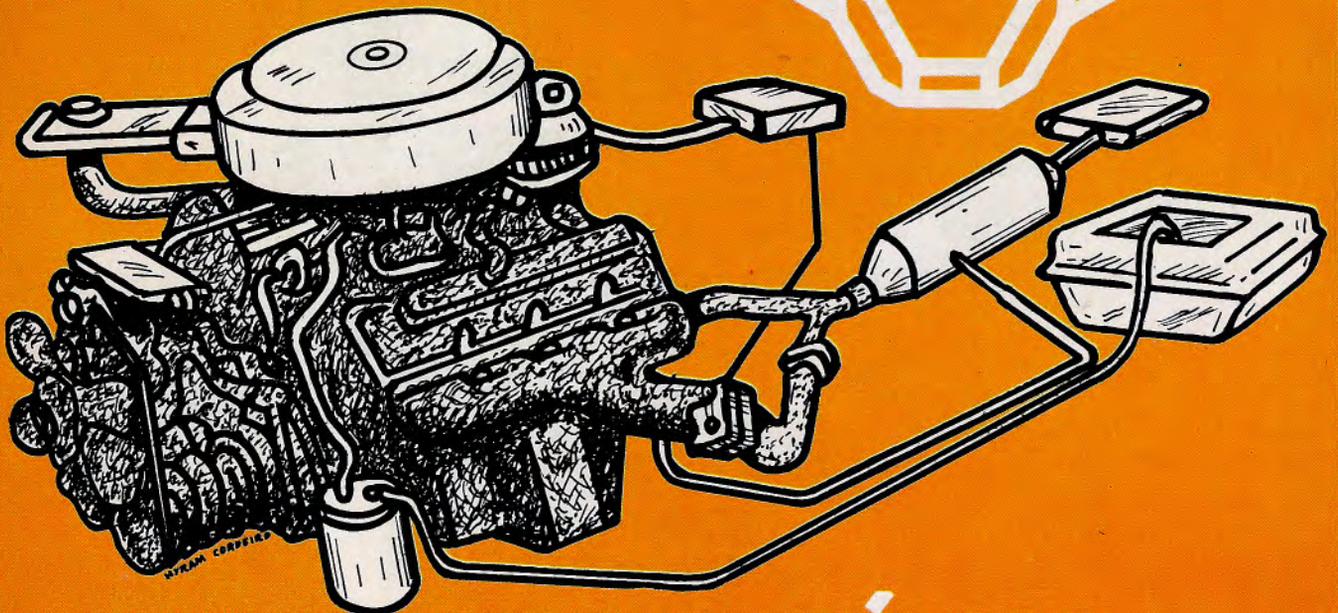
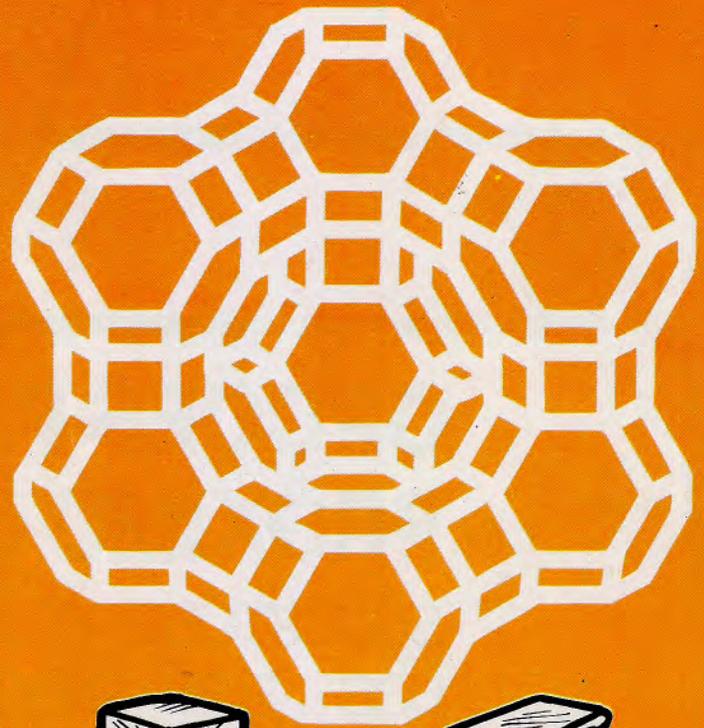


# REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

ANO 57 • NÚMERO 676 • DEZEMBRO DE 1989

CATÁLISE



E COMBUSTÍVEIS



QUÍMICA  
BRASILEIRA

# OPÇÕES PARA O PRÓXIMO GOVERNO.

SUGESTÕES E DEPOIMENTOS  
DOS MAIS IMPORTANTES  
TÉCNICOS E EMPRESÁRIOS  
DAS ÁREAS PRIVADA  
E GOVERNAMENTAL.

REVISTA  
DE QUÍMICA  
INDUSTRIAL

FEVEREIRO

Edição Documento

Sua empresa não pode  
ficar de fora.

RESERVE JÁ

(021) 220-0087.

DEZEMBRO DE 1989

## NESTA EDIÇÃO

EDITORIAL .....	2
CATÁLISE E COMBUSTÍVEIS .....	3
12º SIMPÓSIO ÍBERO-AMERICANO DE CA- TÁLISE .....	7
CONVERSORES CATALÍTICOS PARA CONTROLE E EMISSÕES VEICULARES ...	8
INTERAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE CA- TALISADORES E PROCESSO .....	15
O SIMPÓSIO DA ACIESP .....	26
SEÇÕES: CARTAS .....	6
COLONAS: LIVROS Por Álvaro Chrispino .....	26

As edições 675 e 676 foram parcialmente finan-  
ciadas pela Fundação de Amparo à Pesquisa  
do Estado do Rio de Janeiro.

Publicação técnica e científica, de qui-  
mica aplicada a indústria. Em circula-  
ção desde fevereiro de 1932 atuando  
nos setores de especialidades químicas,  
petroquímica, geoquímica, química  
fina, polímeros, plásticos, celulose,  
tintas e vernizes, combustíveis,  
fármacos, instrumentação científica,  
borracha, vidros, têxteis e biotecnologia.

REGISTRO NO INPI/MIC:  
Nº 812.307.984

IBICT 0370-694X

TIRAGEM: 10.000 exemplares

CIRCULAÇÃO: mensal

**REDAÇÃO E ADMINISTRAÇÃO**  
Rua Alcindo Guanabara, 24 Conj. 1606  
20031 Rio de Janeiro RJ  
Telefone: (021) 220-0087

**FUNDADOR**  
Jayme da Nóbrega Sta. Rosa

**CONSELHO DE REDAÇÃO**  
Arikerne Rodrigues Sucupira  
Carlos Russo  
Eloísa Biassotto Mano  
Hebe Helena Labarthe Martelli  
Kurt Politzer  
Luciano Amaral  
Nilton Emílio Buhner  
Otto Richard Gottlieb  
Paulo José Duarte

**GERENTE COMERCIAL**  
Celso Augusto Fernandes

**PUBLICIDADE**  
Rio de Janeiro:  
Marta Cortines  
Rua Alcindo Guanabara, 24 Conj. 1606  
20031 Rio de Janeiro RJ  
Telefone: (021) 220-0087

H. Sheldon Serviços de Marketing  
Rua Evaristo da Veiga, 55 Grupo 1203  
20031 Rio de Janeiro RJ  
Telefone: (021) 533-1594

São Paulo:  
Mercado Propaganda Ltda.  
Rua Bento Freitas, 178 — 1º andar  
01220 São Paulo SP  
Telefone: (011) 221-0356

**CIRCULAÇÃO**  
Italia Caldas Fernandes

**FOTOCOMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO**  
Editora Gráfica Serrana Ltda.

**ASSINATURAS**  
Por 1 ano (12 números)  
Brasil: NCz\$ 152,00  
Exterior: US\$ 50,00

**MUDANÇA DE ENDEREÇO**  
Deve ser comunicada ao Departamen-  
to de Circulação sempre que o assi-  
nante desejar receber a revista em  
outro local.

