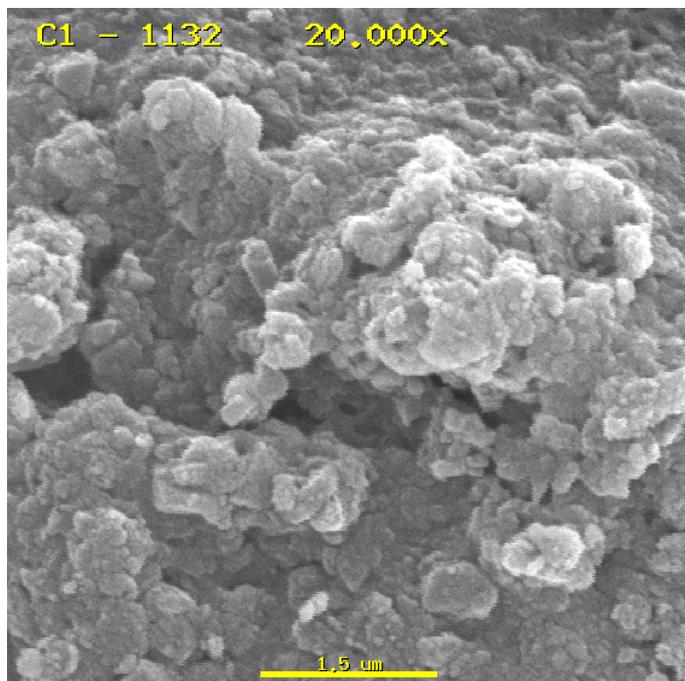


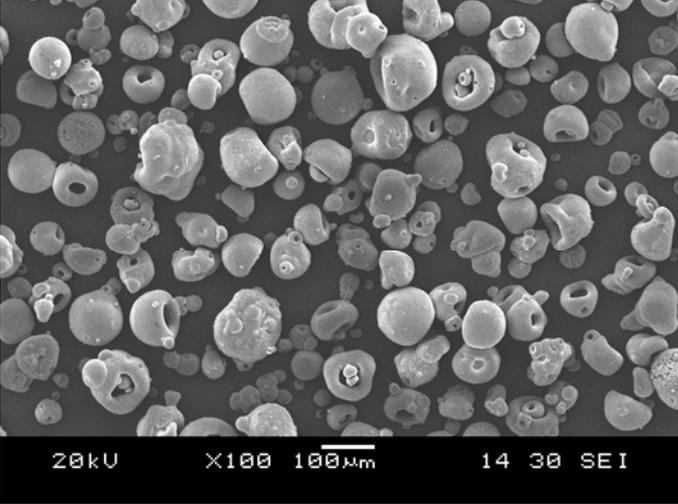
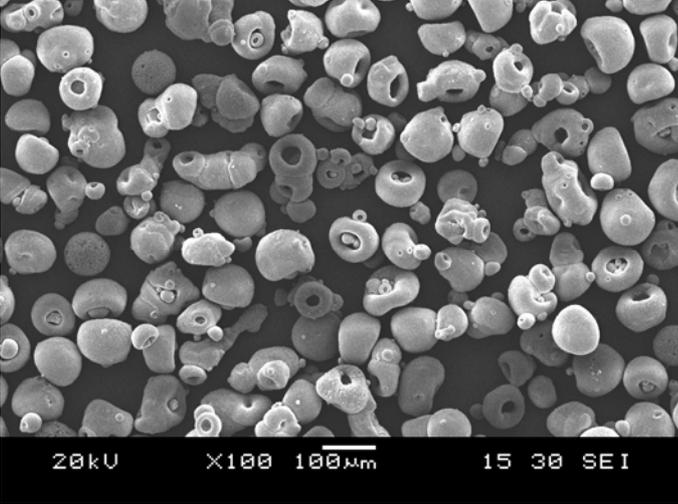
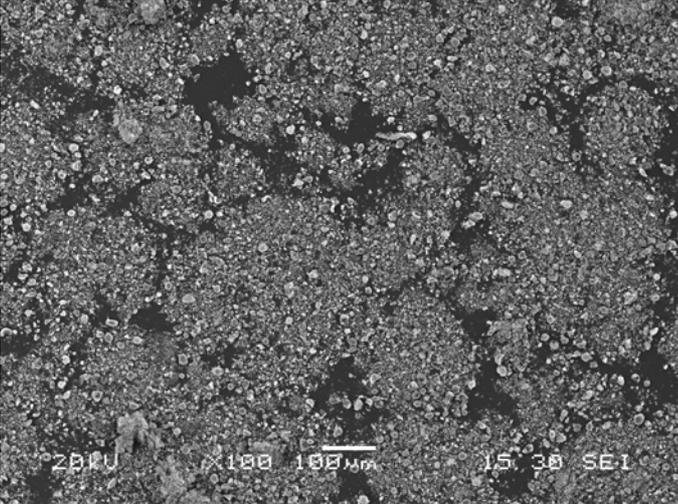
FOTO 7

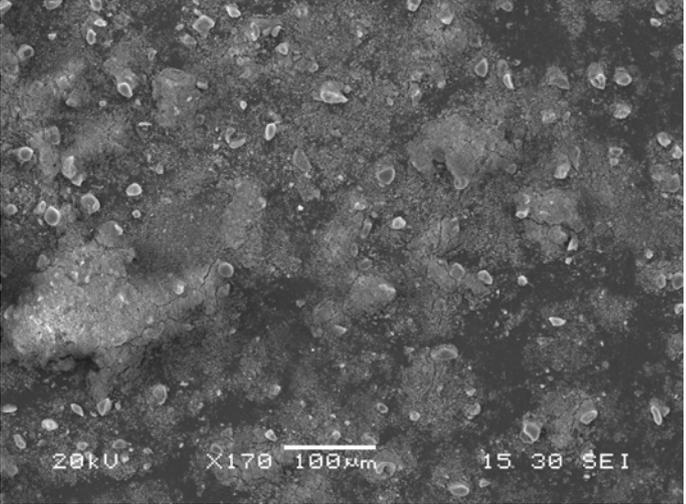
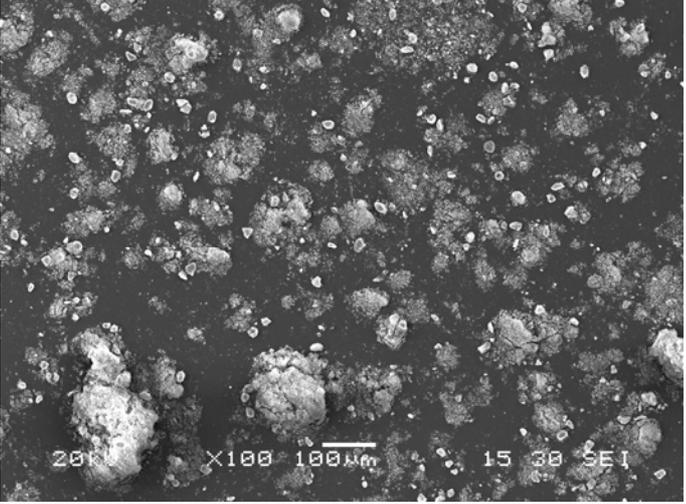
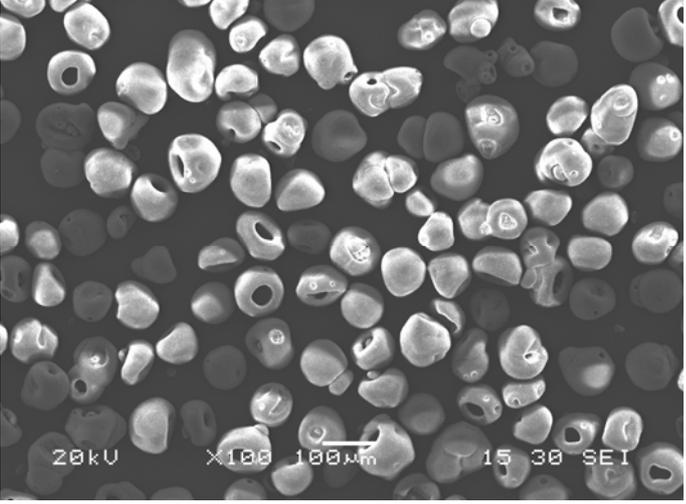


Anexo II

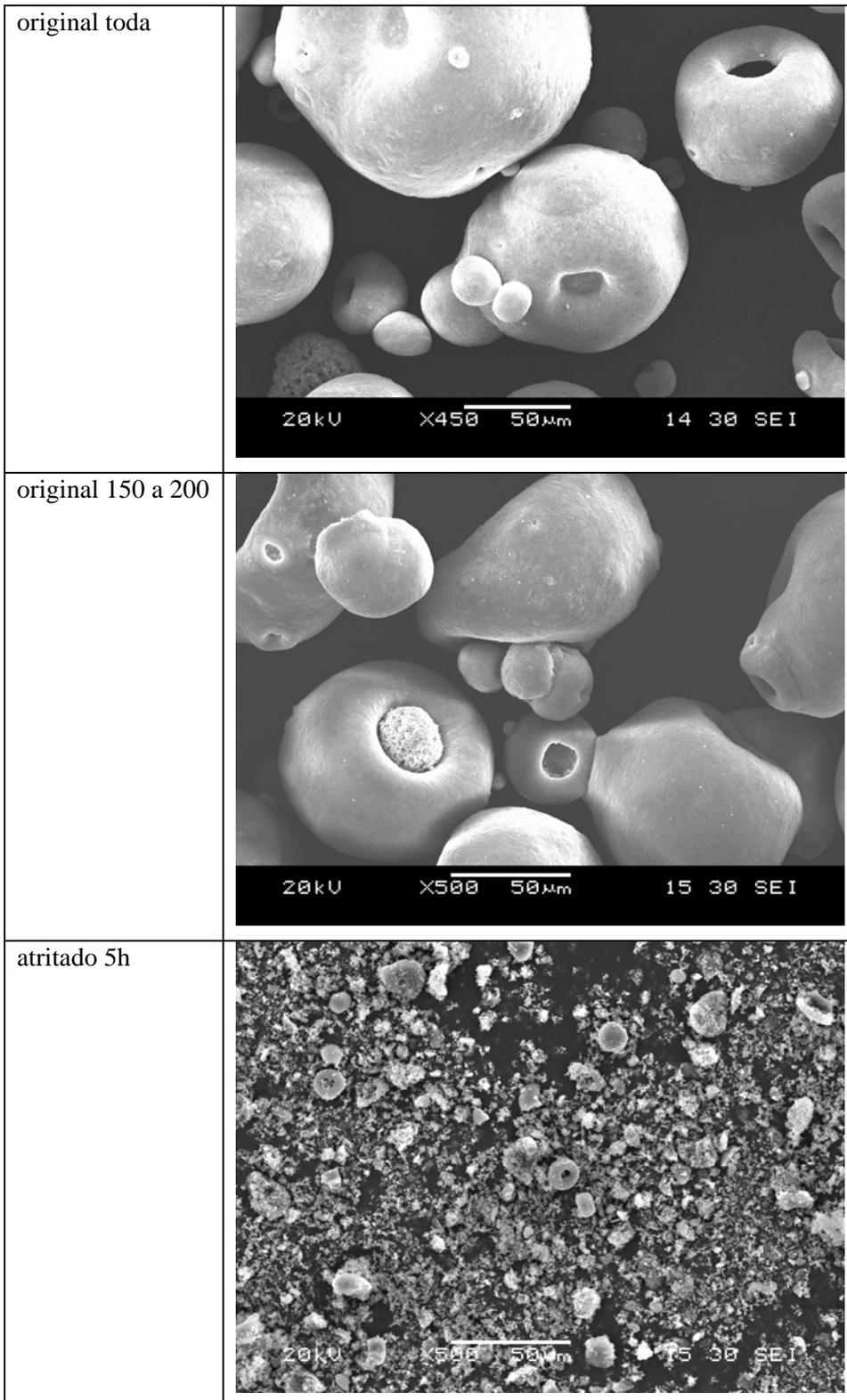
**MEV das Amostras de Catalisadores Modificados
com Emulsão de PMFS antes e após o Teste de
Atrito**

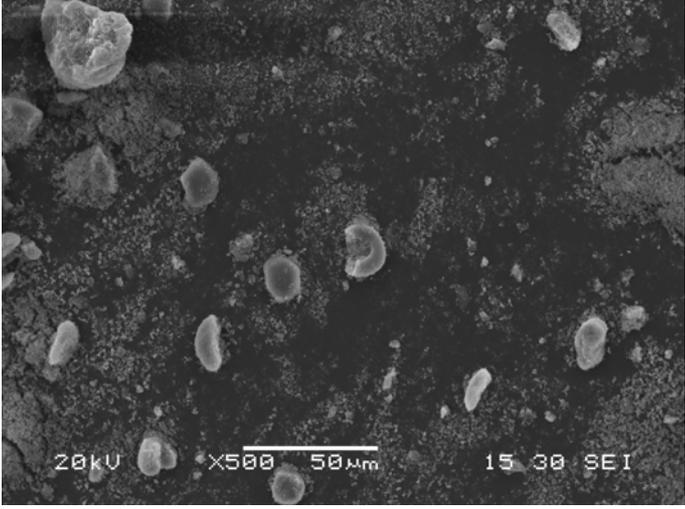
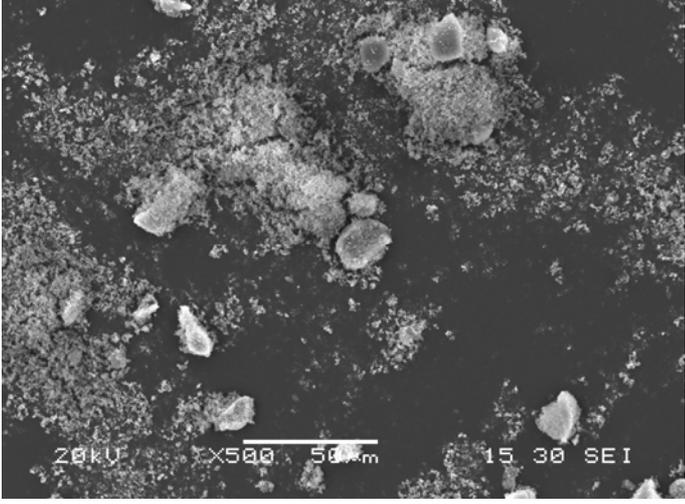
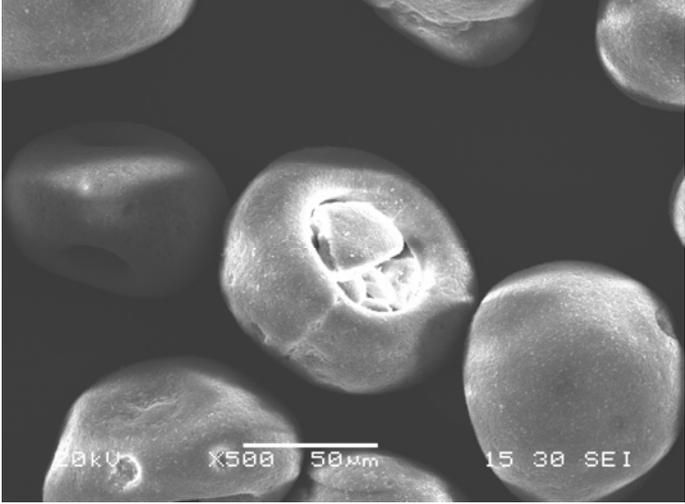
Ampliação de 100 x

<p>original toda C3-1322 100 a 200 mesh</p>	 <p>20kV X100 100µm 14 30 SEI</p>
<p>original 150 a 200</p>	 <p>20kV X100 100µm 15 30 SEI</p>
<p>atrito 5h</p>	 <p>20kV X100 100µm 15 30 SEI</p>

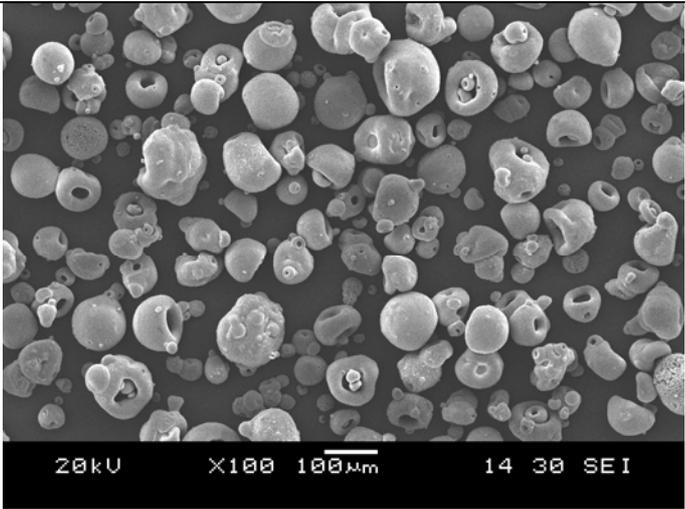
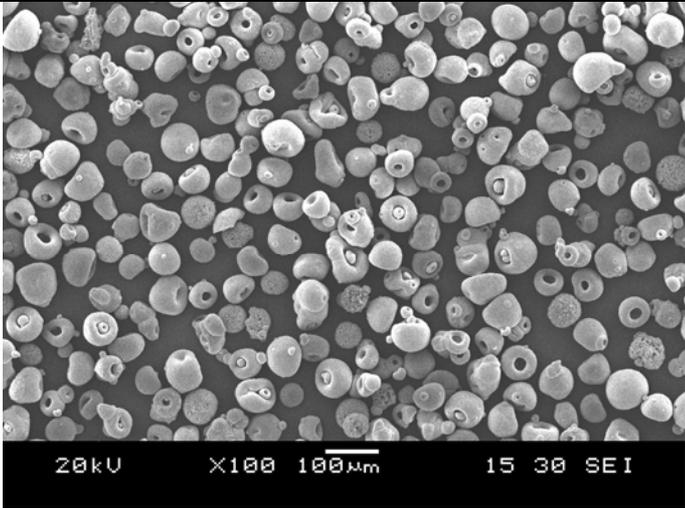
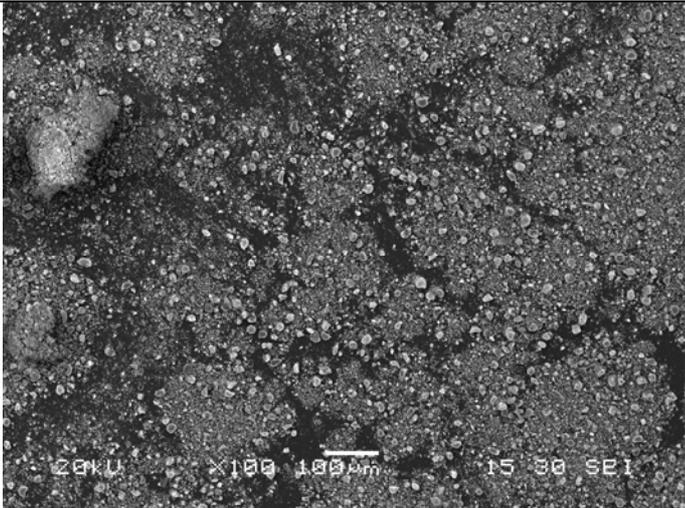
<p>atritado 10h</p>	
<p>atritado 20 h</p>	
<p>sobra na câmara</p>	

