

**Título .....**: DESEMPENHO DE MATERIAIS MICRO E MESOPOROSOS NAS REAÇÕES DE HIDRORREFINO

**Autores .....**: Elói Duarte de Mélo<sup>1</sup>, Maria Wilma N. C. Carvalho<sup>2</sup> e Odelsia L. Sanzes de Alsina<sup>2</sup>

**Instituições .:** <sup>1</sup> Bolsista ANP-PRH (25) - E-mail: [eloimelo@bol.com.br](mailto:eloimelo@bol.com.br)  
<sup>2</sup> Professoras Orientadoras UFPB / CCT / DEQ

As zeolitas foram e ainda são largamente utilizadas como catalisadores em reações de catálise ácida na produção de petroquímicos e química fina. Entretanto, as dimensões dos seus poros tornaram-se muito limitadas para várias reações que envolvem moléculas grandes predominantes em óleos pesados, como é o caso do petróleo brasileiro. Dessa forma, essas moléculas não têm acesso aos sítios ativos das zeolitas e, com isso, reações como o hidrocraqueamento e a hidroisomerização não ocorrem. A descoberta dos materiais mesoporosos da família M41S, pelos cientistas da Mobil Oil Corporation no início dos anos 90, possibilitou novas perspectivas para várias aplicações industriais. A peneira molecular mesoporosa MCM-41, por exemplo, atraiu o interesse considerável por causa de sua elevada área de superfície e de um arranjo hexagonal uniforme de mesoporos cilíndricos, que fornecem um grande potencial para o uso como catalisadores ou o suporte de catalisadores para moléculas volumosas de óleos pesados. Porém, o grande problema desses materiais é a baixa estabilidade térmica e mecânica que eles apresentam, devendo assim ser mais estudados para que venham a substituir as zeolitas na hidroconversão de moléculas grandes. O presente trabalho tem como objetivo realizar um levantamento sobre os diversos tipos de materiais mesoporosos e microporosos, destacando os seus potenciais nos processos de hidrorrefino. Mais precisamente estamos dando ênfase às reações de hidrocraqueamento e hidroisomerização. Nesse caso, estamos analisando os vários fatores que influenciam na seletividade e atividade destes catalisadores, tais como: área de superfície, tamanho do poro, resistência térmica, acidez, acessibilidade aos sítios ácidos, método de preparação, dispersão do metal, suporte, entre outros. Com isso, definiremos quais são os catalisadores mais adequados para as reações de hidrocraqueamento e hidroisomerização, sejam eles meso ou microporosos, como também suas melhores condições de operação. Foram analisados o desempenho das zeolitas HZSM-5, HZSM-12, HZSM-22, BETA, MORDENITA, USY e HY, bem como o material mesoporoso HMS. Observamos que na conversão do n-octano, a uma pressão total de 20 bar (290 psi) e 533 K de temperatura, a zeolita mordenita (NiHMOR) apresentou uma atividade catalítica maior do que a zeolita-β (NiHBETA), enquanto que a uma pressão total de 6,9 bar (100psi) com a temperatura variando de 180 a 450°C, a atividade da zeolita-β é maior do que a da mordenita. Observamos também que uma seletividade elevada à isomerização foi encontrada com os catalisadores NiHMOR, USY e NiHBETA na conversão do n-octano, e que a NiHBETA foi a mais seletiva para a isomerização. A uma pressão total de 20 bar (290 psi) e 533 K, o craqueamento do n-octano foi a principal reação em NiHZSM-5. O n-octano foi craqueado preferencialmente a propano + pentano (C<sub>3</sub>+C<sub>5</sub>). Porém, nas zeolitas MOR e BETA maior craqueamento aos butanos (C<sub>4</sub>) do que aos C<sub>3</sub>+C<sub>5</sub> foi observado nas mesmas condições. A uma pressão total de 100psi e a temperatura variando de 180 a 450°C, observamos que a relação i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> detectada depende da temperatura da reação e da estrutura/acidez do poro da zeolita. O índice de alumínio determina o tipo de reações de β-cisão. A ZSM-12 demonstrou uma estabilidade superior nas experiências com formação de coque com relação a USY. A pressão ambiente e a uma temperatura entre 200°C a 450°C, observamos que na dealquilação do 1,3,5-tri-tert-butilbenzeno (reagente volumoso), as conversões para o material mesoporoso HMS são mais elevadas do que aquela da zeolita HY. Porém, o HMS é termicamente menos estável. Em Pt/ZSM-22 e em Pt/USY, a uma pressão de 6 a 9 MPa com a temperatura variando de 490 a 533 K, os principais produtos obtidos foram isoparafinas monorramificadas e dirramificadas na conversão de uma mistura de n-parafinas C<sub>9</sub> – C<sub>14</sub>. Em Pt/ZSM-22, para cada fração de carbono da mistura, somente quantidades pequenas de isoparafinas dirramificadas são produzidas em comparação com as quantidades observadas em Pt/USY. Para Pt/USY, observamos uma tendência para o craqueamento central e formação dos produtos C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub> com uma formação muito pequena de C<sub>3</sub>. Em Pt/ZSM-22, a formação de C<sub>3</sub> é muito maior, e o máximo é preferivelmente a C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>. O índice de produtos ramificados craqueados observados no efluente é mais elevado para Pt/USY do que para Pt/ZSM-22. Comportamentos similares foram obtidos na conversão de gasóleo hidratado C<sub>10</sub> – C<sub>19</sub> a uma pressão de 6 a 8 MPa com a temperatura variando de 533 a 553 K.