**RECLAMAÇÕES**  
As reclamações por possíveis extra-  
víos devem ser feitas imediatamente,  
antes que se esgotem as respectivas  
edições.

**"P**rêmio Nobel assaltado na praia de Copacabana!" Este foi o principal registro jornalístico da passagem do Prof. Roald Hoffmann, da Universidade de Cornell, EUA, por nosso País.

É uma pena! Aqueles que puderam conversar com Hoffmann em Caxambu, MG, durante o 5º Simpósio Brasileiro de Química Teórica ou por ocasião de seu seminário no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas descobriram uma figura altamente simpática, capaz de abordar a química de vários ângulos diferentes.

Hoffmann, que ganhou o Prêmio Nobel de Química em 1981, juntamente com o Prof. K. Fukui da Universidade de Quioto, Japão, é um bacharel em Física, doutor em Química-Física e domina a base conceitual tanto da orgânica quanto da inorgânica. Ele procura agora entender o que ocorre no estado sólido e explicar as propriedades especiais de superfícies.

Como químico teórico, Hoffmann fez algumas contribuições de enorme consequência prática. Em colaboração com R. B. Woodward, um especialista em síntese que foi contemplado com o Nobel de Química em 1965, ele foi responsável pelas "Regras de Woodward-Hoffmann" que são utilizadas na preparação de moléculas com propriedades estereoespecíficas (os princípios ativos de fármacos, defensivos, aromas, etc.). A combinação de conceitos sobre a estrutura de bandas (da física do estado sólido) com a descrição dos orbitais familiares ao químico está proporcionando novas abordagens ao estudo de reações que ocorrem em interfaces com sólidos (a catálise heterogênea, por exemplo).

Longe de isolar-se na destacada posição que seu prestígio lhe confere, Hoffmann faz questão de lecionar em cursos de ciclo básico (como Química Geral), para grande número de alunos. Ele, tem uma preocupação toda especial em traduzir seus conhecimentos para o nível em que também possam ser compreendidos por quem está ingressando na Universidade ou concluindo o secundário, sendo um dos

principais apresentadores de uma série de TV sobre "O Mundo da Química".

Há ainda Hoffmann o poeta e Hoffmann o esteta. A sua contribuição para melhorar a comunicação entre o cientista e o grande público tem como veículo a revelação do que ele vê de belo na química. Em uma série de deliciosos ensaios ele utiliza a arte para mostrar a sua relação com a estrutura e construção de moléculas e conduz o leitor para longe das conotações negativas que vem sendo ultimamente atribuídas a química.

Em uma das histórias ele relata, com palavras cuidadosamente escolhidas, o almoço com um executivo de uma das maiores empresas químicas dos EUA. Apesar da tranquilidade e requinte do ambiente e do refinado sabor da comida, em lugar de conversar sobre ciência, o executivo só conseguia dar vazão a seu aborrecimento com um grupo de jovens "verdes" que haviam atrapalhado sua entrevista a imprensa naquela manhã. Ao invés de deixá-lo explicar a conveniência de instalar uma fábrica de pesticidas e herbicidas na região, eles haviam questionado a toxicidade dos produtos, a eficiência do controle de efluentes e a própria necessidade de utilizar "agrotóxicos" e não métodos "naturais" de controle de pragas. Segundo Hoffmann, o homem estava frustrado porque, apesar de excelente químico e astuto homem de negócios, ele não havia conseguido transmitir seus conhecimentos nem convencer seus interlocutores. Sucumbiu, assim, frente a críticas irracionais, temperadas pelo medo. Moral da história: conhecimentos não são suficientes, é preciso também empregá-los adequadamente.

Roald Hoffmann é sem dúvida, uma personalidade. A comunidade química precisa conhecer melhor pessoas como ele. O Brasil ainda não tem nenhum Prêmio Nobel de Química mas, felizmente, há vários colegas cuja obra e personalidade merecem o mais amplo destaque. A REVISTA QUÍMICA INDUSTRIAL está se encarregando desta tarefa.

# CATÁLISE E COMBUSTÍVEIS

**"C**atálise" continua sendo uma palavra mágica. Enquanto os fornecedores de catalisadores se esforçam para atender às demandas do mercado de 2,5 bilhões de dólares nos países com economia de mercado, eles lançam um olhar com cautela - e esperança - para as perspectivas de ampliação deste mercado para quatro e meio bilhões de dólares no fim do século.

**E**ste trecho acima, reproduzido da edição de novembro de 1986 da REVISTA QUÍMICA INDUSTRIAL está, para alegria de quem trabalha em catálise, ultrapassado. Segundo a revista "Chemical & Engineering News" (29 de maio de 1989, página 29) já no presente ano o mercado mundial passará dos cinco bilhões de dólares. Ao que parece, quase todos os negócios com catalisadores estão em franca expansão. Há uma forte demanda de produtos químicos e polímeros, de combustíveis a partir do petróleo, e de

produtos que reduzem a poluição, que está aumentando o consumo de catalisadores. O crescimento da demanda proporciona um novo incentivo para a pesquisa e desenvolvimento em catálise e em processos de natureza catalítica.

Por outro lado, se as vendas estão crescendo, o mesmo ocorre com o número de concorrentes. Hoje o "marketing" de catalisadores requer um bom conhecimento das necessidades do consumidor, uma crescente eficiência dos catalisadores empregados e, em muitos casos, um catalisador preparado "sob medida", para o cliente. Quase invariavelmente as equipes de venda tem uma boa formação técnica e se relacionam com o pessoal de desenvolvimento, engenharia ou operação ao invés de uma central de compras das empresas que adquirem seus catalisadores.

As principais aplicações industriais de catalisadores são: processos químicos, refino de petróleo, e controle de poluição (espe-

cialmente as emissões de veículos automotores). Catalisadores são utilizados na indústria química em processos de polimerização, oxidação, síntese orgânica, produção de gás de síntese, hidrogenação e desidrogenação. O uso de catalisadores em processos da indústria química será abordado em futura edição da REVISTA QUÍMICA INDUSTRIAL. O presente número é dedicado ao emprego da catálise no equacionamento de problemas relacionados à produção e utilização de combustíveis decorrente da política energética *sui generis* adotada em nosso país. O uso de catalisadores no refino de petróleo é descrito nos artigos sobre a Fábrica Carioca de Catalisadores e "Interação das Tecnologias de Catalisadores e Processos: o Caminho para o Catalisador sob Medida". O uso de catalisadores no combate a poluição é exemplificada no artigo "Conversores Catalíticos para Controle de Emissões Veiculares".

## FCC: Uma Nova Era para a Catálise.

**A** inauguração da Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC) em maio do corrente ano (REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 670, página 3) abriu uma nova era para a catálise no Brasil. A FCC é uma consequência direta da preocupação de mais de 20 anos da Petrobrás com estruturas de refino simples e flexíveis, capazes de atender as constantes oscilações no perfil de consumo de combustíveis. A sua concepção inovadora em termos de vincular

estratégias comerciais à absorção e aplicação de conhecimentos deve assegurar ao país não só uma sensível melhoria na eficiência e adequação da produção de derivados do petróleo mas também condições de ingressar em um dos mais competitivos mercados internacionais de alta tecnologia.