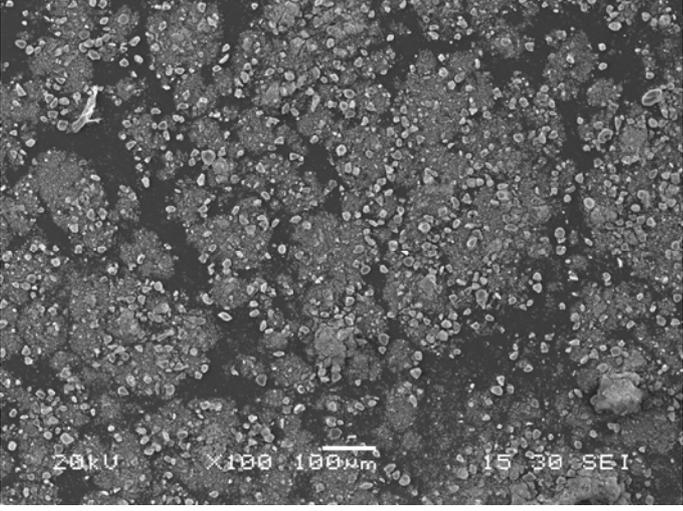
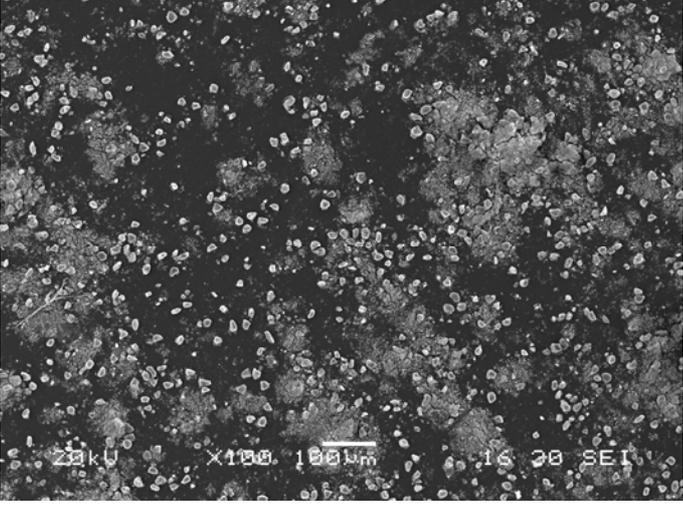
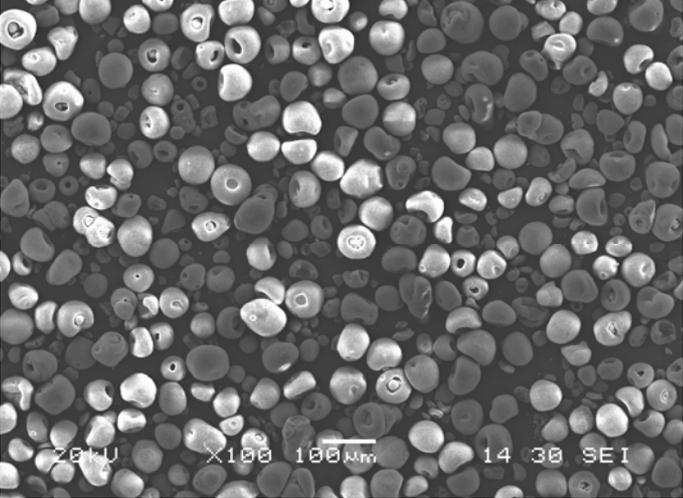
Ampliação de 500 vezes



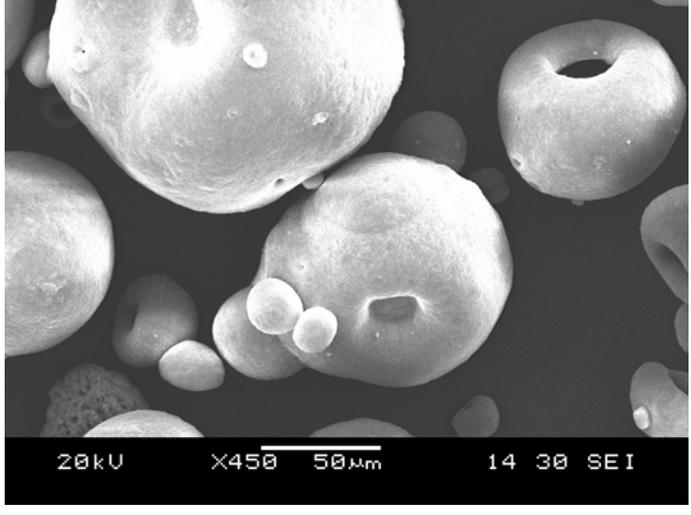
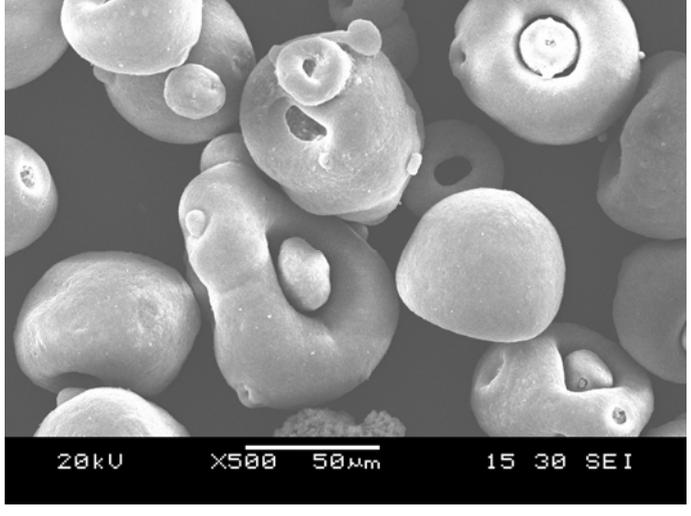
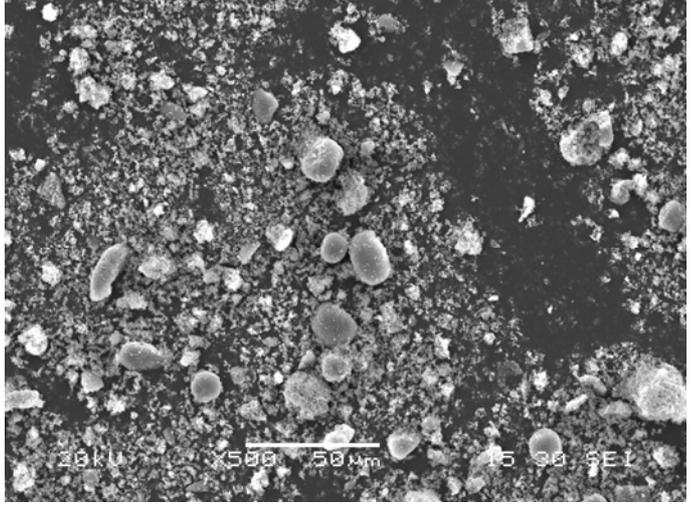
atritado 10h	
atritado 20 h	
sobra na câmara	

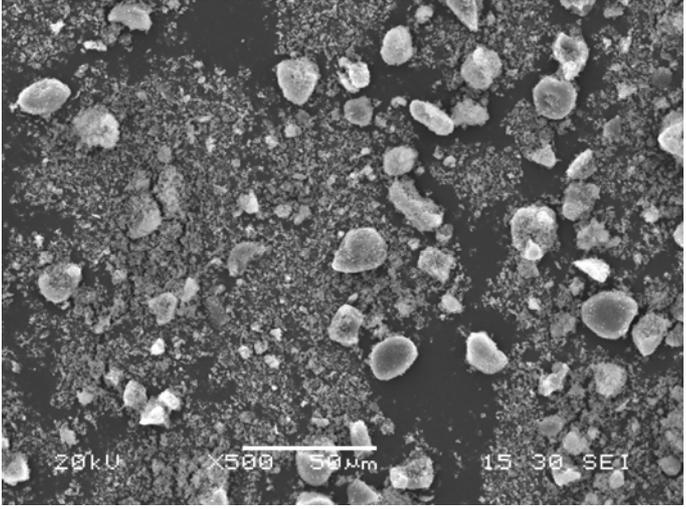
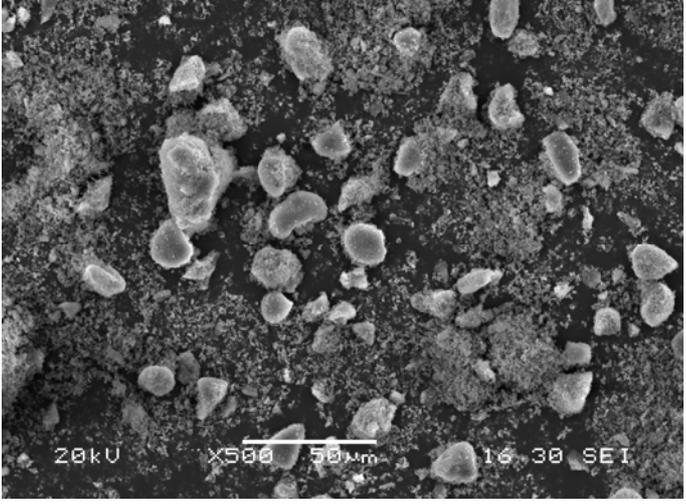
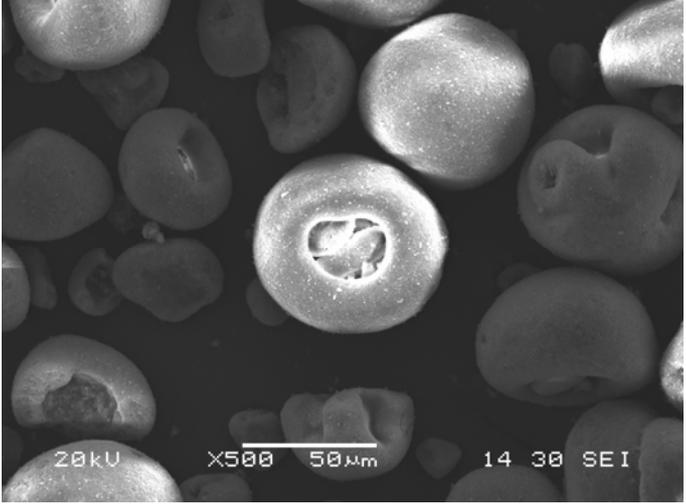
Ampliação de 100 x

<p>original toda C3-1322 200 a 325 mesh</p>	 <p>20kV X100 100µm 14 30 SEI</p> <p>This SEM image shows a collection of spherical particles of various sizes, ranging from approximately 1 to 10 micrometers. The particles have a textured, porous appearance with some internal voids visible. The background is dark, and the particles are light gray.</p>
<p>original 200 a 325</p>	 <p>20kV X100 100µm 15 30 SEI</p> <p>This SEM image shows a similar distribution of spherical particles as the first image, with sizes ranging from about 1 to 10 micrometers. The particles exhibit a porous, irregular morphology.</p>
<p>atritado 5h</p>	 <p>20kV X100 100µm 15 30 SEI</p> <p>This SEM image shows the particles after 5 hours of grinding. The particles are significantly smaller and more numerous than in the original samples, appearing as a dense field of fine, irregular particles. The overall texture is much finer and more uniform.</p>

atritado 10h	
atritado 20 h	
sobra na câmara	

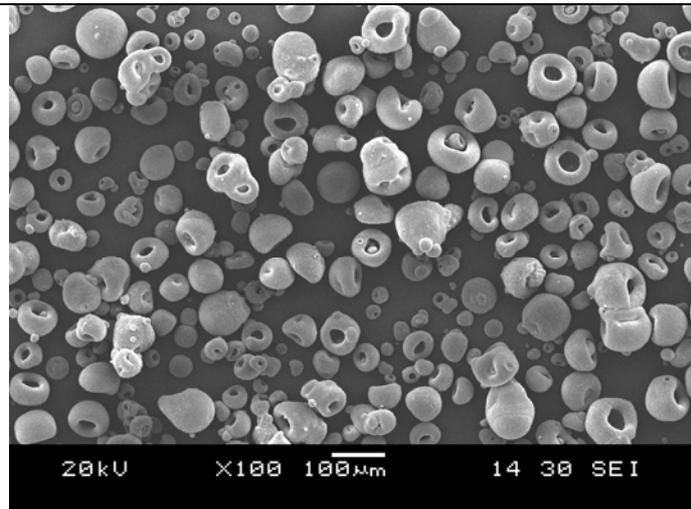
Ampliação de 500 vezes

original toda	 <p>20kV X450 50µm 14 30 SEI</p> <p>This SEM image shows several large, roughly spherical particles with irregular surfaces. Some particles have distinct circular or ring-like features on their surfaces. The background is dark, and the particles are brightly lit, highlighting their texture and morphology.</p>
original 200 a 325	 <p>20kV X500 50µm 15 30 SEI</p> <p>This SEM image provides a closer view of the particles, showing more detail of their irregular shapes and surface features. Some particles appear to have a central depression or a ring-like structure, similar to the larger particles in the first image.</p>
atritado 5h	 <p>20kV X500 50µm 15 30 SEI</p> <p>This SEM image shows the particles after 5 hours of grinding. The particles are significantly smaller and more numerous than in the previous images. They appear as a dense field of small, irregularly shaped particles, with some larger, more rounded fragments still visible.</p>

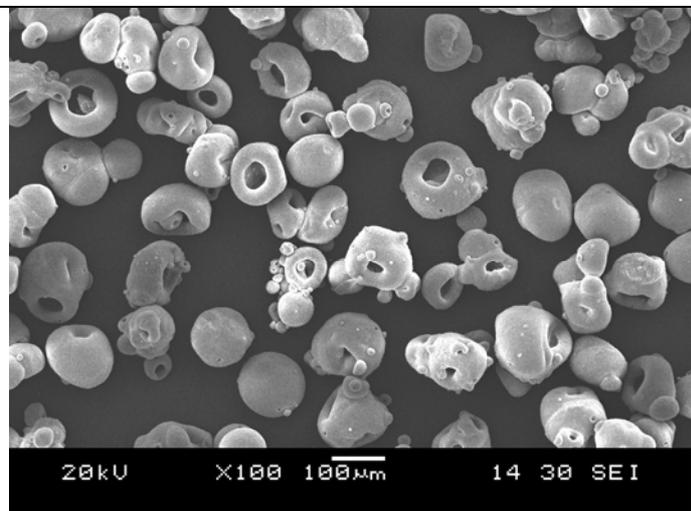
<p>atritado 10h</p>	
<p>atritado 20 h</p>	
<p>sobra na câmara</p>	

Ampliação 100 vezes

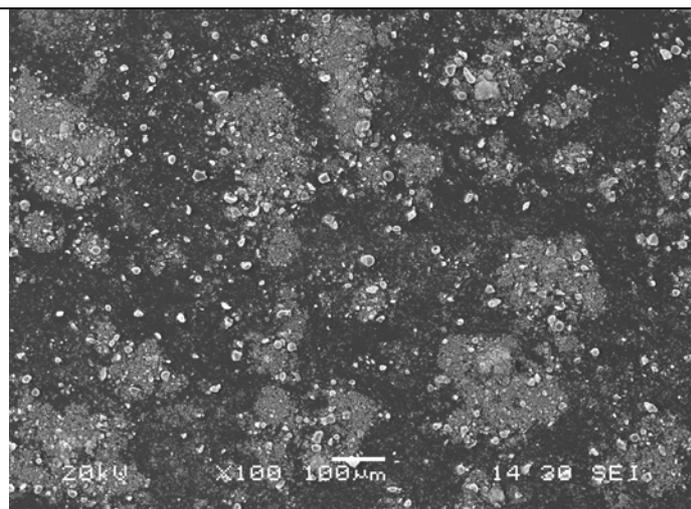
original toda
C3-1502 100 a 150
tratada com 8% de
siloxano