As letras FCC significam tanto Fábrica Carioca de Catalisadores quanto "fluidized bed catalytic cracking" (craqueamento catalíti-

co em leito fluidizado). Esse é o processo utilizado pelas refinarias da Petrobrás para "quebrar" as moléculas de alto peso molecular, que compõem as frações pesadas do petróleo bruto, para transformá-las nos hidrocarbonetos menores que constituem os combustíveis mais adequados para determinado fim. A maioria desses catalisadores são zeólitas de propriedades específicas, localizadas em uma matriz de alumina. A composição das zeólitas e as modifi-

cações que são feitas para melhorar o craqueamento variam bastante. O perfil de consumo de combustíveis e, por consequência, a estrutura de refino no Brasil é muito diferente daquela utilizada nos países do Hemisfério Norte. Nos EUA, por exemplo, há necessidade de obter mais gasolina (que, com os novos limites para emissões veiculares, deve ser de octanagem cada vez mais alta) enquanto na Europa a maior demanda recai sobre os óleos mais pesados, utilizados em fornos e caldeiras. No Brasil, até a elevação dos preços do açúcar no mercado internacional, o consumo de álcool vinha crescendo juntamente com o de gás liquefeito de petróleo (GLP) e de óleo diesel gerando grandes excedentes de gasolina e uma perigosa dependência em sua exportação para os EUA para manter a economicidade do refino. Além disso, uma crescente fração do petróleo utilizado vem das reservas existentes no país e tem propriedades diferentes daquele encontrado em outras partes do mundo. Assim, a tendência de desenvolver catalisadores "sob medida" para certo tipo de carga ou para aumentar a fração de ga-

solina ou óleo combustível para atender os mercados dos EUA ou Europa resulta na diminuição da oferta dos catalisadores mais adequados às condições de seu emprego no país. Por outro lado a disponibilidade de catalisadores que aumentassem o rendimento em óleo diesel ou que permitissem um melhor aproveitamento local das refinarias existentes (mais propeno no Rio de Janeiro, menos aromáticos em São Paulo, por exemplo) seriam do mais alto interesse.

A Petrobrás não encontrou fornecedores dispostos a desenvolver os catalisadores que precisava e teve que partir para a fabricação. Sair do zero não teria sentido e a solução adotada foi o modelo tripartite utilizado com tanto sucesso na petroquímica. O problema seria encontrar uma empresa com tecnologia à altura, que se dispusesse a entrar em uma "joint venture" com a Petroquímica.

Os fabricantes de catalisadores associados às grandes empresas de petróleo não estavam interessados em fazer negócios com um concorrente em potencial. Foi necessário, assim, encontrar uma complementaridade com empre-

sas de menor porte que também tivessem vantagens na associação. Se uma fatia do mercado dos catalisadores consumidos no país não era suficientemente tentadora, o acesso aos conhecimentos acumulados pela Petrobrás na operação e adaptação de suas unidades de craqueamento catalítico acabou por convencer uma empresa holandesa, a Akzo, a entrar no negócio.

O parceiro nacional foi mais fácil de achar. A Oxiten S.A. Indústria e Comércio é uma empresa que descobriu, desde cedo, a importância de investir em catálise. Ela mantém, junto à sua unidade industrial em Mauá, São Paulo, o Centro de Tecnologia Oxiten que conta com uma Divisão de Catalisadores e Protótipos. Esta Divisão é encarregada da produção e do controle de qualidade e está em condições de preparar, caracterizar e testar o desempenho de catalisadores. A Oxiten possui bastante experiência com o trabalho integrado entre o usuário, o instituto de pesquisas e o fabricante-ingrediente essencial para o desenvolvimento tecnológico em áreas de ponta, como é o caso da catálise.

## A Constituição da FCC S.A.

**O**s acordos preliminares para constituição da FCC S.A., foram assinados em setembro de 1984 entre a PETROQUISA - Petrobrás Química S.A., Akzo Ind. e Com. Ltda. e Oxiten Nordeste S.A., sendo a participação de cada um dos sócios de 40%, 40% e 20% respectivamente. Os acordos entre as partes previam, além da própria constituição da empresa, a transferência da tecnologia de produção, engenharia básica e assistência técnica para construção e operação da

planta, por parte da Akzo Chemicals. Estes acordos possibilitaram a construção da Fábrica no Brasil a partir da tecnologia existente na Holanda e Estados Unidos.

Foram também firmados acordos de cooperação técnica e pesquisa entre o Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES, os Centros de Pesquisas da Akzo existentes em Amsterdam e Houston e a FCC S.A., garantindo assim o acesso por parte da empresa aos novos produtos e desenvolvimentos a nível mundial. A Akzo, por sua

vez, tem acesso a informações sobre os processos que utilizam seus catalisadores. Os programas de capacitação e treinamento dos técnicos brasileiros, tanto na área de pesquisa e desenvolvimento como na área de produção de catalisadores tiveram início já em 1985, de modo que quando a fábrica brasileira entrou em operação, um intercâmbio de conhecimentos estava firmemente estabelecido, e vários pesquisadores do CENPES haviam estagiado nos laboratórios da Akzo na Holanda.

## A Fábrica de Catalisadores

**A** fábrica de catalisadores já está em funcionamento e alguns de seus produtos estão sendo testados em refinarias. Sua capacidade nominal de produção é de 25.000 ton/ano de catalisadores e 8.500 ton/ano de zeólitos. No início de 1990 as matérias primas deverão estar completamente nacionalizadas.

Ela fica no Estado do Rio de Janeiro, no distrito industrial de Santa Cruz, próxima das principais refinarias do país, como as de São Paulo, Rio de Janeiro e estados vizinhos e, ao mesmo tempo,

a poucos quilômetros do Centro de Pesquisas e da Administração Central da Petrobrás. Sua proximidade aos portos do Rio de Janeiro e Sepetiba também facilita o recebimento de matérias primas e o embarque do produto final.

A planta tem flexibilidade para fabricar os vários tipos de catalisadores existentes na linha de produtos oferecidos pela Akzo Chemicals a nível mundial, bem como atender as necessidades específicas das nove refinarias da Petrobrás, com dez unidades de craqueamento em funcionamento.

Cada delas tem seu próprio limite de operação mas a possibilidade de utilizar o catalisador como variável de processo permite a sua adaptação às demandas locais. Em algumas regiões do Brasil por exemplo, procura-se otimizar a produção de GLP para atender o mercado de consumo doméstico. Nas refinarias costeiras, a prioridade é a produção de gasolina de alta octanagem - "unleaded" - para exportação. Entretanto, o grande objetivo é a produção de diesel para atender a demanda de toda a frota de transporte nacional.

## Desenvolvimento de Produtos e Assistência Técnica

**O**s acordos de cooperação técnica entre FCC S.A., o CENPES e a Akzo Chemicals proporcionam a atualização constante dos produtos e o desenvolvimento de novos tipos de catalisadores. Existe um contato regular entre os técnicos da FCC S.A. e do CENPES, determinando e acompanhando os programas de desenvolvimento de zeólitos, produtos intermediários e catalisadores, no sentido de atender as necessidades específicas de seu cliente no Brasil, a Petrobrás, e futuramente de seus clientes de países vizinhos na América do Sul. Além disso, são realizadas reuniões regulares entre os grupos de Pesquisa, Desenvolvimento de Novos Produtos, Produção e Assistência Técnica da Holanda, Estados Unidos e Brasil.

Desta forma são aproveitados os recursos específicos de cada Centro de Pesquisa. Obtem-se um desenvolvimento rápido e eficiente de catalisadores a nível internacional, possibilitando a cada uma das plantas atender a crescente demanda por produtos de alta performance. Estas proporcionem ganhos substanciais às unidades de FCC de seus clientes.

A equipe de Serviço Técnico da empresa está capacitada para avaliar as necessidades de cada cliente. O contato é feito a nível dos técnicos de operação. Através de análise dos dados gerados em cada unidade de craqueamento pode-se sugerir ou desenvolver um produto específico para aquelas condições de operação.

Por ser a FCC S.A., uma empresa constituída pelo cedente da

tecnologia de um lado e o consumidor final do outro, com o acesso direto e totalmente aberto aos dados de operação das refinarias, ela pode desenvolver um produto em laboratório ou planta piloto, testá-lo na unidade de craqueamento, avaliar seu desempenho e melhorá-lo, se for o caso, de forma muito rápida e eficiente. Esta possibilidade normalmente não existe no relacionamento com um fornecedor tradicional de catalisadores e proporciona à FCC e seus clientes uma considerável vantagem comparativa.

A REVISTA agradece a colaboração de A. Guedes Coelho, E. F. Souza Aguiar, J. Gusmão, L. Nogueira e Y.L. Lam.

## O CATALISADOR DE FCC

O catalisador de FCC já foi descrito como uma espécie de "panetone" com seus constituintes espalhados irregularmente. Estes componentes podem ser classificados de acordo com a função específica que desempenham no processo de craqueamento.

**COMPONENTE ATIVO** - responsável pela maior atividade do catalisador. Nos catalisadores cristalinos este papel é representado pela própria zeólita. Zeólitas são alumínio-silicatos, formados a partir de tetraedros de alumínio ou silício ligados a oxigênio ( $S:O_4$  e  $AlO_4$ ) Figura 1. Nos atuais catalisadores destacam-se as faujasitas que são zeólitas naturais de ocorrência rara caracterizadas pelo fato de serem muito desimpedidas. Consistem de unidades sodalíticas ligadas por anéis de 6 átomos. Apresentam uma cavidade de grandes dimensões ( $13\text{Å}$ ), com uma abertura de diâmetro  $7,5\text{Å}$ . Em FCC usam-se faujasitas sintéticas (X e principalmente Y).

**MATRIZ ATIVA** - papel representado pelas aluminas que apresentam atividade para craqueamento, embora muito inferior à da zeólita. A matriz ativa pode servir como auxiliar de craqueamento de moléculas

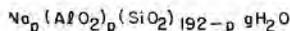
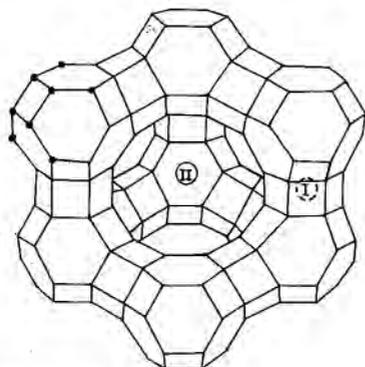
grandes, incapazes de penetrar nos pequenos canais zeolíticos. A presença de matriz ativa aumenta a atividade global do catalisador.

**MATRIZ INERTE** - assim denominada por não apresentar atividade catalítica considerável, é usada na formulação para conferir propriedades físicas desejadas ao catalisador final. Normalmente, este papel é desempenhado por argilas inertes, notadamente caulim.

**MATRIZ SINTÉTICA** - esta é, basicamente, um ligante (ou aglutinante), usada com o objetivo de unir ou ligar os demais componentes, de modo a formar uma partícula com a forma e a resistência adequada ao processo. Este papel é representado por hidrossóis de sílica e ou alumina (ou ainda géis, embora estes revelem produtos finais com menor resistência ao atrito).

**INGREDIENTES FUNCIONAIS** - substâncias adicionadas ao catalisador final com uma função específica a desempenhar (que não o craqueamento propriamente dito). Pode-se citar aluminas especiais para reagir com  $SO_x$  e sepiolita para agir como trapa de vanádio.

COMPONENTE ATIVO DE UM CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO



p 48 a 74

q 250 a 270

## CARTAS

Solicito informações de como publicar na Revista de Química Industrial, o resumo intitulado "Etapas Administrativas Anteriores à Garantia de Qualidade em Laboratório de Indústria Química", apresentado durante o XXIX Congresso Brasileiro de Química.

Gostaria também de fazer parte do grupo que trabalha para a revista, a qual considero de excelente qualidade e com crescente potencial de comunicação junto à comunidade químico-industrial do país. Há como me orientar também nesse sentido?

Atenciosamente,

Roberto Cysne

Gerência de Desenvolvimento  
Nalco Produtos Químicos Ltda.

Revista:

A REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL publica artigos técnicos de interesse geral para a química, engenharia e indústria química. Todos os manuscritos são submetidos a um avaliador mas a decisão final de publicá-los é exclusivamente da REVISTA.

O Conselho de Redação ainda não estabeleceu um formato definitivo para a apresentação de textos. Para fins de publicação nos Sumários Correntes Brasileiros e indexação pelo Chemical Abstracts, solicitamos que os artigos sejam acompanhados de um sumário em português e inglês, nome completo dos autores e respectivos títulos, e endereço para correspondência.

Os editores agradecem o reconhecimento pelos esforços no sentido de melhorar a sua REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL. A REVISTA aceita também colaboração em suas seções normais mediante pedido de seu corpo editorial. Um contato nesse sentido será feito proximamente.

# 12.º SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

**A** realização do 6º Simpósio Ibero-Americano de Catálise no Rio de Janeiro, em agosto de 1978, representou um marco na consolidação das atividades em catálise no Brasil. A responsabilidade de organizar um evento a altura (em termos de projeção internacional, o Ibero-Americano perde apenas para o Mundial de Catálise) aliada a necessidade de integrar pessoas de empresas, centros de pesquisa e universidades em torno de um objetivo comum resultaram na abertura dos canais de comunicação entre diferentes entidades que muito contribuíram para o avanço da catálise em nosso país.

O Rio de Janeiro voltará a sediar o Ibero-Americano em julho de 1990. Os preparativos estão adiantados e há uma considerável expectativa entre os pesquisadores de países que mantêm um intercâmbio com o Brasil em torno da realização do evento. A REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL teve a oportunidade de ouvir os Drs. Leonardo Nogueira e Yiu Lau Lam, respectivamente Presidente e Vice-Presidente da Comissão Organizadora sobre o que está sendo preparado para o 12º Sim-

pósio Ibero-Americano de Catálise.

Os organizadores destacam o fato de que o Simpósio é realizado a cada 2 anos e reúne o que há de melhor na comunidade de catálise nos países Ibéricos e Latino-Americanos. O número de participantes varia entre 300 e 400, cerca de um terço vindo de fora do país organizador. As línguas oficiais são o português e espanhol, admitindo-se que se faça a apresentação de trabalhos em inglês.

O Simpósio consta de conferências, trabalhos convidados e trabalhos técnicos, estes últimos podendo ser apresentados sob forma oral ou de cartaz ("poster"). Ambas as modalidades correspondem a um conteúdo técnico equivalente e terão igual destaque nos anais. Até o fechamento desta edição já haviam sido recebidos cerca de 250 trabalhos.

Os palestrantes são selecionados de maneira a cobrir áreas de particular interesse para o Brasil e garantir uma boa representatividade em termos mundiais. Há um cuidado todo especial para assegurar a presença de colegas da comunidade Ibero-Americana. Os convites já foram expedidos e os

seguintes conferencistas e temas estão confirmados:

- A. Bell, Universidade da Califórnia, Berkeley, EUA, "A Química do C-1";

- F. Solymosi, Universidade de Szeged, Hungria, "Oxidação Catalítica para o Controle da Poluição";

- J. M. Parera, INCAPE, Argentina, "Desativação e Regeneração de Catalisadores de Reforma";

- J. Vedin, Instituto de Pesquisas sobre a Catálise, França, "Caracterização de Zeólitas";

- M. Boudart, Universidade de Stanford, EUA, "Carbetos de Molibdênio e Tungstênio, Materiais Catalíticos em Potencial";

- T. Keii, Escola de Tecnologia de Numazu, Japão, "Catalisadores Ziegler - Natta";

- W. Keim, Instituto de Química Técnica e Petroquímica, República Federal da Alemanha, "Catálise Homogênea".

Os trabalhos convidados incluem:

- C. Apesteguia, INCAPE, Argentina

- R. Frety, IRC/CNRS, França

- R. Ribeiro, JNICT, Portugal

- Y. L. Lan, CENPES, Brasil.

**REVISTA  
DE QUÍMICA  
INDUSTRIAL**

**NOVO ENDEREÇO:**

**RUA Alcindo GUANABARA, 24**

**GR. 1606**

**TELEFONE: (021) 220-0087**

**20031 - RIO DE JANEIRO - RJ**

# CONVERSORES CATALÍTICOS PARA CONTROLE DE EMISSÕES VEICULARES

Roberto Pereira e Kenji Takemoto  
Depto. de Catalisadores - AC-GKA  
DEGUSSA S.A.