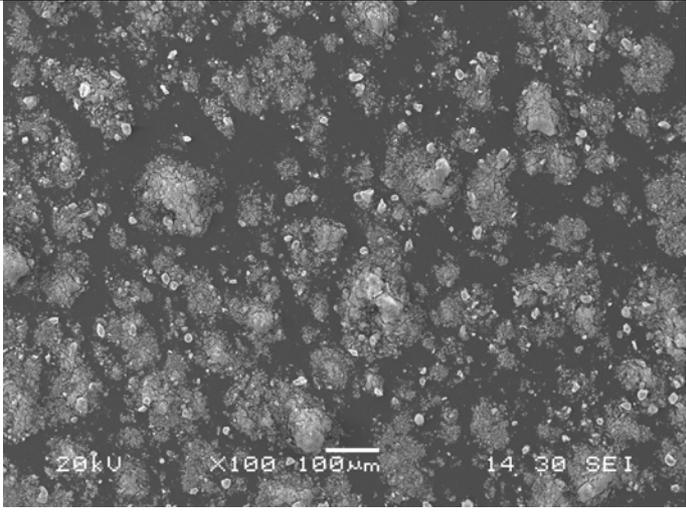
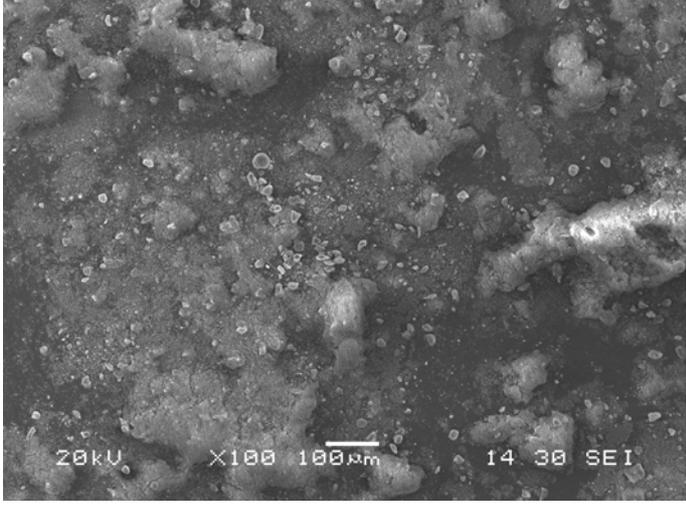
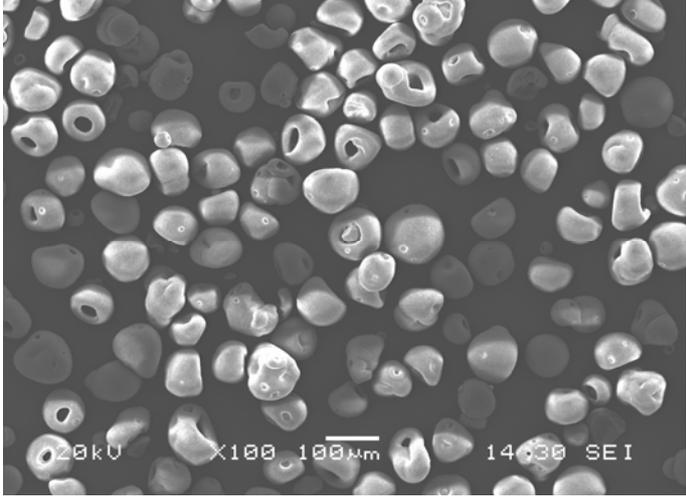


original de 100 a 150

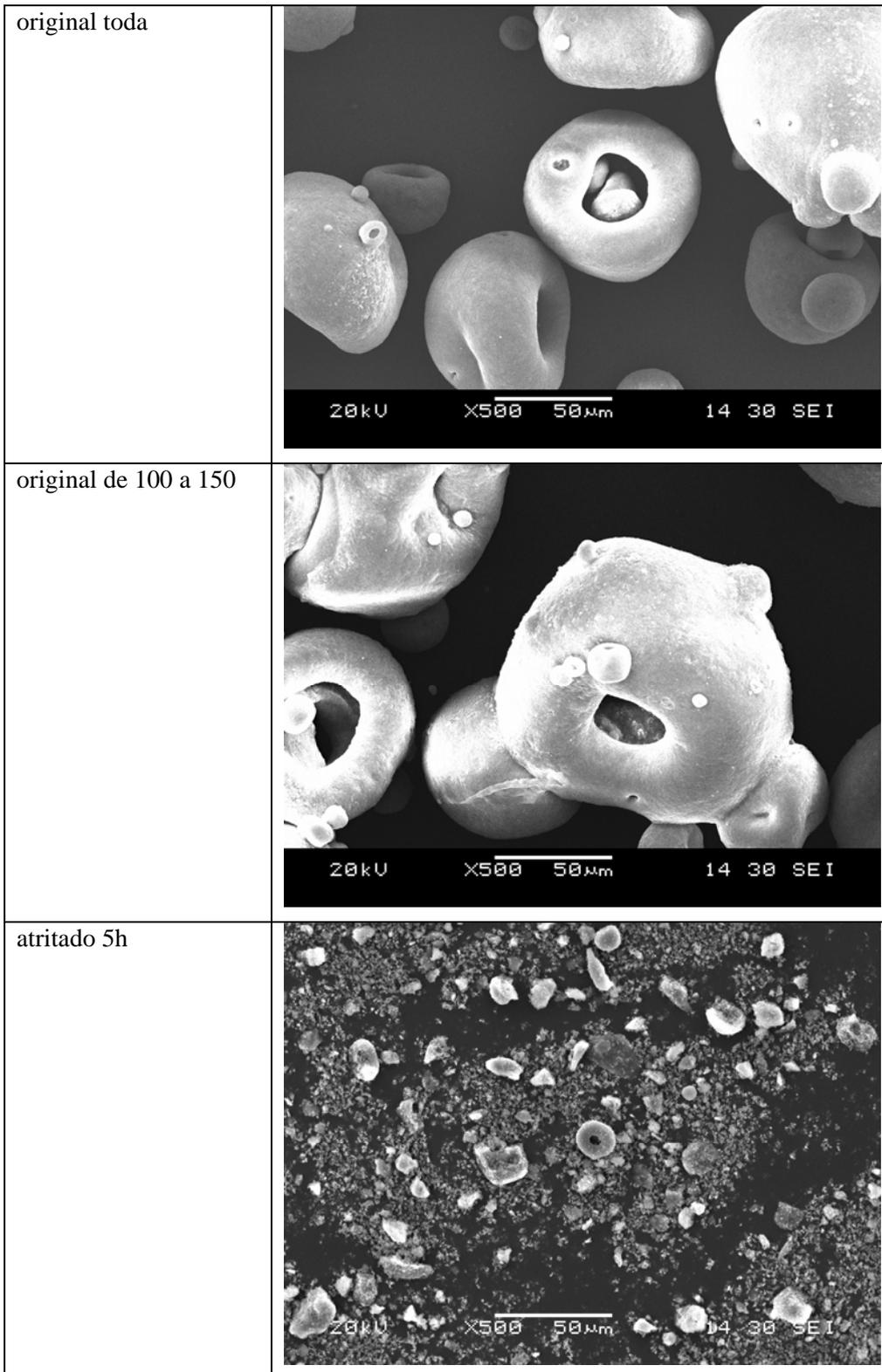


atritado 5h

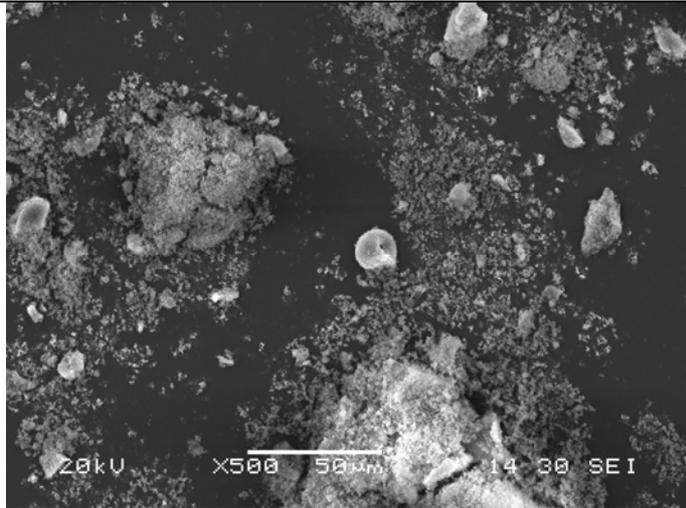


atritado 10h	
atritado 20h	
sobra na câmara	

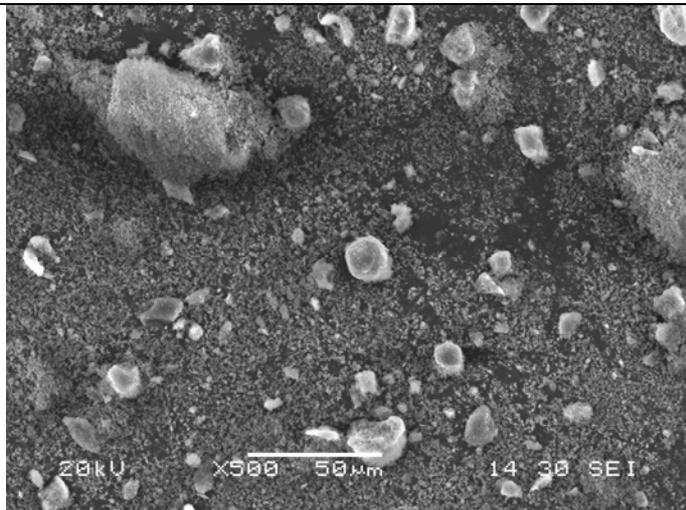
Ampliação 500 vezes



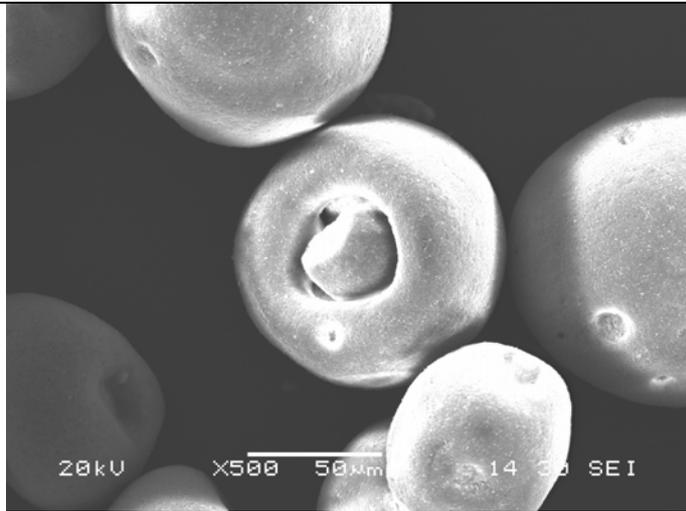
atritado 10h



atritado 20h

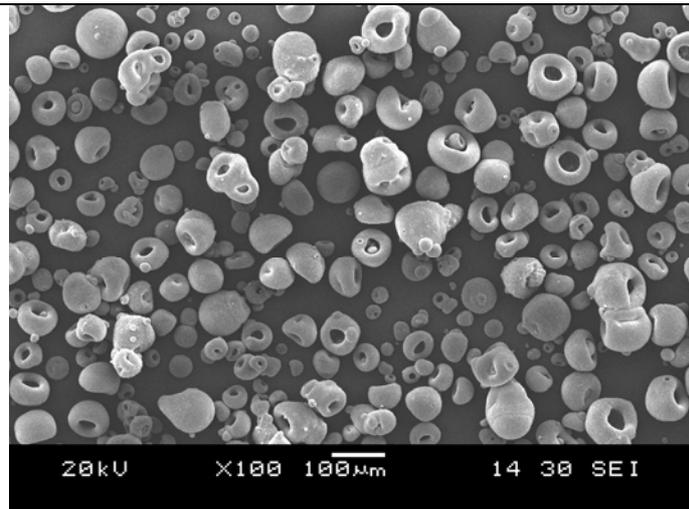


sobra na câmara

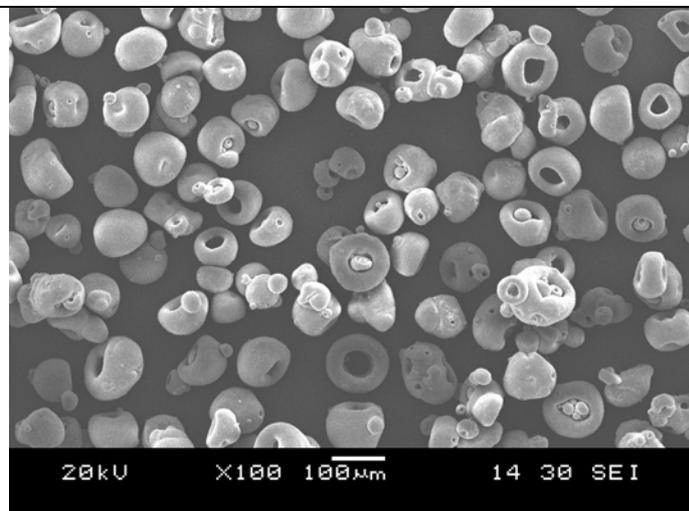


Ampliação 100 vezes

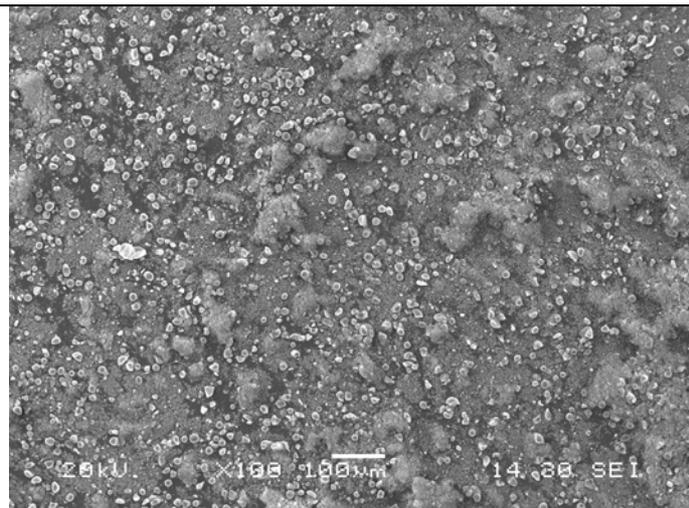
original toda
C3-1502 150 a 200
tratada com 8% de
siloxano

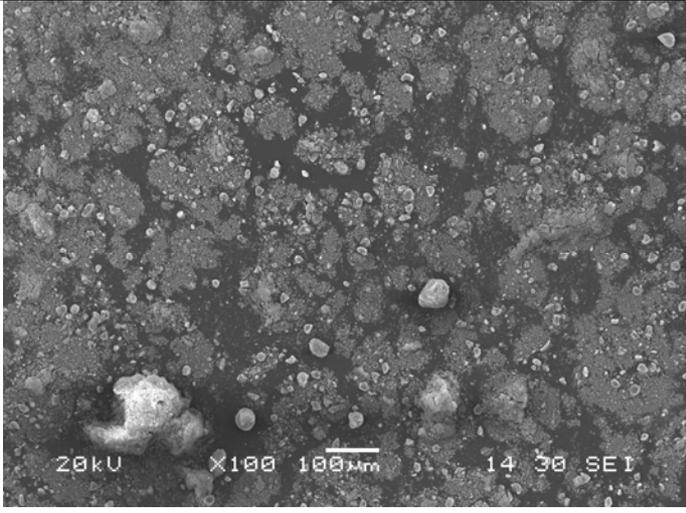
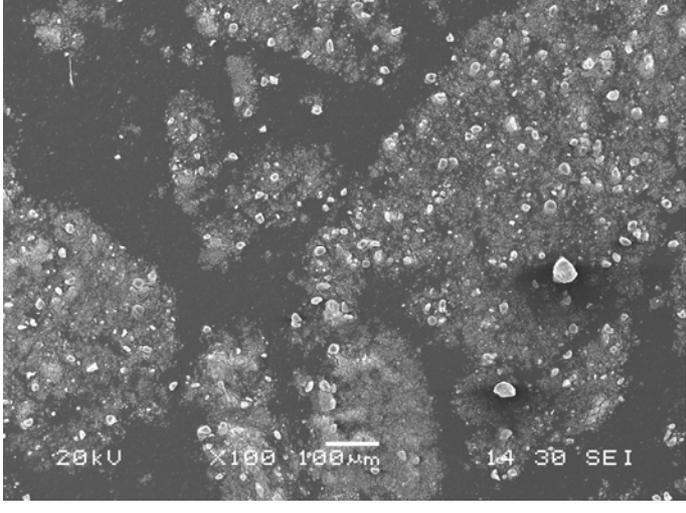
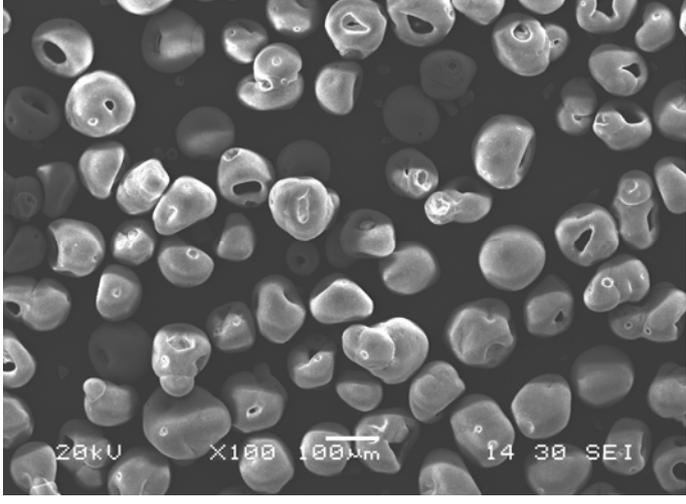