## Poluição Atmosférica e seus Efeitos a Sociedade

**A** poluição atmosférica ou a qualidade do ar é medida pela qualificação de substâncias presentes no ar, as quais podem tornar o ar impróprio, nocivo, prejudicial a saúde, atingindo os seres humanos, materiais, fau-

na e flora. Portanto, afetando toda a comunidade.

Podemos considerar dois tipos de poluentes:

- poluentes primários: substâncias emitidas diretamente pelas fontes de emissão.

- poluentes secundários: substâncias formadas na atmosfera através das reações químicas e fotoquímicas entre os poluentes primários e constituintes naturais da atmosfera.

### Principais fontes de poluição do ar e os principais poluentes:

Fontes	Poluentes
<b>Estacionários:</b> processos industriais, combustão de resíduos.	Material particulado. Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> ) e Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> ). Monóxido de Carbono (CO), Hidrocarbonetos (HC) e Óxido de Nitrogênio (NOx).
<b>Móveis:</b> veículos	Material particulado. Monóxido de Carbono (CO) Hidrocarbonetos (HC) Óxido de Nitrogênio (NOx).
<b>Reações químicas na Atmosfera HC + NOx</b>	Ozônio, aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, etc.

A interação entre a concentração dos poluentes e o ar atmosférico, vai definir o nível de qualidade do ar, e que depende basicamente das condições meteorológicas que podem diluir ou concentrar os poluentes. Portanto, todo o sistema contendo determinadas concentrações dos principais poluentes (CO, HC e NOx) poderá ser nocivo aos receptores que são: os seres humanos, as plantas, os animais e os materiais.

Os principais poluentes (CO, HC e NOx) são os indicadores escolhidos, devido a maior frequência e os efeitos adversos que causam no meio ambiente.

#### Monóxido de Carbono - CO

O Monóxido de Carbono é formado pela combustão parcial de compostos orgânicos, e o efeito do CO nos seres humanos está associado a capacidade de transporte de Oxigênio pelo sangue. A

afinidade do Monóxido de Carbono com a hemoglobina é 210 vezes maior que a do Oxigênio, acarretando a formação de carboxihemoglobina, o qual diminui a capacidade de sangue de transportar o Oxigênio. Dependendo do nível de CO no sangue, o coração e o sistema nervoso são, rapidamente, atingidos, diminuindo o reflexo e a capacidade visual, e a este gás têm-se atribuído muitos acidentes de trânsito.

## Hidrocarbonetos - HC

Consideram-se hidrocarbonetos os combustíveis usados nos motores de combustão, os quais não são queimados, emitidos a atmosfera diretamente, na forma craqueada ou oxidada. Geralmente os hidrocarbonetos quando inalados, provocam alterações no sistema respiratório causando bronquite, pneumonia, e broncopneumonia. Os hidrocarbonetos têm papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos na at-

mosfera. Denomina-se oxidante fotoquímico os poluentes secundários, formados pela reação do HC e NOx na presença de luz solar sendo um dos principais componentes o Ozona (O<sub>3</sub>), o qual é usado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos.

## Óxidos de Nitrogênio - NOx

Os Óxidos de Nitrogênio são formados na câmara de combustão pela oxidação do Nitrogênio do

ar e emitidos pelos veículos. O NOx ataca as mucosas pulmonares provocando ardência e dor de garganta, acesso de tosse, edema pulmonar, bronquite aguda e podendo ser fatal. É nocivo não somente ao ser humano mas também a fauna e flora, provocando a queda de folhas das plantas e diminuição da produção de frutas. Provoca corrosão dos materiais e tem importância fundamental na formação do oxidante fotoquímico na atmosfera.

## Controle de Emissões Veiculares

### Regulamentação nos países desenvolvidos e no Brasil

As preocupações da sociedade com respeito a poluição atmosférica causada por veículos, levaram a adoção de padrões de emissões veiculares a valores mais rígidos, de modo a proporcionar uma melhoria na qualidade do ar em cidades com grande densidade veicular.

Devido ao controle de qualidade estar associado a um determinado custo pelo emprego de catalisador, combustíveis de melhor

qualidade e melhorias no motor, geralmente esses padrões de emissões veiculares tornaram-se mais rígidos gradualmente, dando tempo para que os órgãos governamentais, indústrias automobilísticas e empresas correlatas possam acompanhar, desenvolver e aprimorar os meios de controle de emissão.

Os Estados Unidos (Estado da Califórnia) iniciou o programa de controle de emissões veiculares nos anos 60, sendo que em 1979 foram regulamentados os níveis de emissão para CO, HC e NOx

através do teste em dinamômetro de chassis FTP=75 Test desenvolvido pela Environmental Protection Agency-EPA.

### Regulamentação no Brasil - CONAMA/CONAMA/MDUMA - 06.05.86

Segundo NBR-6601 - Análise dos gases de escapamento de veículos rodoviários automotores leves a gasolina (similar USA-FTP-75).

Países - Veículos a gasolina	Gramas/km		
	CO	HC	NOx
USA (limites de emissão a partir de 1979)	9,3	0,9	1,2
USA - Califórnia (limites de emissão a partir de 1979)	5,6	0,25	0,9
USA (limites de emissão a partir de 1982)	2,0	0,25	0,60
USA - Califórnia (limites de emissão a partir de 1982)	4,4	0,24	0,44
Canadá (até modelos Dez/1985)	15,6	1,2	1,9
Suíça (limites p/veículos modelo de 1982 a 1986)	24,2	2,1	1,9
Austrália (limites de emissão a partir de 1981)	18,6	1,75	1,7
Japão (limites de emissão a partir de 1981)	2,70	0,39	0,48

### Regulamentação nos países desenvolvidos

Brasil - Veículo álcool e gasolina	Gramas/km		
	CO	HC	NOx
06/88 - 50% dos veículos comercializados	24,0	2,1	2,0
1992, janeiro	12,0	1,2	1,4
1997, janeiro	2,0	0,3	0,6

### SISTEMAS CATALÍTICOS DE CONTROLE DE EMISSÕES, INSTALAÇÃO NO VEÍCULO

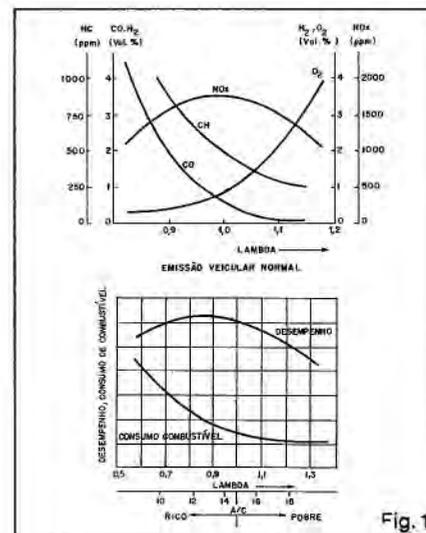


Fig. 1

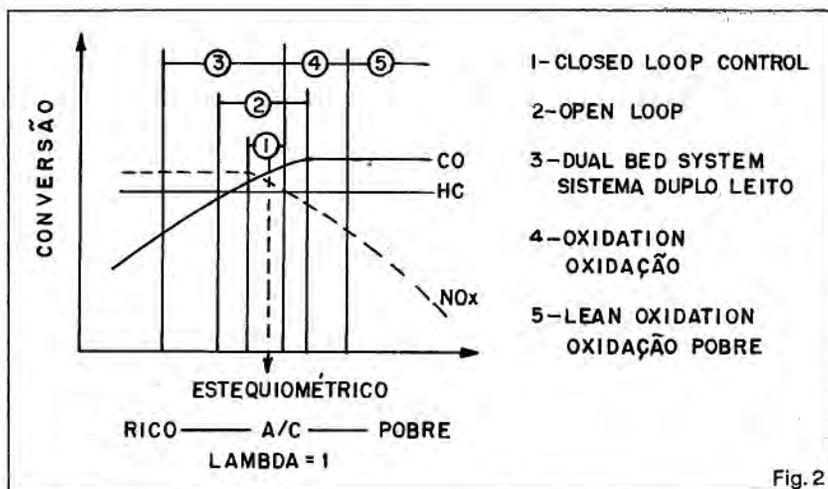


Fig. 2

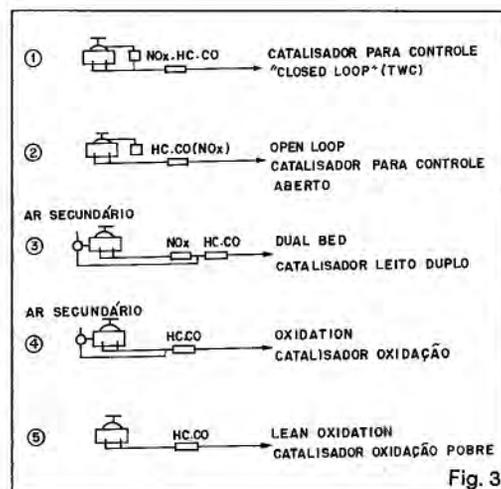


Fig. 3

Os veículos automotores normalmente emitem poluentes na atmosfera, sendo que a quantidade e tipos de poluentes dependem de diversos fatores desde o modo de dirigir um veículo, tipo e potência do motor, topografia, projeto da câmara de combustão, etc..