original de 150 a 200

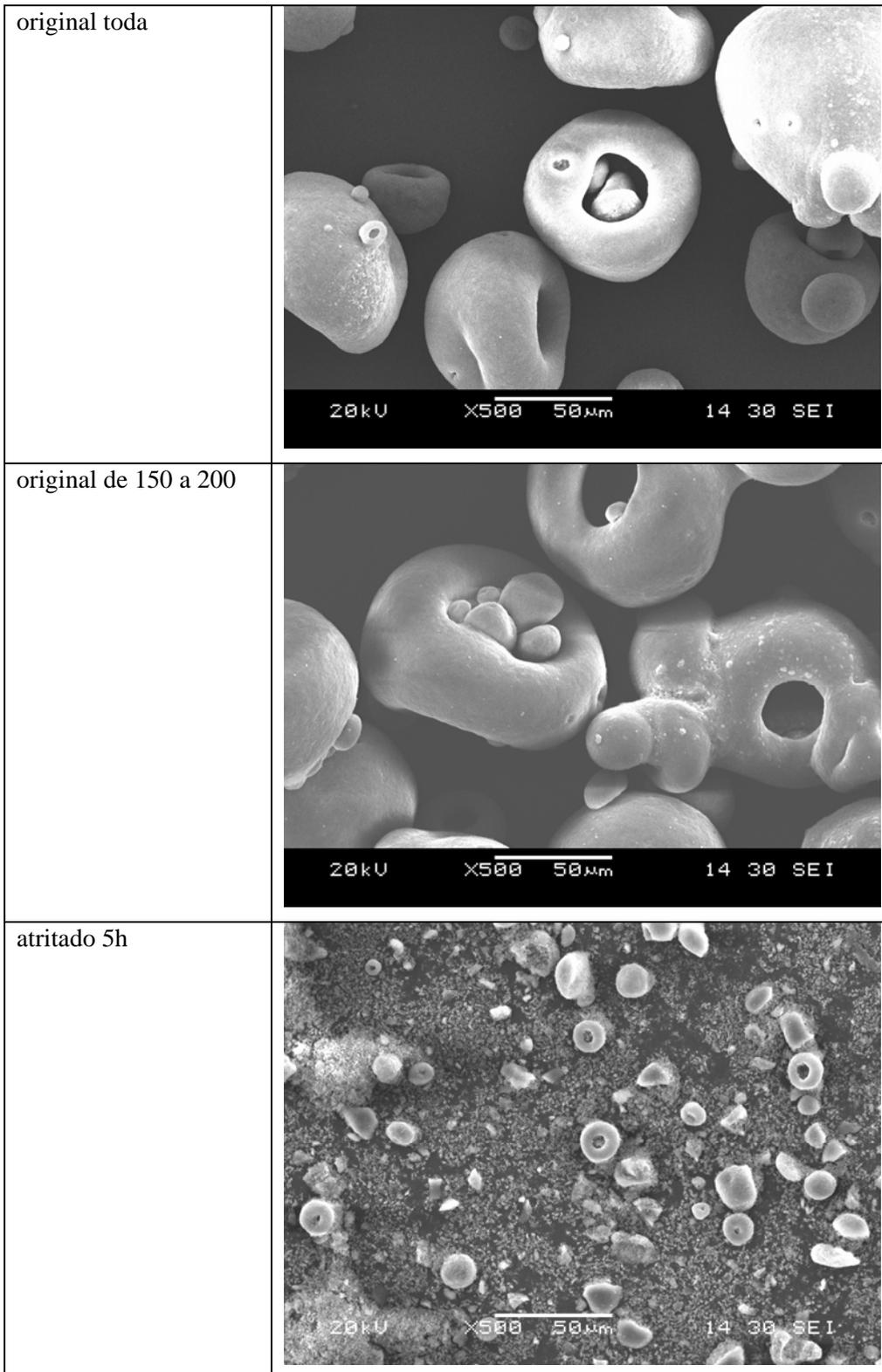


atritado 5h

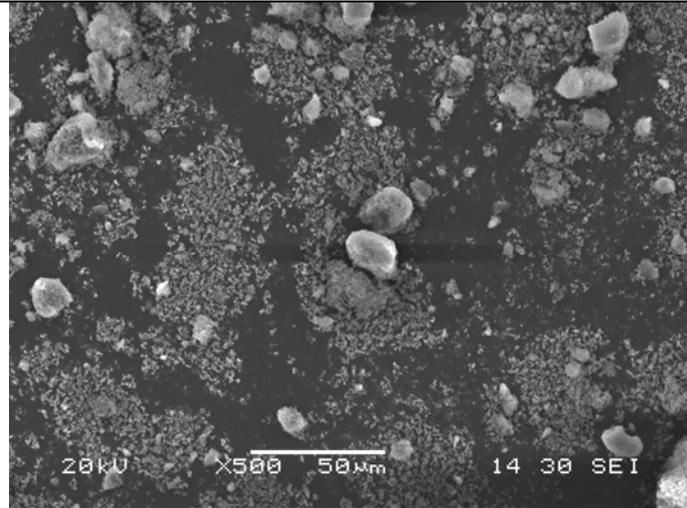


atritado 10h	
atritado 20h	
sobra na câmara	

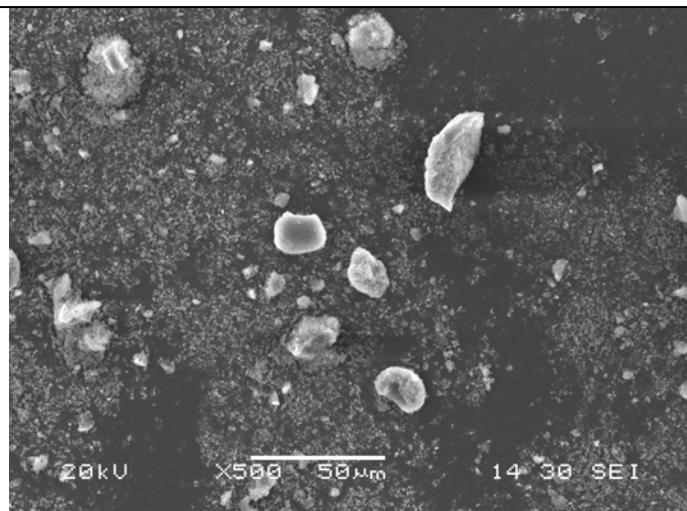
Ampliação 500 vezes



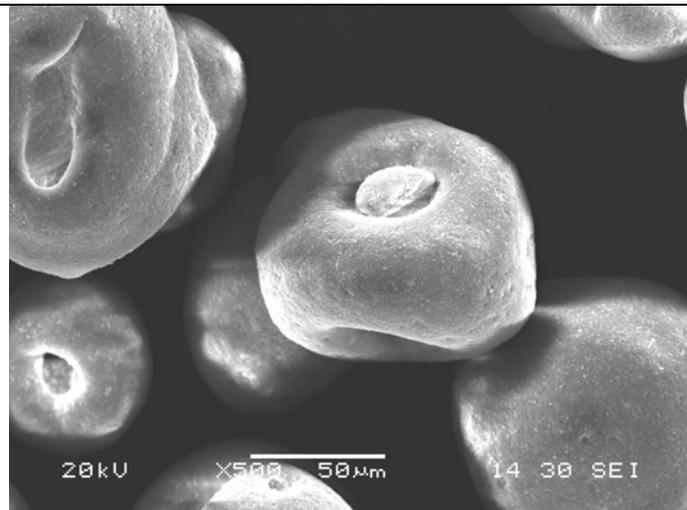
atritado 10h



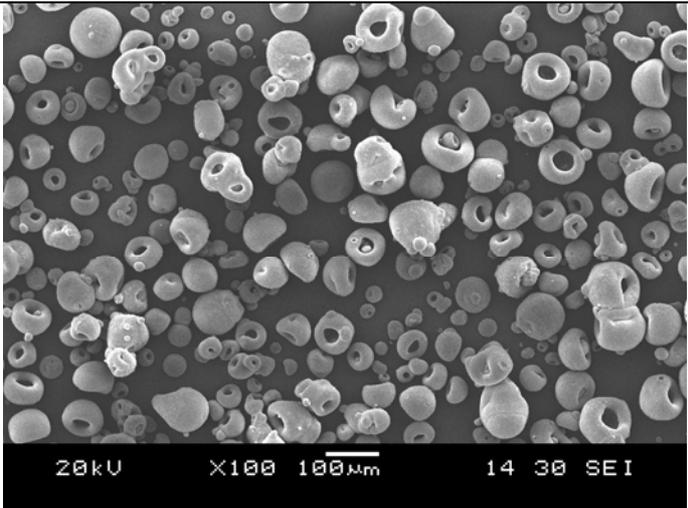
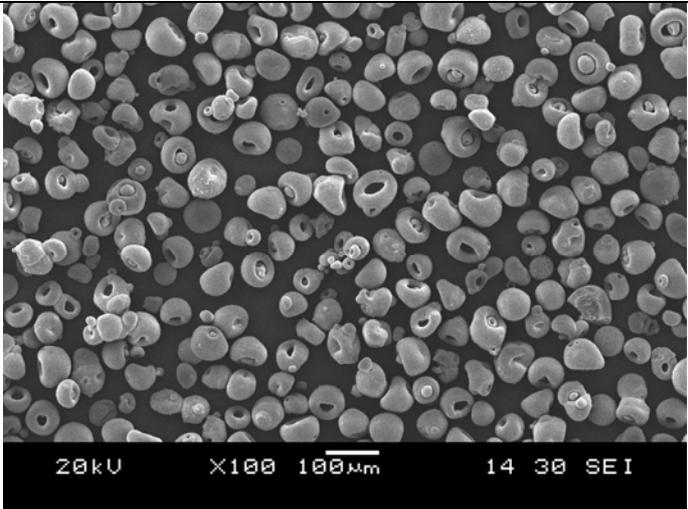
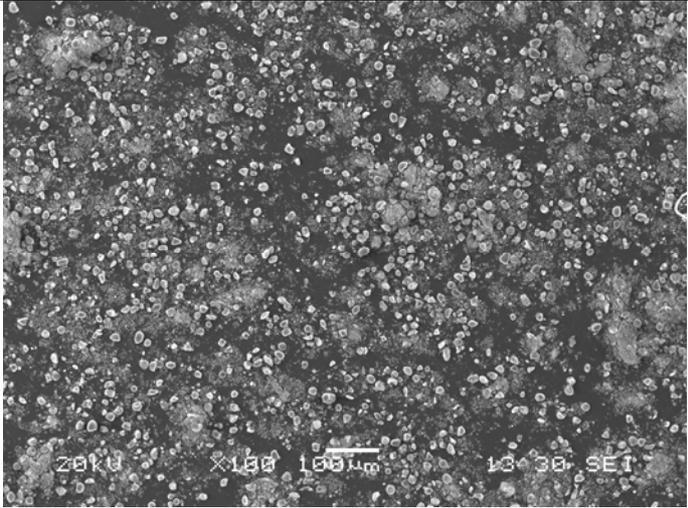
atritado 20h

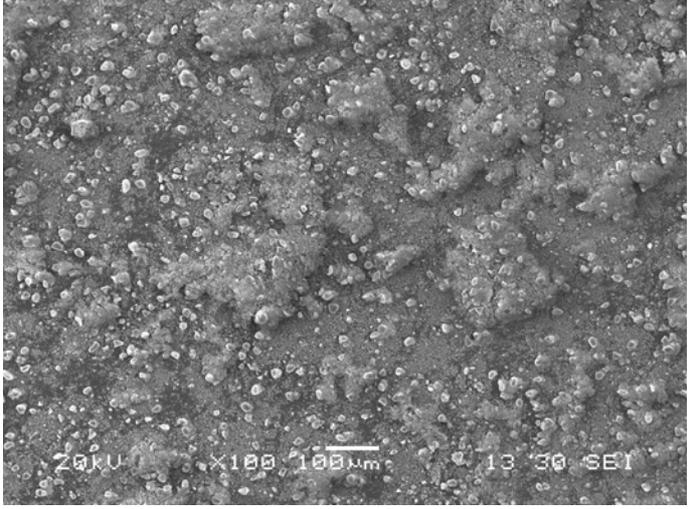
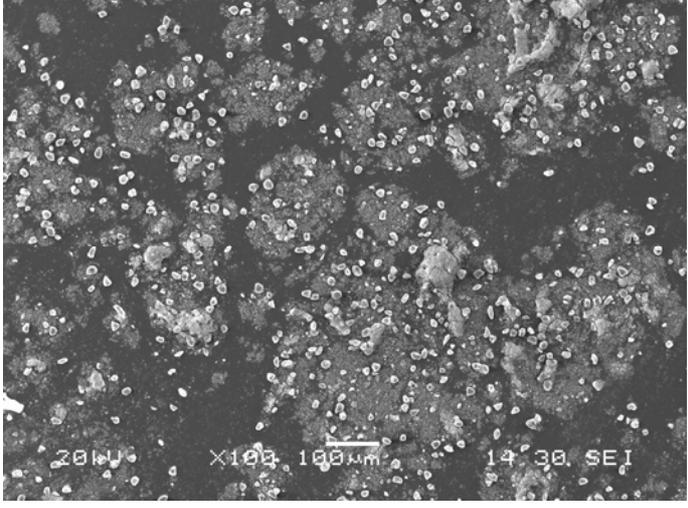
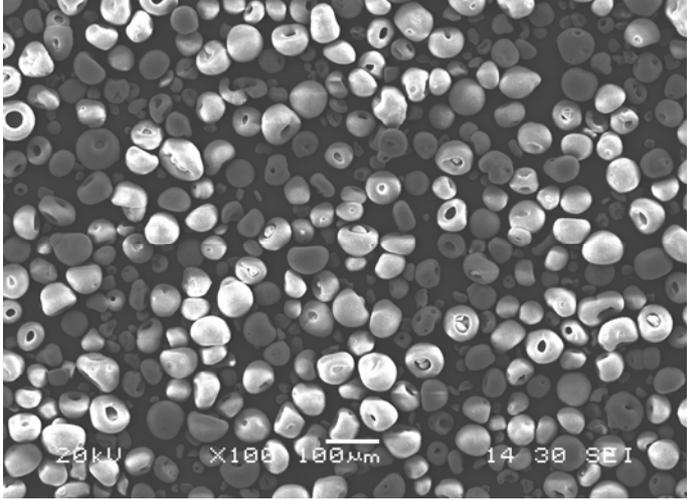


sobra na câmara

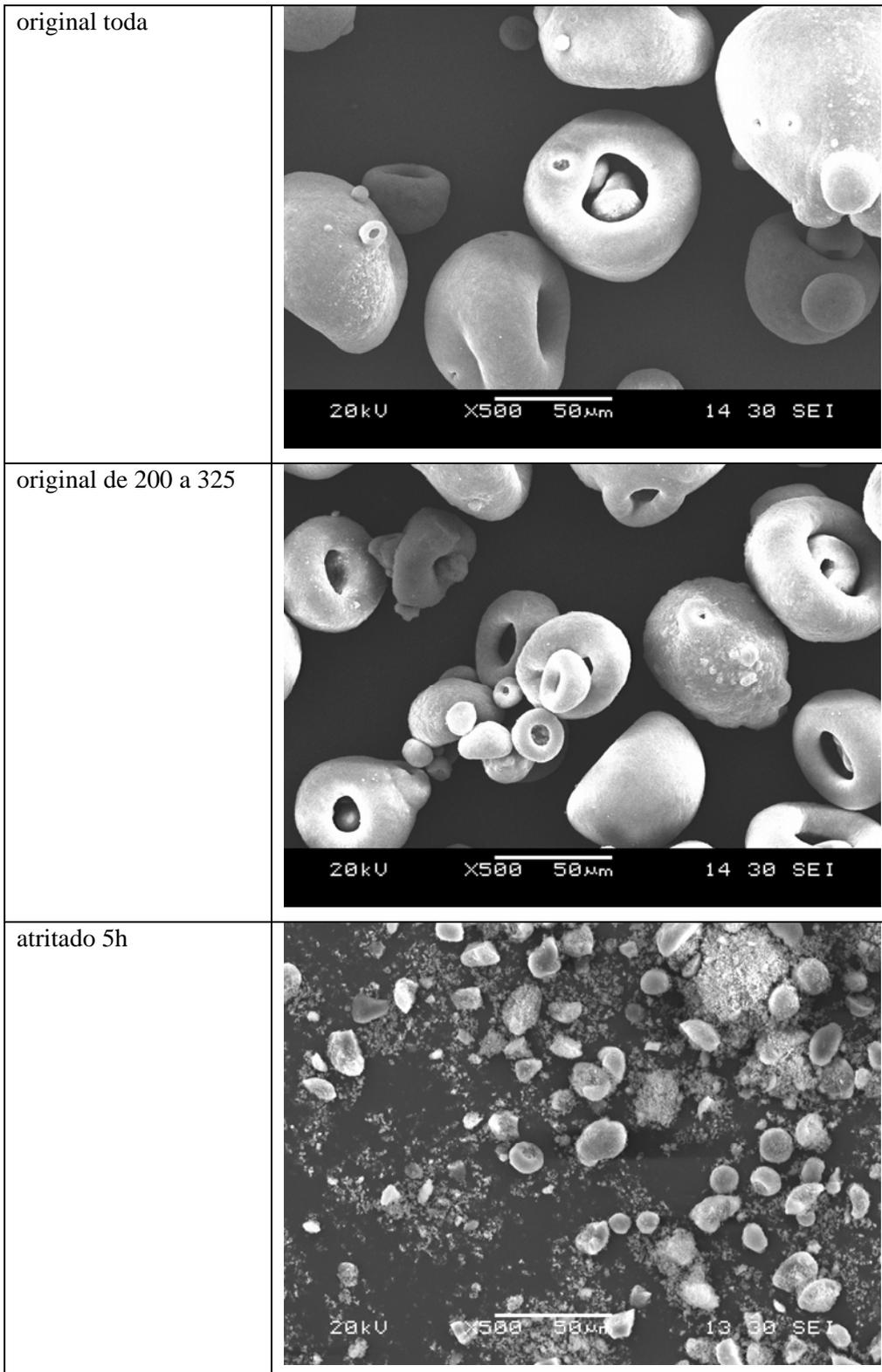


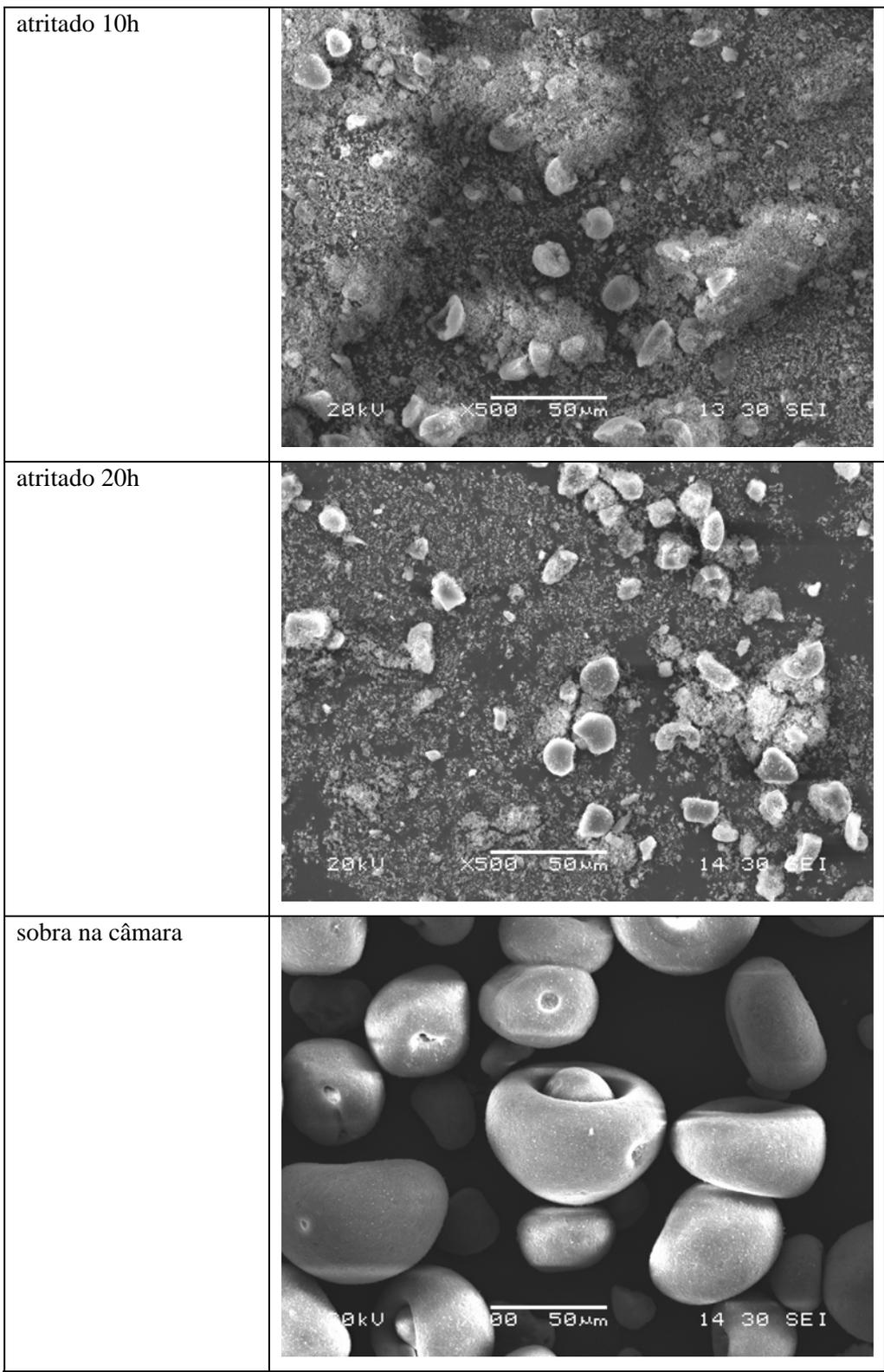
Ampliação 100 vezes

<p>original toda C3-1502 200 a 325 tratada com 8% de siloxano</p>	 <p>20kV X100 100µm 14 30 SEI</p> <p>This SEM image shows a collection of spherical particles with a porous, shell-like structure. The particles vary in size and are densely packed. The surface appears relatively smooth but has a distinct porous texture. Technical data at the bottom reads: 20kV X100 100µm 14 30 SEI.</p>
<p>original de 200 a 325</p>	 <p>20kV X100 100µm 14 30 SEI</p> <p>This SEM image shows a collection of spherical particles with a porous, shell-like structure, similar to the first image. The particles are densely packed and show a consistent porous morphology. Technical data at the bottom reads: 20kV X100 100µm 14 30 SEI.</p>
<p>atritado 5h</p>	 <p>20kV X100 100µm 14 30 SEI</p> <p>This SEM image shows the particles after 5 hours of abrasion. The particles are significantly smaller and more fragmented compared to the untreated samples. The porous structure is largely lost, resulting in a much finer and more irregular distribution of particles. Technical data at the bottom reads: 20kV X100 100µm 14 30 SEI.</p>

<p>atritado 10h</p>	
<p>atritado 20h</p>	
<p>sobra na câmara</p>	

Ampliação 500 vezes





Anexo III

**Testes Catalíticos em Unidade ACE com os
Catalisadores Modificados com Siloxanos**

**TABLE 3b: COMPARISONS AT CONSTANT CONVERSION
TESTUNIT ACE2**

CATALYST	C3-1500	C3-1501	C3-1502	C3-1322
Catalyst I.D. fresh	C 3 - 1500	C 3 - 1501	C3-1502	C3-1322
Catalyst I.D. deactivated	0	0	0	0
Feed I.D.	BR C111	BR C111	BR C111	BR C111
Cracking temperature, F	995	995	995	995
Cracking temperature, °C	535	535	535	535
Conversion, wt%	68.00	68.00	68.00	68.00
Conv./(100-Conv.)	2.13	2.13	2.13	2.13
Catalyst-to-Oil wt/wt	5.14	6.67	6.26	6.80
Delta Coke, wt%	1.11	0.92	0.95	0.94
YIELDS, WT%				
Coke	5.72	6.14	5.94	6.36
Dry gas	2.75	2.67	2.68	2.72
Hydrogen	0.07	0.07	0.09	0.10
Hydrogen sulfide	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	1.37	1.32	1.34	1.39
Ethane	0.69	0.67	0.67	0.61
Ethylene	0.62	0.62	0.59	0.62
Propane	1.16	1.06	0.94	1.15
Propylene	4.01	3.88	3.98	5.61
n-Butane	0.85	0.76	0.70	0.73
Isobutane	3.92	3.67	3.43	4.06
C4 Olefins	3.79	3.59	4.12	5.05
1-Butene	0.85	0.81	0.88	0.98
Isobutylene	1.08	1.02	1.25	1.68
c-2-Butene	0.77	0.73	0.83	0.99
t-2-Butene	1.09	1.03	1.16	1.41
Butadiene	0.00	0.00	0.00	0.00
Gasoline	45.80	46.23	46.21	42.32
LCO	17.66	17.26	17.92	17.59
Bottoms	14.34	14.74	14.08	14.41
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Selectivities and Misc.:				
H2/C1	0.052	0.052	0.066	0.072
(C1 + C2s)/i-C4	0.701	0.727	0.782	0.669
LPG	13.73	12.97	13.17	16.60
LPG/Conversion	0.202	0.191	0.194	0.244
C3=/C3s	0.775	0.785	0.808	0.830
C4=/C4s	0.443	0.447	0.500	0.513
i-C4=/C4=	0.285	0.284	0.303	0.332
i-C4/C4s	0.458	0.458	0.416	0.413
Vol. gas, nm3/ton feed	79	75	76	92
Gasoline/Conversion	0.674	0.680	0.680	0.622
LCO/Bottoms	1.232	1.170	1.273	1.221

TABLE 3a: COMPARISONS AT CONSTANT CTO
TESTUNIT ACE2

CATALYST	C3-1500	C3-1501	C3-1502	C3-1322
Catalyst I.D. fresh	C 3 - 1500	C 3 - 1501	C3-1502	C3-1322
Catalyst I.D. deactivated	0	0	0	0
Feed I.D.	BR C111	BR C111	BR C111	BR C111
Cracking temperature, F	995	995	995	995
Cracking temperature,	535	535	535	535
Conversion, wt%	66.32	54.43	64.45	57.16
Conv./((100-Conv.)	1.97	1.19	1.81	1.33
Catalyst-to-Oil wt/wt	4.50	4.50	4.50	4.50
Delta Coke, wt%	1.16	0.70	1.12	0.96
YIELDS, WT%				
Coke	5.23	3.16	5.02	4.30
Dry gas	2.66	1.50	2.53	2.78
Hydrogen	0.07	0.07	0.10	0.09
Hydrogen sulfide	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	1.32	0.62	1.23	0.97
Ethane	0.68	0.47	0.65	0.50
Ethylene	0.59	0.35	0.54	1.22
Propane	1.10	0.50	0.89	0.74
Propylene	3.87	2.73	3.64	4.29
n-Butane	0.80	0.41	0.63	0.45
Isobutane	3.67	2.03	3.03	2.54
C4 Olefins	3.71	1.25	3.86	4.20
1-Butene	0.83	0.31	0.82	0.79
Isobutylene	1.09	0.46	1.25	1.58
c-2-Butene	0.74	0.20	0.75	0.75
t-2-Butene	1.05	0.28	1.05	1.09
Butadiene	0.00	0.00	0.00	0.00
Gasoline	45.27	42.83	44.85	37.85
LCO	18.14	22.13	18.99	19.57
Bottoms	15.55	23.43	16.56	23.27
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Selectivities and Misc.:				
H2/C1	0.055	0.107	0.082	0.097
(C1 + C2s)/i-C4	0.724	0.740	0.835	1.095
LPG	13.16	6.93	12.05	12.23
LPG/Conversion	0.198	0.127	0.187	0.214
C3=/C3s	0.778	0.845	0.804	0.853
C4=/C4s	0.453	0.338	0.513	0.584
i-C4=/C4=	0.294	0.371	0.323	0.375
i-C4/C4s	0.449	0.550	0.403	0.353
Vol. gas, nm3/ton feed	76	50	71	74
Gasoline/Conversion	0.683	0.787	0.696	0.662
LCO/Bottoms	1.167	0.945	1.146	0.841

TABLE 3c: COMPARISONS AT CONSTANT COKE TESTUNIT ACE2

CATALYST	C3-1500	C3-1501	C3-1502	C3-1322
Catalyst I.D. fresh	C 3 - 1500	C 3 - 1501	C3-1502	C3-1322
Catalyst I.D.	0	0	0	0
Feed I.D.	BR C111	BR C111	BR C111	BR C111
Cracking temperature,	995	995	995	995
Cracking temperature,	535	535	535	535
Conversion, wt%	65.47	64.01	64.35	61.47
Conv./((100-Conv.))	1.90	1.78	1.81	1.60
Catalyst-to-Oil wt/wt	4.22	5.91	4.46	5.28
Delta Coke, wt%	1.19	0.85	1.12	0.95
YIELDS, WT%				
Coke	5.00	5.00	5.00	5.00
Dry gas	2.62	2.23	2.53	2.69
Hydrogen	0.07	0.07	0.10	0.10
Hydrogen sulfide	0.00	0.00	0.00	0.00
Methane	1.30	1.04	1.23	1.12
Ethane	0.67	0.60	0.65	0.54
Ethylene	0.57	0.52	0.54	0.94
Propane	1.08	0.84	0.88	0.88
Propylene	3.80	3.48	3.63	4.76
n-Butane	0.78	0.63	0.63	0.54
Isobutane	3.56	3.06	3.02	3.04
C4 Olefins	3.66	3.82	3.85	4.54
1-Butene	0.81	0.83	0.82	0.86
Isobutylene	1.09	1.16	1.24	1.64
c-2-Butene	0.73	0.77	0.74	0.84
t-2-Butene	1.03	1.06	1.04	1.20
Butadiene	0.00	0.00	0.00	0.00
Gasoline	44.99	44.95	44.81	40.03
LCO	18.33	18.59	19.02	19.52
Bottoms	16.20	17.39	16.63	19.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Selectivities and Misc.:				
H2/C1	0.057	0.065	0.083	0.087
(C1 + C2s)/i-C4	0.736	0.728	0.836	0.884
LPG	12.87	11.83	12.02	13.76
LPG/Conversion	0.197	0.185	0.187	0.224
C3=/C3s	0.779	0.805	0.804	0.844
C4=/C4s	0.457	0.509	0.513	0.558
i-C4=/C4=	0.298	0.304	0.323	0.361
i-C4/C4s	0.445	0.407	0.403	0.375
Vol. gas, nm3/ton feed	75	66	70	81
Gasoline/Conversion	0.687	0.702	0.696	0.651
LCO/Bottoms	1.132	1.069	1.143	1.027