A figura 1 mostra uma típica curva de emissão de poluentes através de um veículo.

A esta emissão veicular também está relacionado o consumo de combustível e o desempenho do veículo conforme fig. 1.

Os sistemas catalíticos que podem ser acoplados a um veículo diferem entre si, em função dos poluentes emitidos, isto é, tipos de poluentes que se quer reduzir.

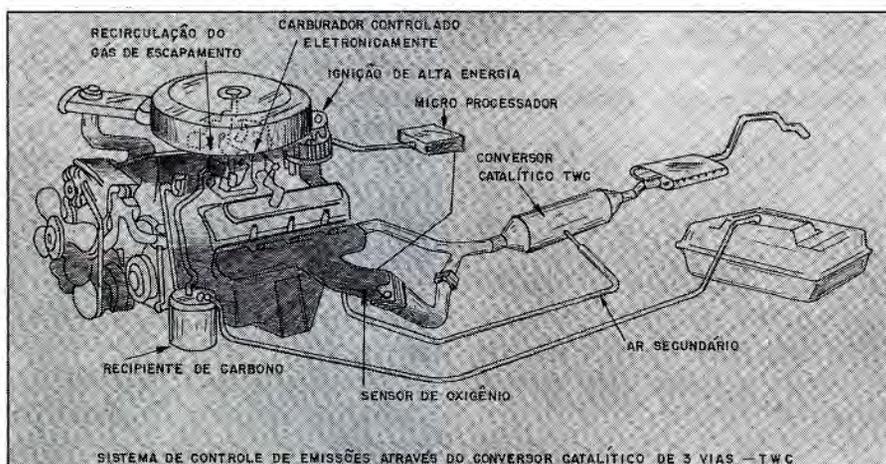


Fig. 4

Conforme figura 2, temos a faixa de aplicação para diferentes sistemas catalíticos, e na figura 3 os sistemas catalíticos acoplados ao cano de escapamento do veí-

culo.

Na figura 4 apresentamos o conversor catalítico acoplado ao motor do veículo.

## Conversor Catalítico

Basicamente o conversor catalítico é constituído por:

### Suporte

O suporte é um material inerte e pode ser encontrado em 3 tipos:

- Suporte Cerâmico

É semelhante a uma colméia de forma quadrangular vazada, com espessura de parede fina (aproximadamente 0,2 mm), composta geralmente de cordierita ( $2 \text{ Mg O} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$ ).

Possui baixa área superficial e existe disponível sob diversos formatos e dimensões.

- Suporte Metálico

É semelhante ao suporte cerâmico, com espessura de parede fina (aproximadamente 0,05 mm) à base de uma chapa metálica especial.

O invólucro externo metálico que envolve a colméia já é o "canning".

Possui baixa área superficial e existe disponível sob diversos for-

matos e dimensões.

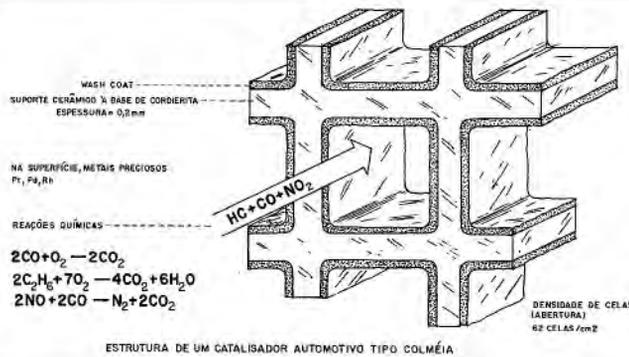
- Suporte Peletizado

Geralmente são esferas de aproximadamente 3 x 3 mm, à base de alumina termicamente estável, com grande área superficial.

### Wash Coat

Como os suportes cerâmicos e metálicos possuem baixa área superficial, há a necessidade de se impregnar a superfície do su-

Fig. 5



porte com uma camada uniforme de um material denominado "wash coat", à base de alumina e outros promotores, aumentando consideravelmente a área superficial.

No caso da alumina peletizada, que possui uma área superficial na faixa de 150-250 m<sup>2</sup>/g, não há a necessidade deste "wash coat".

### Elementos Ativos (Metais Preciosos)

Após a superfície do suporte estar preparada, realiza-se a impregnação dos metais preciosos, que são os elementos ativos nas reações de oxidação e redução dos principais poluentes emi-

tidos pelo veículo.

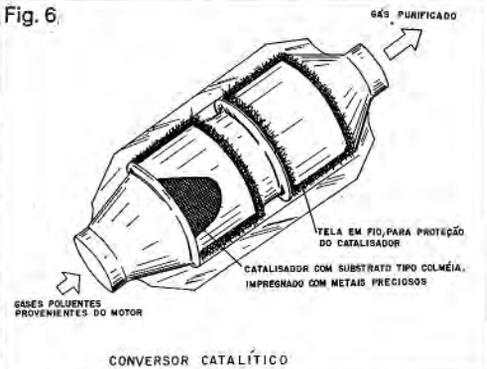
Os principais metais preciosos utilizados são: platina, paládio e ródio que, dependendo dos tipos e níveis de emissão de poluentes, são realizadas composições adequadas dos metais e com diferentes concentrações.

### Catalisador Automotivo

Consideramos catalisador automotivo o suporte impregnado com os metais preciosos, porém ainda não adequado para a instalação no veículo.

As dimensões e tamanho do catalisador dependem do espaço disponível no veículo e também

Fig. 6



das características do motor.

### Canning

É um invólucro metálico onde o catalisador fica alojado no corpo principal, com cones metálicos nas extremidades.

### Conversor Catalítico

É o conjunto catalisador mais "canning" e pronto para ser instalado no cano do escapamento do veículo.

Na figura 5 uma vista detalhada de um catalisador automotivo.

Na figura 6 o conversor catalítico.

## Testes para Avaliação dos Conversores Catalíticos

### Dinamômetro de Chassis - Teste FTP 75

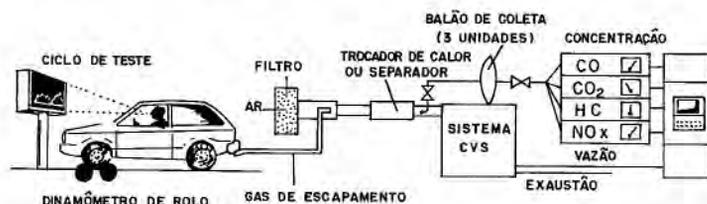
Equipamento padrão para medidas quantitativas das emissões veiculares CO, HC e NOx, conforme figura 7 e o ensaio é realizado de acordo com a norma NBR-6601.