FIGURE 1, ACE2
CONVERSION, WT%-vs- CATALYST-TO-OIL, WT/WT

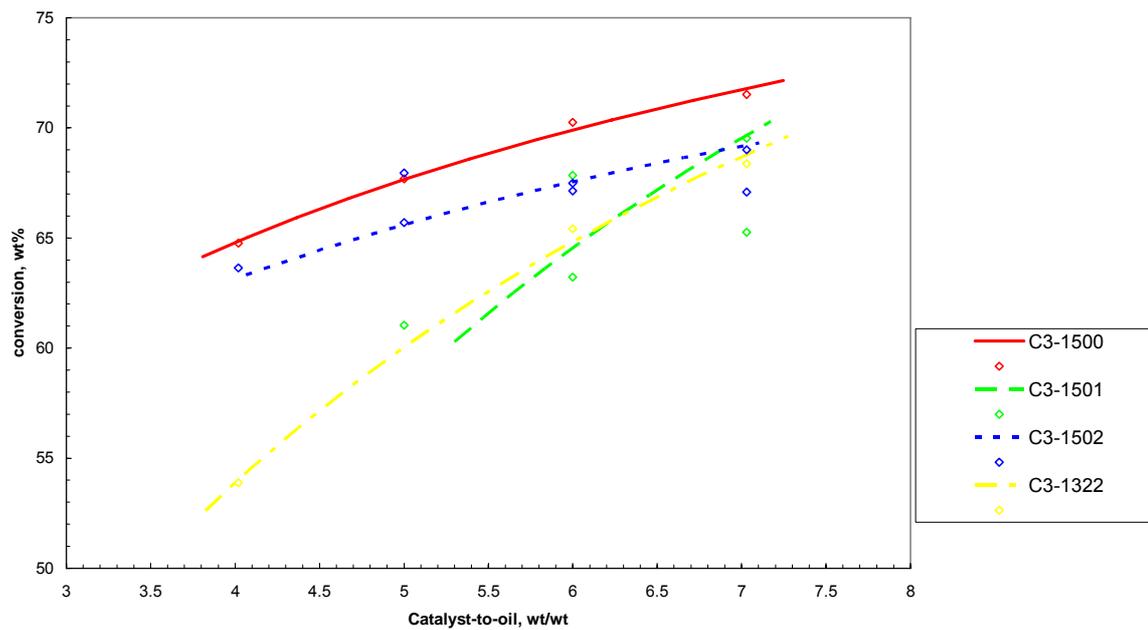


FIGURE 2, ACE2
DELTA COKE, WT%-vs- CATALYST-TO-OIL, WT/WT

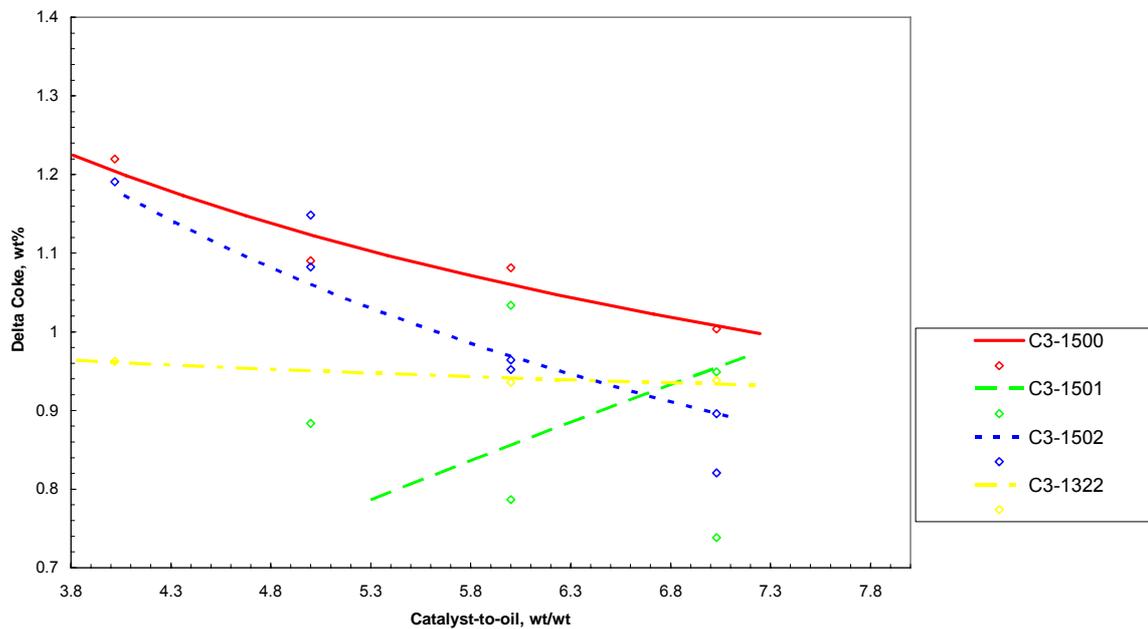


FIGURE 3, ACE2
DELTA COKE, WT% -vs- CATALYST-TO-OIL, WT/WT

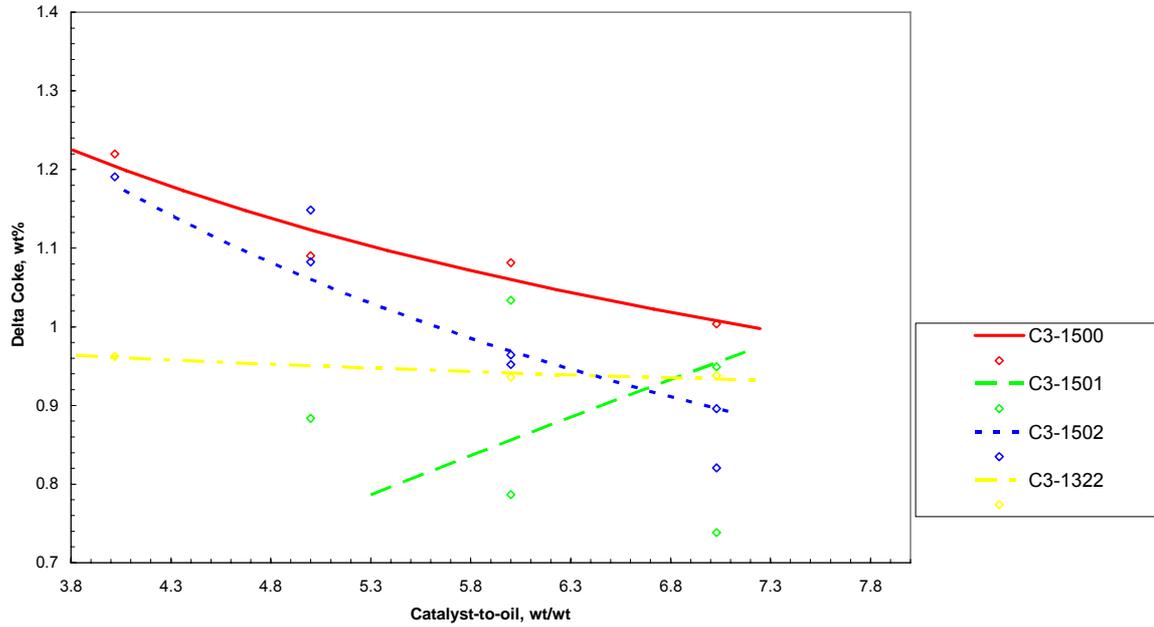


FIGURE 4, ACE2
DRY GAS, WT% -vs- CONVERSION, WT%

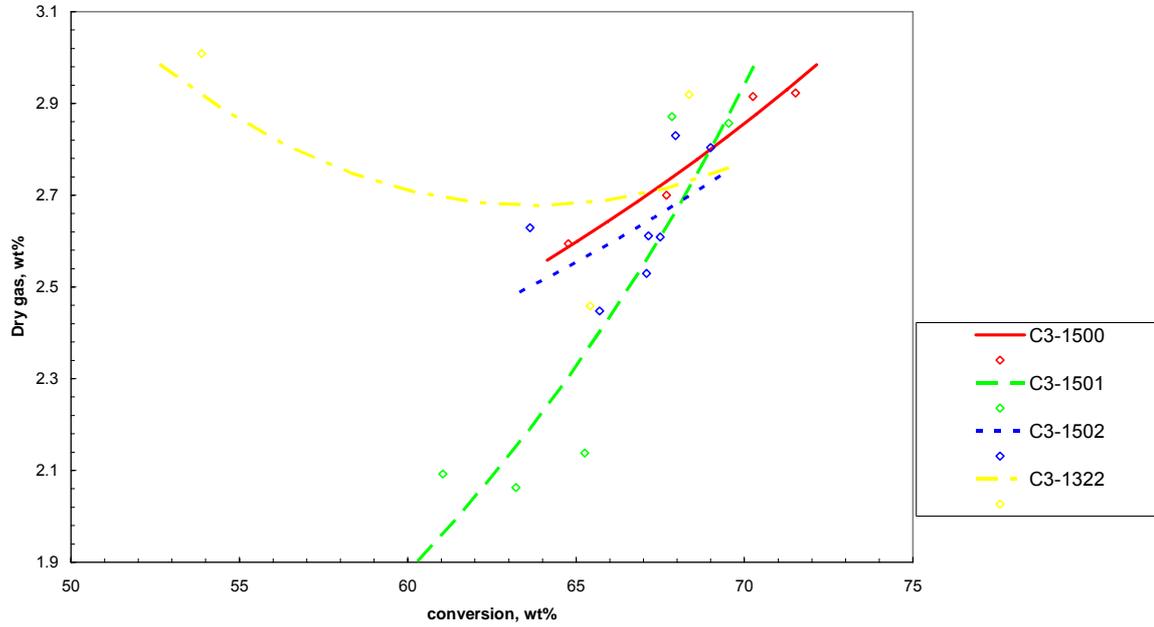


FIGURE 4.1, ACE2
HYDROGEN, WT% -vs- CONVERSION, WT%

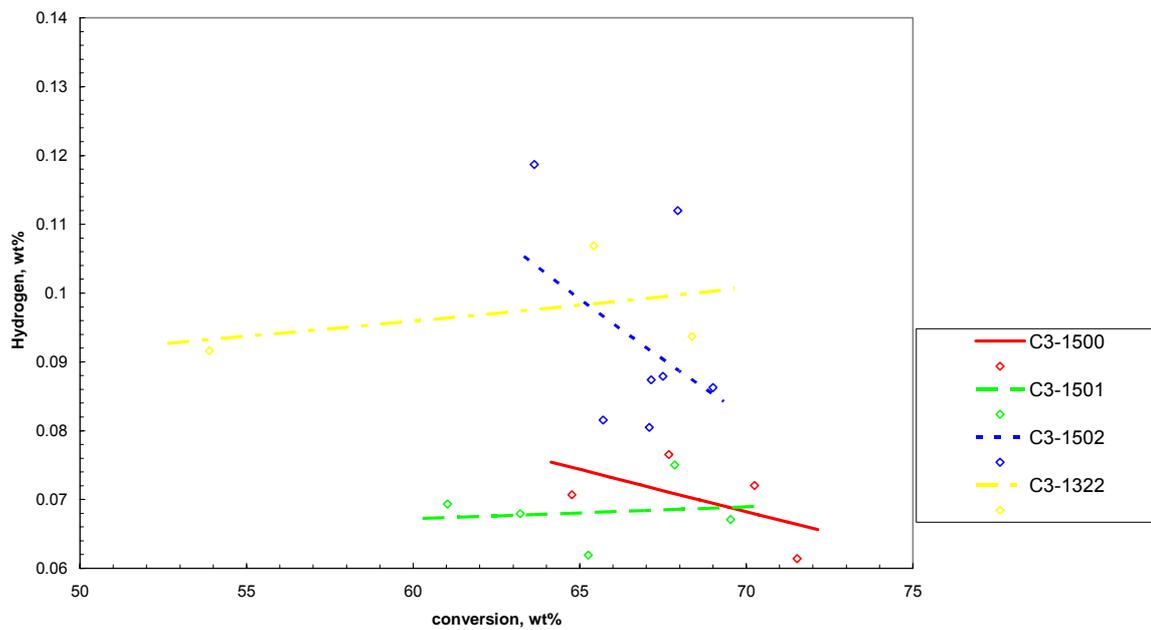


FIGURE 5, ACE2
LPG, WT% -vs- CONVERSION, WT%

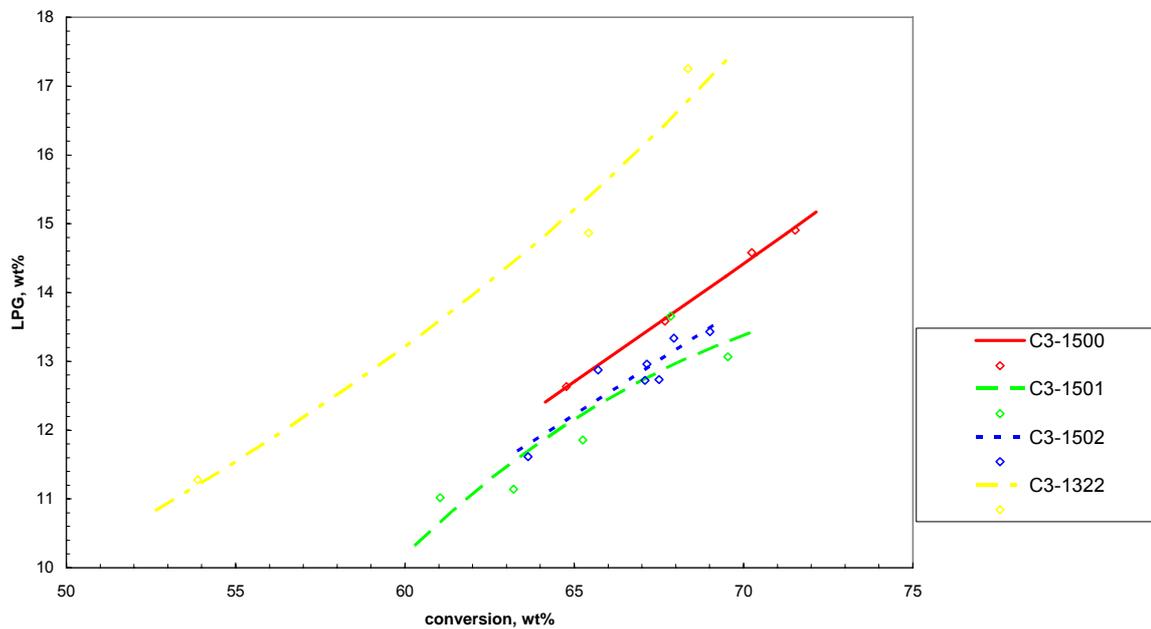


FIGURE 6, ACE2
C3=/TOTAL C3s -vs- CONVERSION, WT%

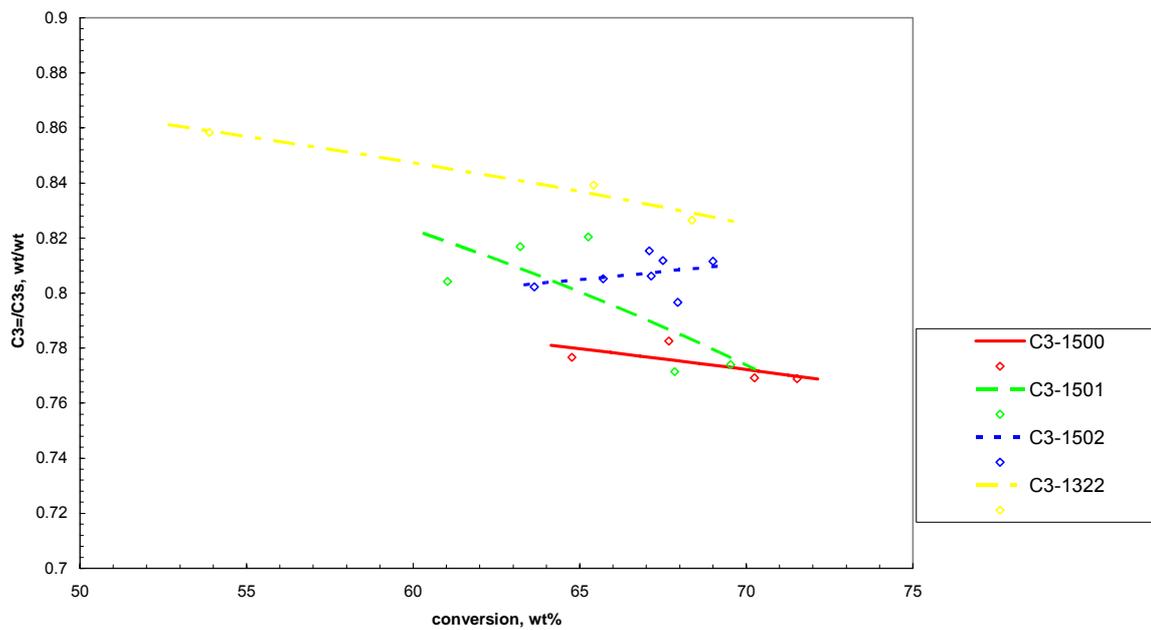


FIGURE 7, ACE2
C4=/TOTAL C4s -vs- CONVERSION, WT%

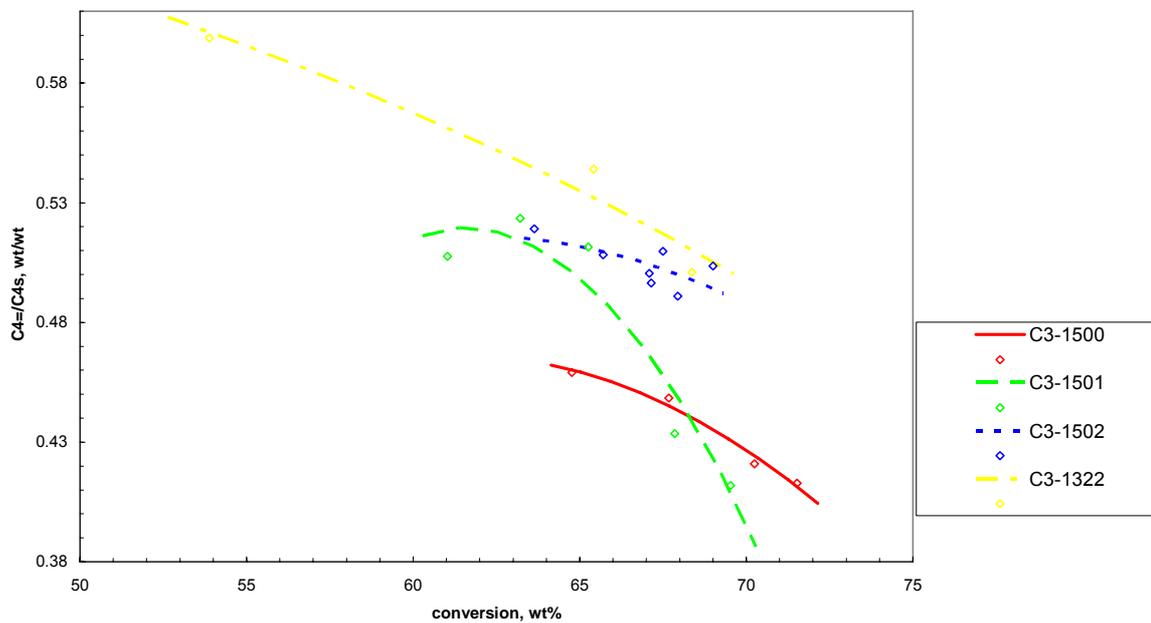


FIGURE 8, ACE2
GASOLINE, WT% -vs- CONVERSION, WT%

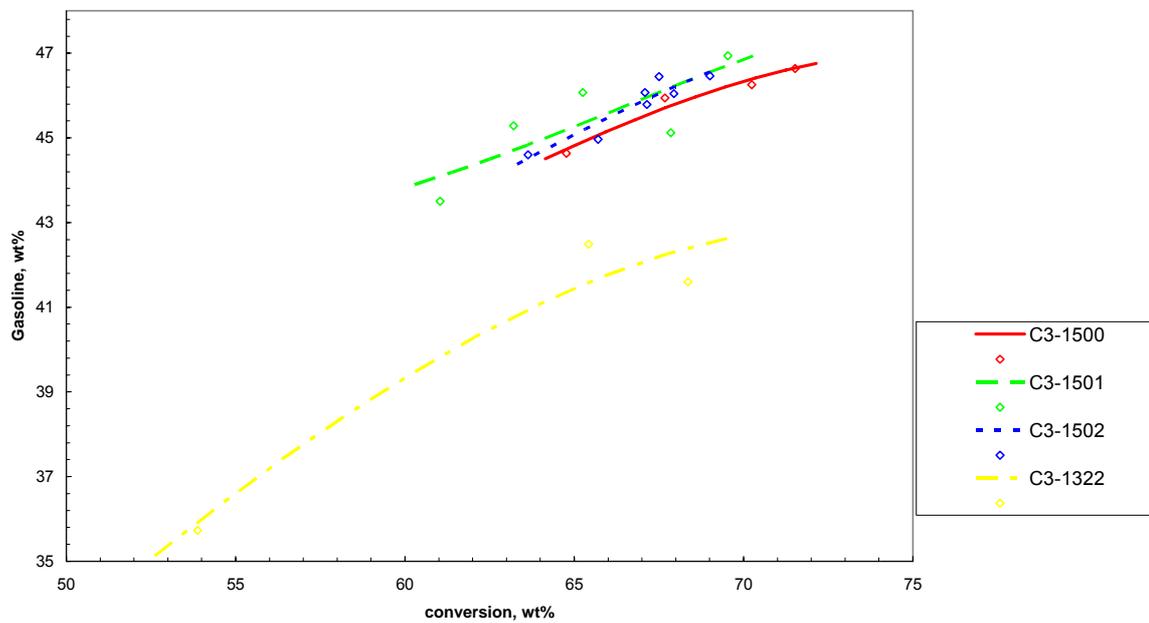


FIGURE 9, ACE2
LCO, WT% -vs- CONVERSION, WT%

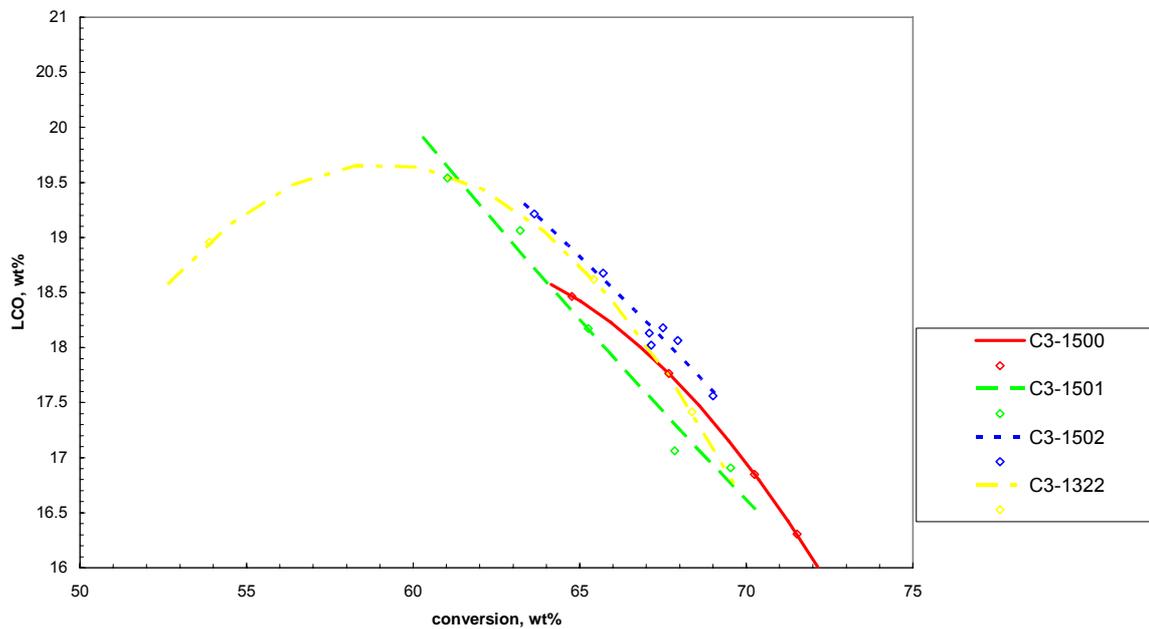


FIGURE 10, ACE2
BOTTOMS, WT% -vs- CONVERSION, WT%

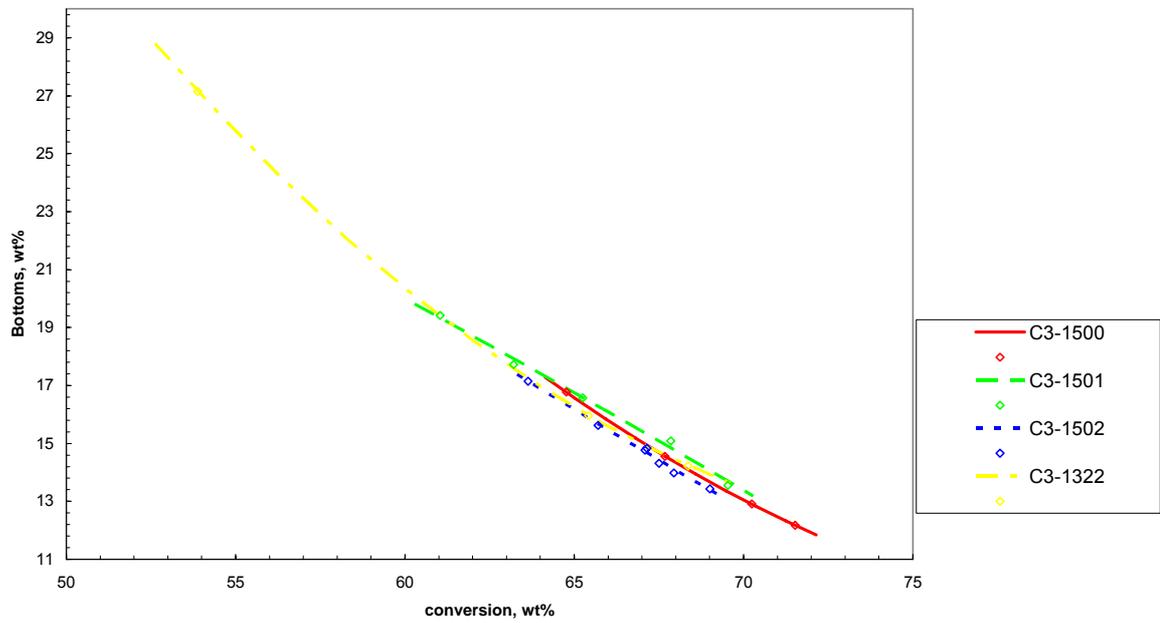
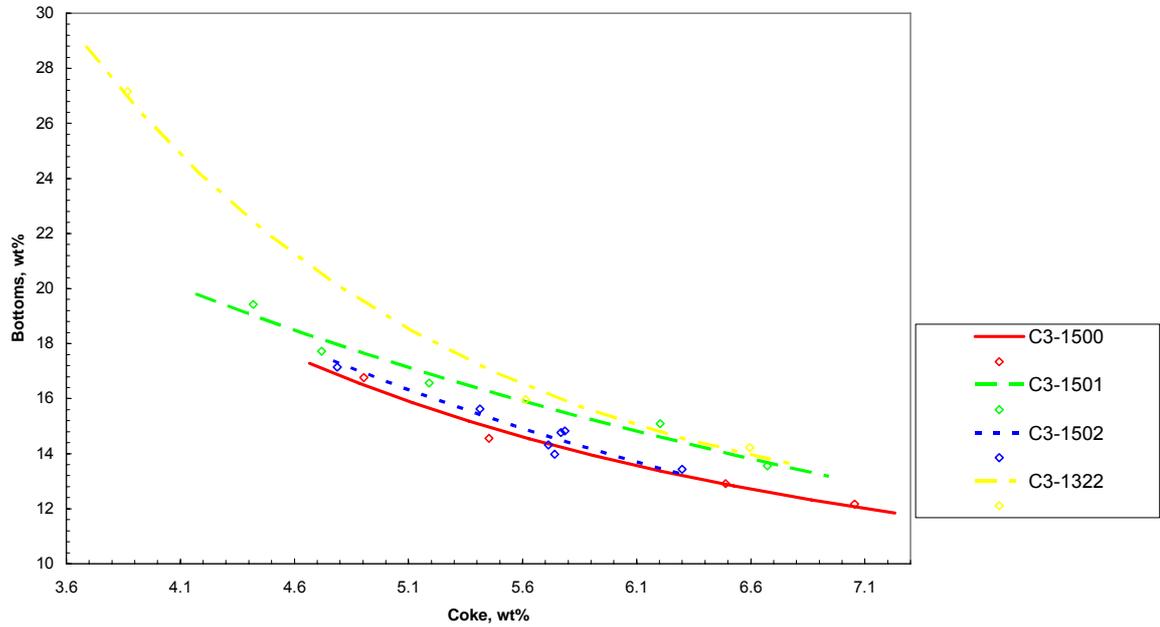


FIGURE 11, ACE2
BOTTOMS, WT% -vs- COKE, WT%



Anexo IV

**Testes Catalíticos em Unidade MAT com os
Ingredientes dos Catalisadores de FCC
Modificados com Siloxanos**

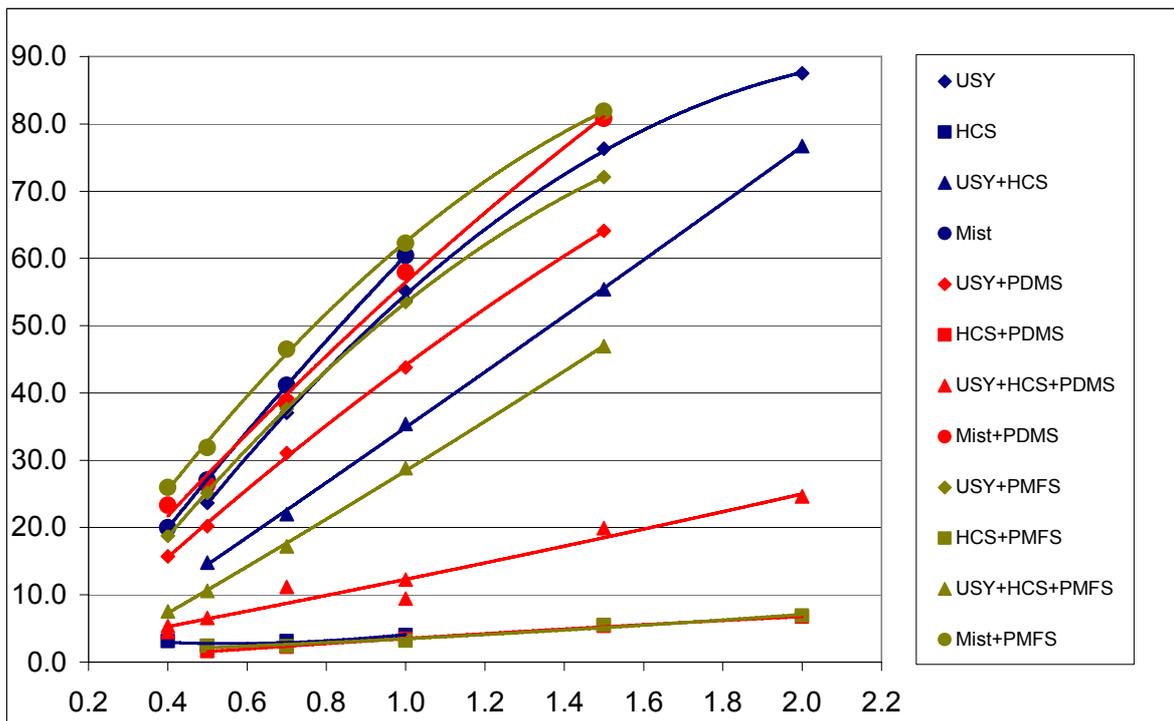


Fig. 1 – Conversão versus razão catalisador-óleo (CTO)