### Teste de Envelhecimento do Catalisador no Dinamômetro de Bancada

Com o motor de um veículo instalado no dinamômetro, instala-se o conversor catalítico adequadamente e através dos ciclos pré-determinados realiza-se o teste de envelhecimento acelerado do catalisado, e a seguir o conversor

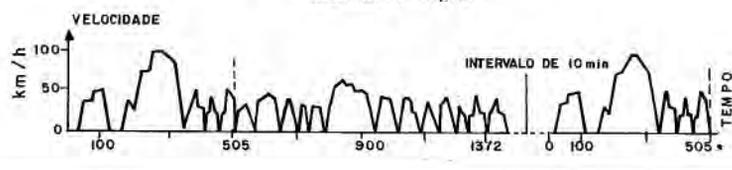
Fig. 7

COLETA E ANÁLISE - MOTOR OTTO



CICLO URBANO (NBR 6601)

COMPRIMENTO 17,8 km



catalítico é instalado em um veículo calibrado e ajustado, e a seguir medida a eficiência do conversor através do teste no dinamômetro de chassis - teste FTP 75.

Cada empresa automobilística adota o seu próprio ciclo de envelhecimento para avaliar os catalisadores.

### Teste de Envelhecimento em Mufla Elétrica

Coloca-se o catalisador em

uma mufla elétrica em determinada condição de temperatura e tempo, e a seguir efetua-se o teste FTP 75.

### Reator com Mistura de Gás Sintético

É um processo catalítico de laboratório, onde se pode alimentar o processo com diversos tipos de gases, tais como propano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, óxidos de

nitrogênio, nitrogênio, oxigênio, vapor d'água, etc., em que se ajusta a composição dos gases, especificamente em função do objetivo de teste, fazendo se passar esses gases através de diversos tipos de catalisadores em teste, em determinadas condições de processo, analisando a composição do gás antes e depois do reator simultaneamente, calculando-se a conversão, isto é, a eficiência do catalisador.

## Principais Compostos que Envenenam o Catalisador

### Chumbo

A gasolina deve estar isenta de chumbo, pois é o principal elemento que desativa o catalisador automotivo, mesmo a nível de ppm. Uma outra razão para a sua eliminação é devido à sua alta toxidez.

### Enxofre

É um componente natural dos combustíveis, sendo de aproximadamente 0,15% na gasolina brasi-

leira, enquanto que no álcool etílico combustível existe em nível de ppm.

Quanto mais baixo o teor de enxofre, maior é a vida do catalisador.

Nos países desenvolvidos o teor de enxofre na gasolina está na faixa de 0,05%. O enxofre é um elemento indesejável na gasolina, devido os produtos de sua oxidação produzir  $SO_2$  e  $SO_3$ , e que por hidrólise temos os ácidos sulfuroso e sulfúrico, compostos agressi-

vos à natureza, aos materiais e equipamentos e ao homem.

### Fósforo

Praticamente inexistente na gasolina, e em níveis de ppm no álcool etílico combustível, porém é um aditivo do óleo lubrificante e dependendo das condições do motor, o óleo lubrificante pode ser queimado e o fósforo presente no mesmo formar uma camada sobre os centros ativos do catalisador.

## Status Atual no Brasil

A Resolução CONAMA, de 06 de janeiro de 1986, é um instrumento que regulamenta as emissões de poluentes por veículos leves que foi acordado através de toda a comunidade envolvendo montadora de veículos e empresas correlatas, órgãos de classe e órgãos governamentais, objetivando a médio e longo prazo preservar os nossos recursos de subsistência e melhorar a qualidade de vida.

Para atender esta resolução, as montadoras de veículos iniciaram um trabalho imenso envolvendo altos investimentos para adequar os seus veículos, atendendo à regulamentação em junho/88 e janeiro/92, estudando-se alternativas, tais como a utilização do con-

versor catalítico, injeção eletrônica ou aperfeiçoamento/modificações no motor.

Desde o início do Pró-Álcool, a porcentagem de álcool etílico anidro contida na gasolina variou, de 12 a 22%, sendo que desde 1984 a

Petrobrás tem mantido constante o volume de álcool etílico anidro adicionado à gasolina em 22%V, e este percentual favoreceu os habitantes dos grandes centros urbanos em termos de emissões veiculares devido o combustível álcool

Valores médios de emissões veiculares da frota nacional - CETESB, nov/1988.

### TESTE FTP 75

Combustível	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)
Álcool etílico			
Hidratado combustível	18,8	1,56	1,09
Gasohol (22% etanol)	40,5	3,77	1,4
Resolução CONAMA p/ Janeiro/1992	12,0	1,2	1,4

emitir menor quantidade de monóxido de carbono do que o combustível gasolina.

A seguir apresentamos o impacto que causa na atmosfera uma mudança de percentagem do álcool etílico anidro na gasolina, conforme tem ocorrido desde abril de 1989, quando o CNP alterou de 22%V para 18%V o teor de álcool etílico anidro na gasolina.

Na Grande São Paulo despeja-se 4.000 ton de monóxido de carbono, por dia, com uma gasolina

contendo 22% de álcool e, com a mudança para 18% V, acrescentou-se por dia, aproximadamente, mais 470 ton de monóxido de carbono.

Vale a pena ressaltar que, enquanto no Brasil temos um programa de energia renovável, alternativo e limpo que é o Pró-Álcool, em que existem grandes dúvidas sobre o seu futuro, os Estados Unidos irão lançar um grande programa nacional para se ter um ar mais limpo, através de maciços

investimentos com a utilização de metanol e etanol em mistura com gasolina e gás natural, onde está prevista uma frota de 500.000 veículos em 1995 e 1.000.000 de veículos para 1997, principalmente nos grandes centros urbanos.

Existem diversos parâmetros que envolvem o controle de emissões veiculares, porém temos que considerar em primeiro lugar o benefício ao ser humano, ao meio ambiente e à garantia de um futuro melhor pela qualidade de vida.

## Oxiten e Degussa Associam-se para Produzir Conversores Catalíticos Automotivos

A indústria automobilística, atenta à legislação - Resolução nº 18 do CONAMA, de 06/05/86, que estabelece limites cada vez mais rigorosos para as emissões dos carros, a partir de 92, já está planejando equipar os modelos de 92 com conversores catalíticos à saída dos gases de escape dos motores, solução tradicional adotada pelos fabricantes de carros europeus, norte-americanos e japoneses.

Tecnicamente comprovado e vantajoso economicamente, o uso destes conversores catalíticos nos carros nacionais, só se tornou possível com a decisão da Petrobrás, anunciada ao final do ano passado, de não mais adicionar chumbo tetraetila à gasolina, que é "veneno" para o catalisador empregado nos conversores, mesmo quando em teores mínimos, melhorando assim, substancialmente, a qualidade do ar das grandes cidades do país, principalmente a de São Paulo.

Para atender este mercado, OXITENO S.A. e DEGUSSA S.A. constituem uma joint-venture para produzir estes conversores catalíticos no Brasil, com tecnologia da DEGUSSA AG da Alemanha, a qual tem participação acentuada

no cenário internacional, através de produção comercial em vários países como os EUA, Canadá, Coreia e Alemanha.

A adaptação desses conversores para os combustíveis locais como álcool e gasoálcool, vem sendo realizada através de desenvolvimento e testes com as indústrias automobilísticas.

A capacidade inicial será de um milhão de unidades por ano, atendendo todo o mercado automotivo brasileiro local e de veículos para exportação. O projeto prevê ainda expansões que poderão triplicar a capacidade inicial, dependendo da evolução da indústria automobilística até 1997, quando todos os veículos produzidos no Brasil deverão ser equipados com os conversores catalíticos.

A OXITENO, empresa 100% nacional, é uma das líderes e pioneiras do segmento petroquímico no Brasil, tendo experiência destacada na implantação de projetos de grande envergadura no país. Além de tecnologia própria no campo petroquímico, nas áreas de óxido de eteno e derivados, metil-etil-cetona, derivados químicos do álcool e outros, a OXITENO também desenvolve e produz catalisadores para as indústrias químicas

e participa da FCC - Fábrica Carioca de Catalisadores, que produz desde maio/89, catalisadores para cracking catalítico da Petrobrás.

A DEGUSSA AG, da Alemanha, é uma empresa centenária e uma das maiores do mundo no contexto da industrialização de metais preciosos, atuando também nas áreas química e farmacêutica.