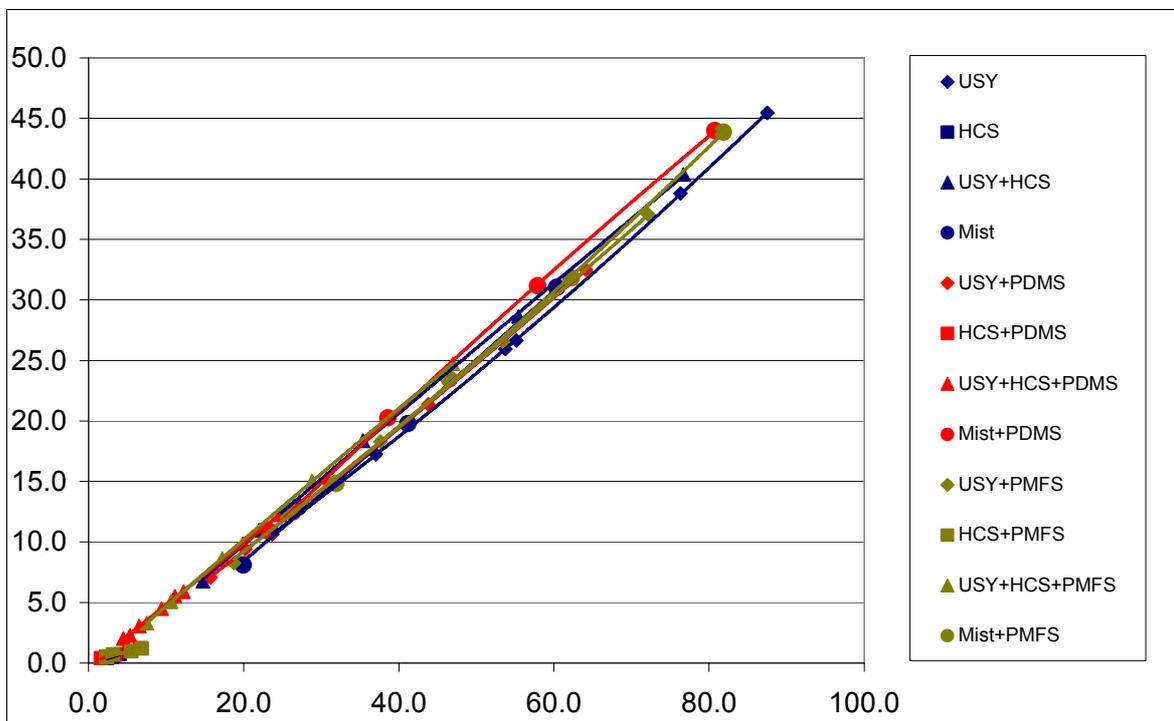


Fig. 2 – LPG versus conversão

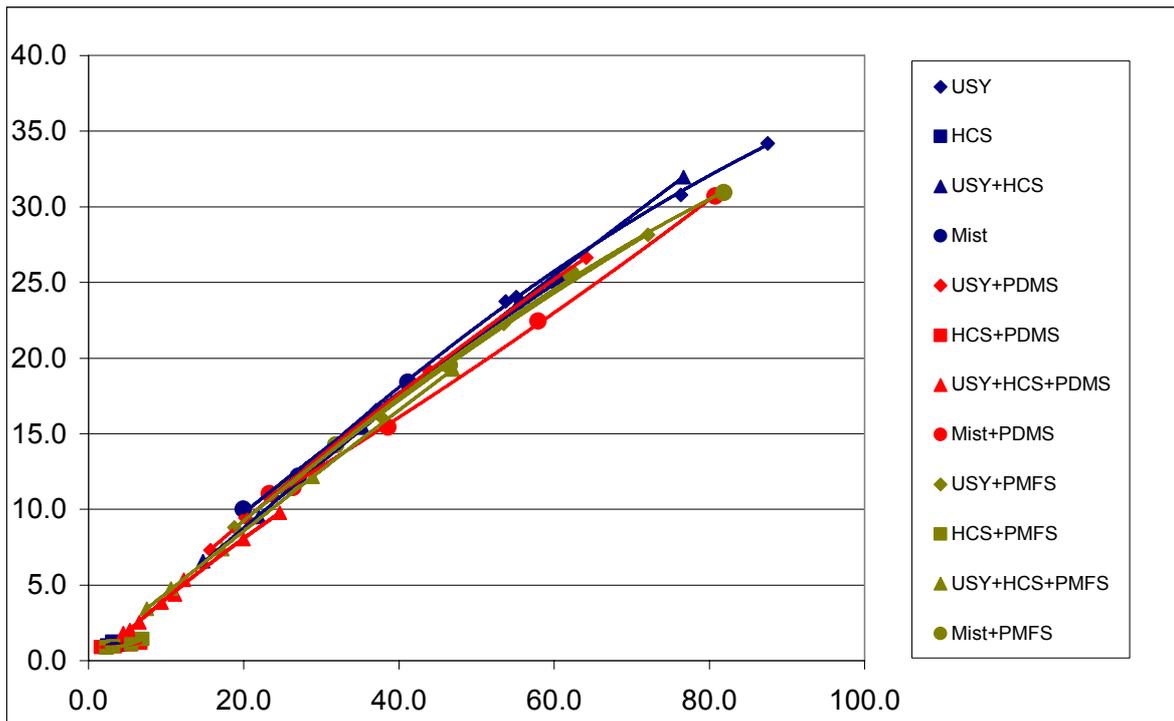


Fig. 3 – Gasolina versus conversão

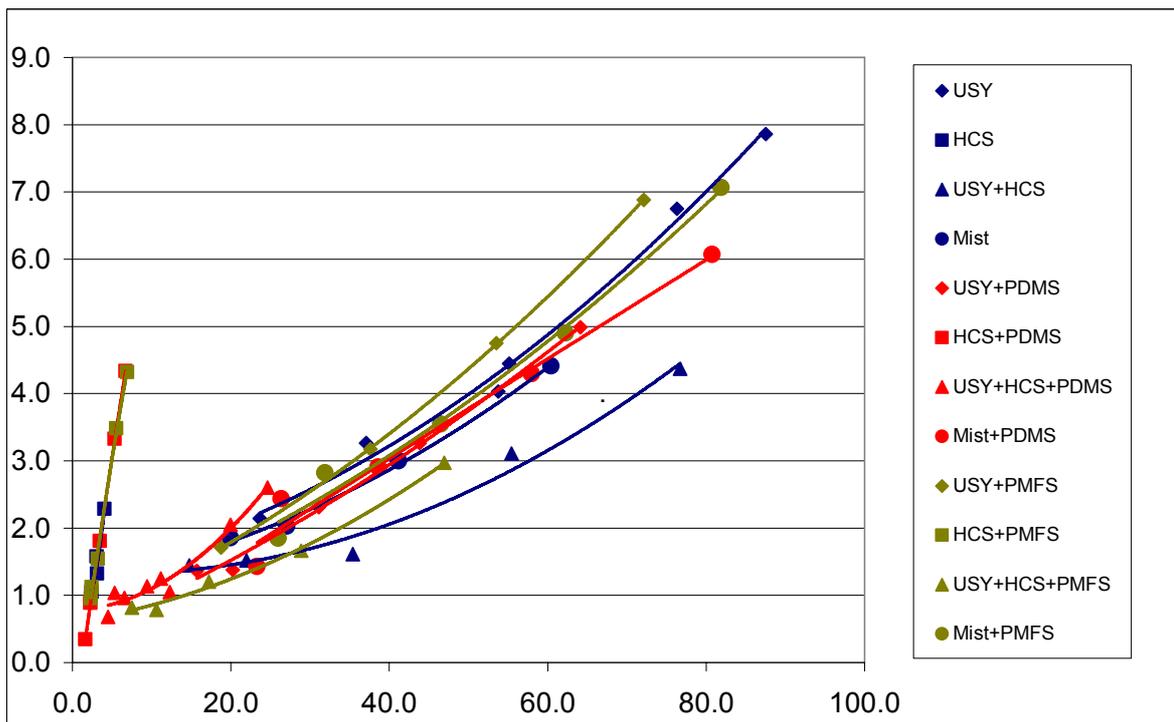


Fig. 4 – Coque versus conversão

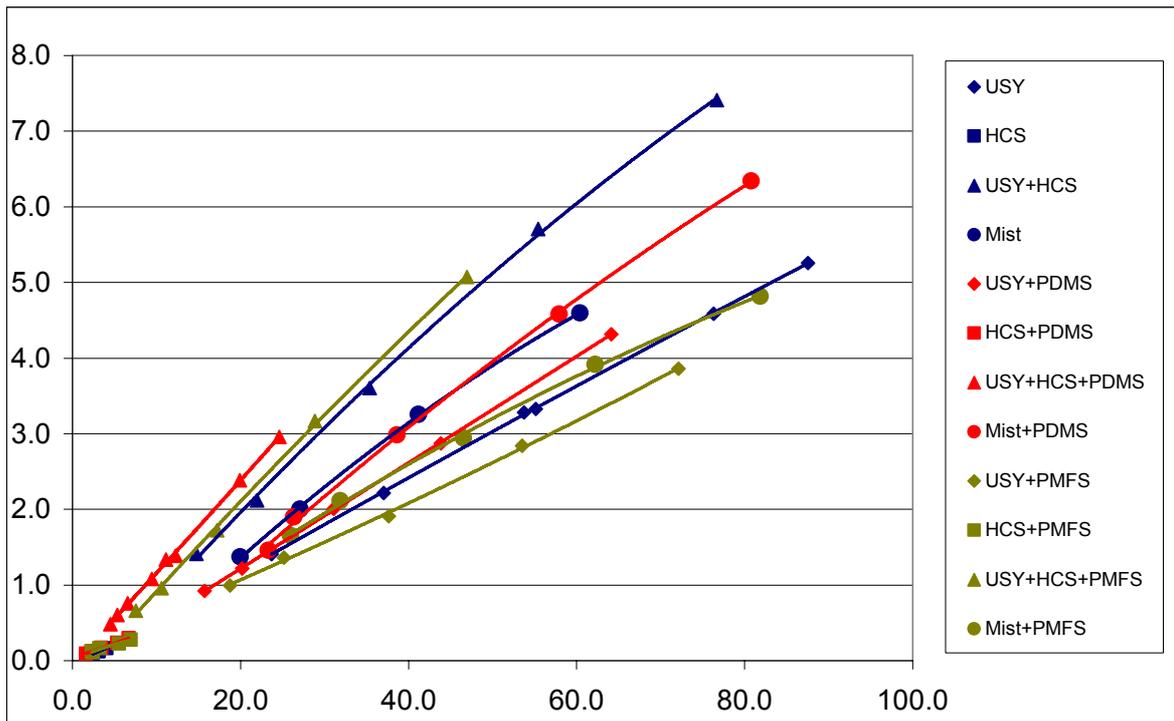


Fig. 5 – Propeno versus conversão

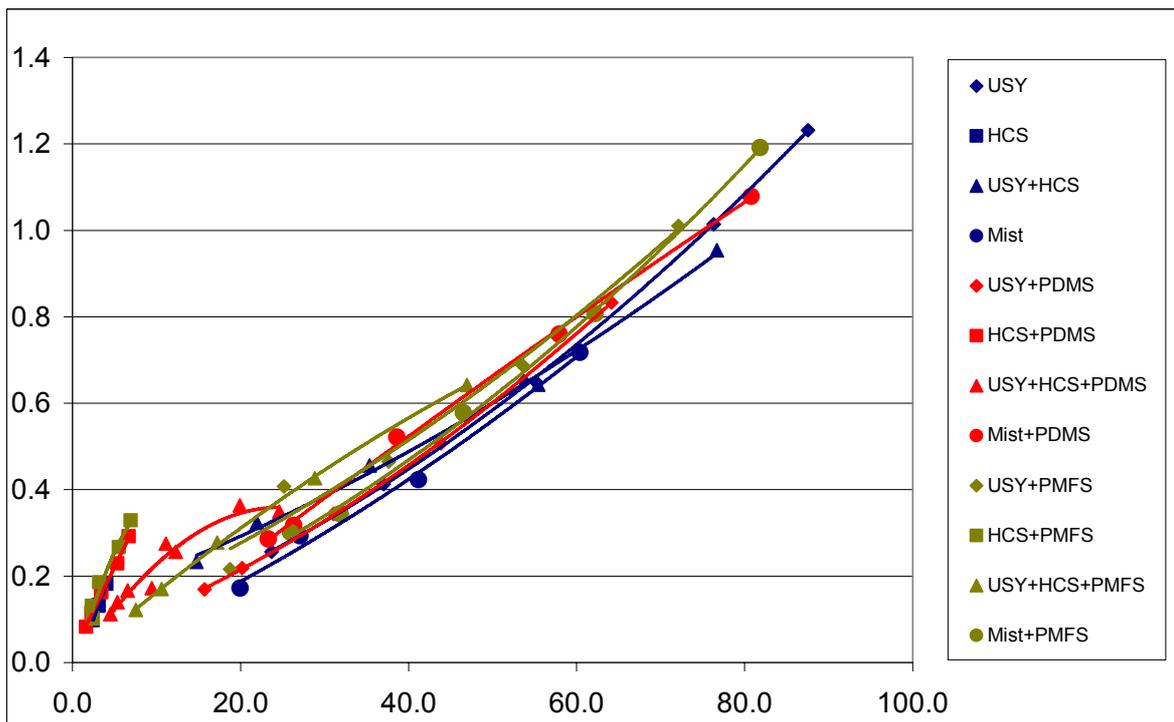


Fig. 6 – Eteno versus conversão

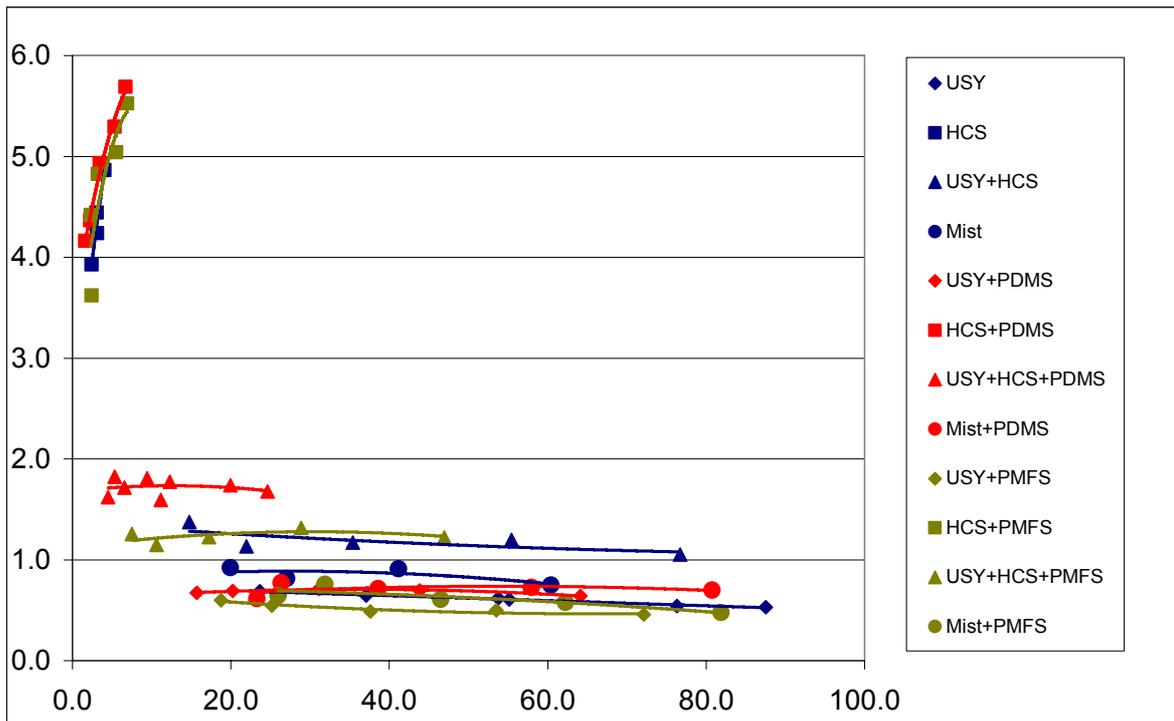


Fig. 7 – C3=/C3 versus conversão

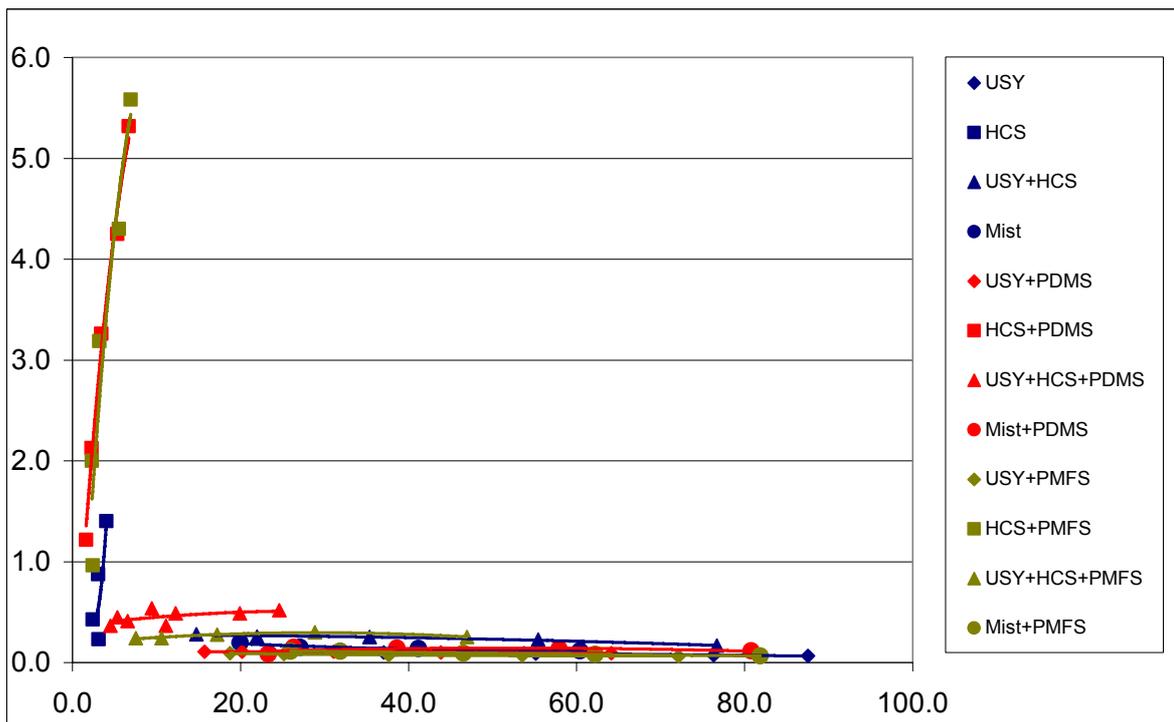


Fig. 8 – iC4=/iC4 versus conversão

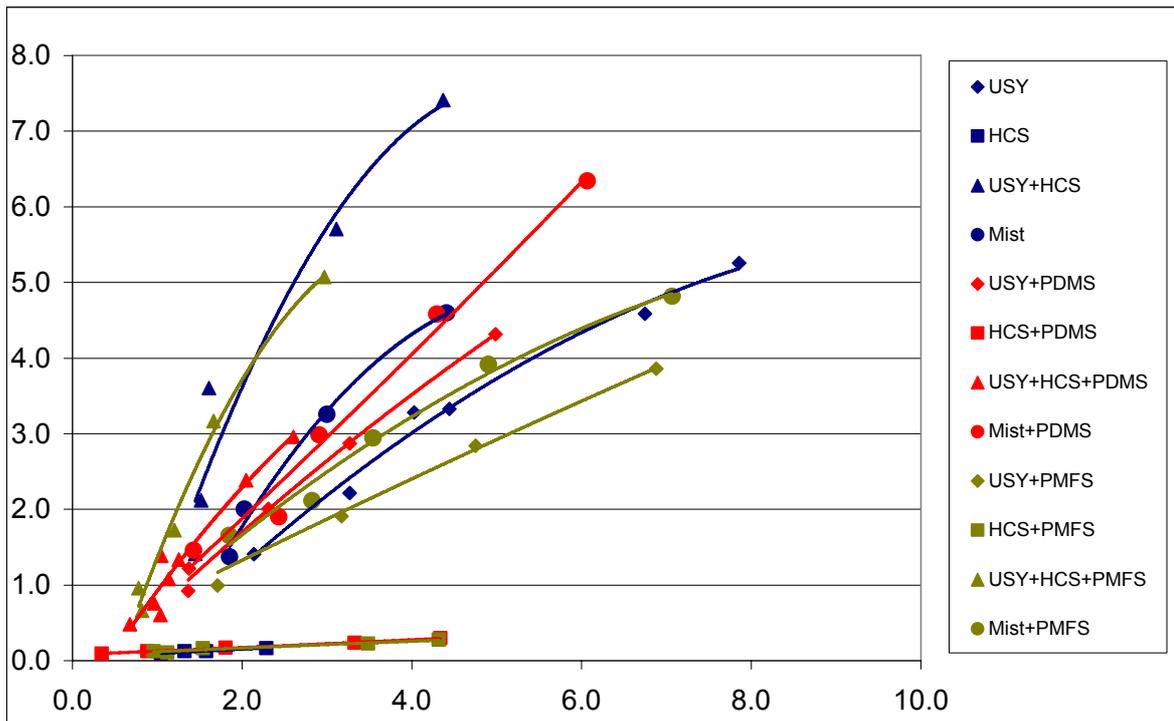


Fig. 9 – Propeno versus coque

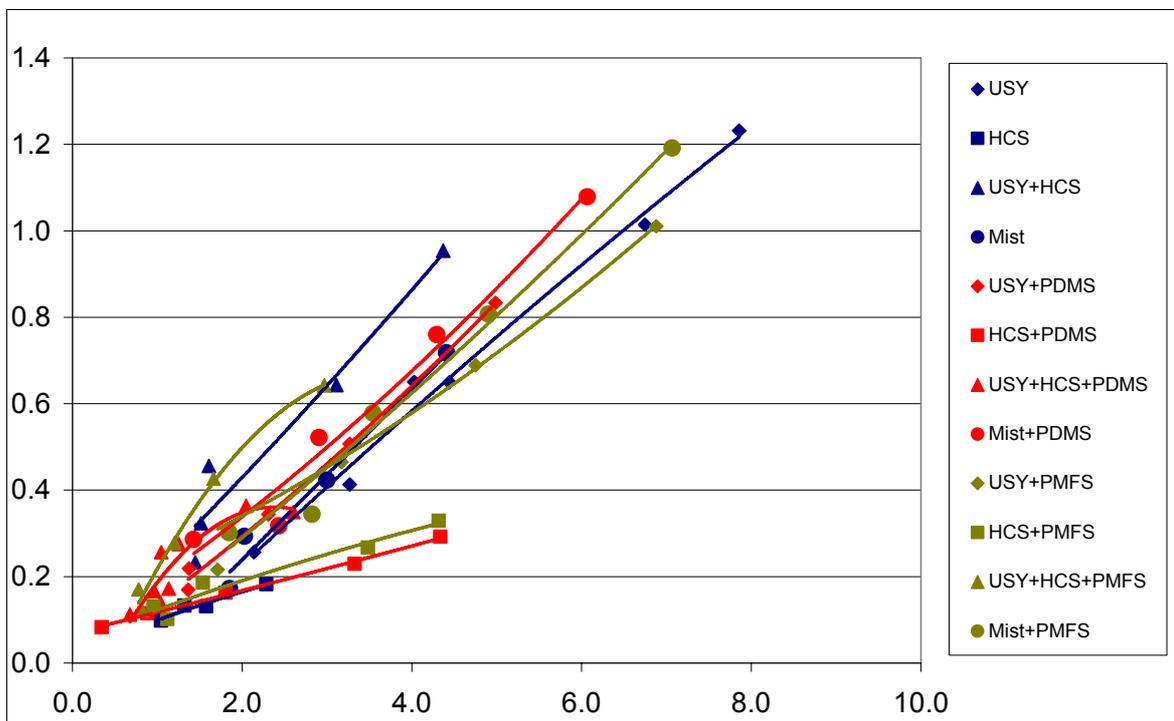


Fig. 10 – Eteno versus coque

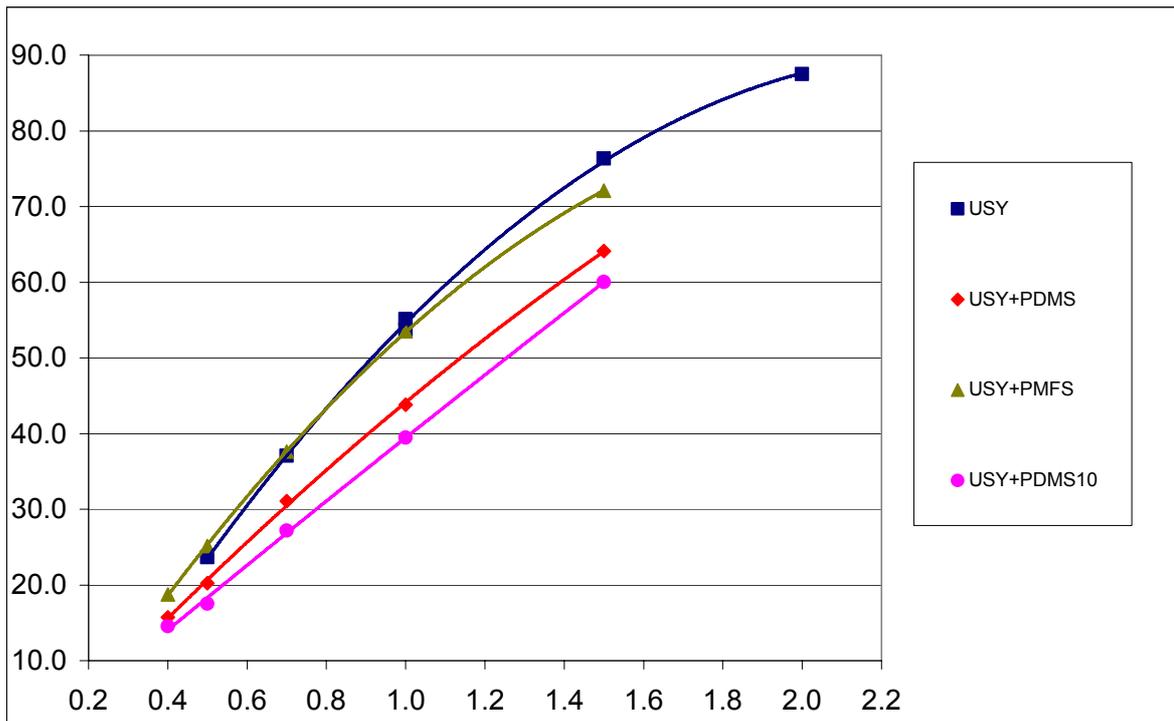


Fig. 11 – Conversão versus CTO para amostra USY e USY tratada com siloxanos