A DEGUSSA S.A., subsidiária da DEGUSSA AG, instalada no Brasil há mais de 30 anos, atuando nas áreas de metal, química e farmacêutica, dispõe do maior complexo de industrialização de metais preciosos da América Latina, incluindo, entre diversos outros produtos metálicos, a mineração e recuperação de metais nobres, produzindo localmente e atendendo uma significativa fatia do mercado brasileiro de catalisadores à base de metais preciosos, dispondo de infra estrutura completa para o processamento destes conversores catalíticos, os quais são também à base de metais preciosos.

A "joint venture", na realidade, é uma expansão das atividades de ambas as empresas incorporadas, na área de catalisadores.

**CAÇAMBAS ESTACIONÁRIAS "KABITUDO"  
 PARA COLETA DE QUALQUER  
 MATERIAL SÓLIDO, LÍQUIDO,  
 SEMI-LÍQUIDO E GASOSO.  
 PRODUTIVO, IMPRODUTIVO,  
 POLUENTE OU NÃO, OPERADAS POR  
 POLIGUINDASTES TIPO BROOKS  
 "KABÍ-MULTI-CAÇAMBAS"  
 ACOPLÁVEIS SOBRE CHASSIS  
 NOVO OU USADO.**

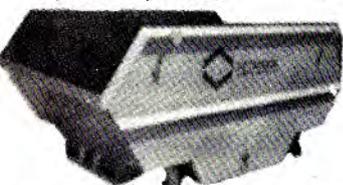
**TAMBÉM ESTAMOS NA QUÍMICA**



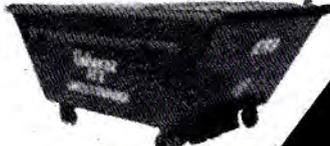
Caçamba própria para resíduos ou lixo administrativos  
 cap. 7m<sup>3</sup> - Tipo fechado



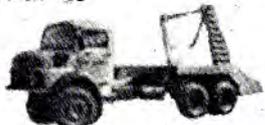
Caçamba tipo Simétrico para líquidos  
 2 tampas para descarga tipo  
 dobradiça com rodízios  
 cap. 7m<sup>3</sup> DOW - Bahia



Caçamba para resíduos industriais - cap. 5m<sup>3</sup>  
 PETROMISA - SE



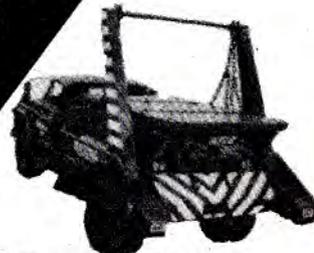
Caçamba do tipo fechado,  
 com portas corredeiras e  
 dobradiças cap. 2,5m<sup>3</sup>  
 com rodízios para  
 manuseio e/ou reboque.  
 ELEKEIROZ - SP



Poli-Guindaste - Cap. 14 tons.  
 opera recipientes de 3,5 até 8,5m<sup>3</sup>  
 DOW - Bahia



Poli-guindaste - cap. 9 tons  
 Opera caçambas de 2,5 até 8,5 m<sup>3</sup>  
 ARAFERTIL - Araxá - MG



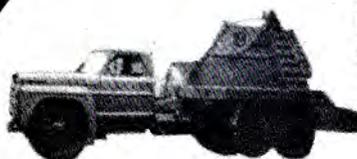
Poli-Guindaste - Cap. 9 tons.  
 opera caçambas de 2,5 até 8,5m<sup>3</sup>  
 ELEKEIROZ - S.P.



Poli-Guindaste - Cap. 6 tons.  
 opera caçambas de 2,5 até 5m<sup>3</sup>  
 SAIRSA-GELITA - SP



Mod. KPG - 70/230 - SM - V3 - cap 8 tons.  
 sapatas mecânicas pé de elefante com  
 tanque prismático KTE 230/5000 RG-4  
 cap. 5000 lts - próprio para líquidos  
 diversos - opera recipientes de 2,5 - 3,5 - 4,5 até  
 8,5 m<sup>3</sup>  
 PETROBRAS - ref. Iandulfo alves - Bahia



Poli-Guindaste com cap. de 12 tons.  
 opera caçambas de 2,5 até 8,5 m<sup>3</sup>  
 HOECHST - SUZANO



Própria para lixo industrial  
 cap. 3,0 m<sup>3</sup> - BASF - SP

**CONJUNTOS PARA COMBATE À INCÊNDIOS E DE  
 APOIO SOBRE VIATURAS**

**KABÍ INDÚSTRIA E COMÉRCIO S/A**



Estr. Velha da Pavuna, 3631 - Tel.: PABX (021) 591-4242 - CEP. 20761 - End. Telegr "KABIMATIC" Telex 021-33488 - Rio - RJ

# INTERAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE CATALISADORES E PROCESSO: O CAMINHO PARA O CATALISADOR SOB MEDIDA

Vitor Marcio de Marco Meniconi,  
Petrobrás, CENPES

---

## Resumo

Apresenta-se o procedimento geral de formulação de um catalisador de craqueamento sob medida para as necessidades específicas de uma dada refinaria, tal como é praticado na PETROBRÁS. A base deste procedimento é uma cuidadosa análise do sistema

constituído pelo equipamento, mercado, cargas utilizadas e condições de processo. Estes aspectos é que vão determinar o desempenho que se espera do catalisador.

As principais características tanto do catalisador quanto do

processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) são analisadas, bem como as suas inter-relações. Uma rota de formulação de um catalisador sob medida é apresentada.

Alguns exemplos práticos ilustram o procedimento.

---

## Introdução

O desempenho do sistema catalítico é um fator de primordial importância para a economicidade de um processo.

Reconhecendo isto vários refinadores ao redor do mundo têm demonstrado interesse crescente em desenvolver catalisadores específicos, otimizados para as suas unidades industriais. Neste processo deve-se ajustar as propriedades do catalisador às características da unidade e da carga processada, bem como às necessidades de mercado. O catalisador obtido constitui-se no assim chamado catalisador sob medida,

especialmente desenvolvido para as necessidades específicas de uma dada refinaria, considerando o equipamento e cargas disponíveis e os produtos desejados pelo mercado que se quer atender.

Mas isto não é uma tarefa fácil, uma vez que se fazem necessários conhecimentos tanto da tecnologia de catalisadores quanto da de processamento, ambas áreas de grande dinamismo, caracterizadas por uma constante inovação. Como resultado o FCC é hoje um processo de grande complexidade.

Os fornecedores de catalisado-

res, por exemplo, oferecem, hoje em dia, uma ampla gama de tipos, na tentativa de satisfazer as variadas necessidades dos refinadores. Hoje se encontram no mercado de catalisadores desenvolvidos para três tipos principais de aplicação: máxima conversão, máxima produção de gasolina ou máxima octanagem, permitindo ao refinador a escolha de um tipo mais adequado às suas necessidades. Mas isto é apenas o começo do processo de obtenção de um catalisador realmente otimizado.

## O Processo de FCC

Uma unidade de FCC pode ser visualizada como um sistema integrado, como ilustrado na figura 1. Neste sistema utiliza-se o conversor de craqueamento, o *equipamento*, onde um *catalisador* transforma uma *carga* sob determinadas *condições de operação* em um elenco de *produtos* que irão nos propiciar um lucro.

Este lucro será o resultado da interação de todos os componentes do sistema, e o objetivo final é encontrar o melhor ponto desta interação de forma a se obter o lucro máximo. Como trata-se de um sistema integrado, a mudança de um dos componentes trará consequências para os outros. Desta forma o que realmente se deseja é conhecer e avaliar previamente estas consequências.

A variável CARGA é, sem sombra de dúvida, a de mais difícil controle, por razões tanto técnicas quanto de mercado. Geralmente não se pode simplesmente comprar o melhor gásóleo para craquear e, assim, é forçoso craquear as cargas disponíveis na refinaria, incluindo aquelas aromáticas, pesadas e com alto teor de metais. Um outro ponto a ser levantado é a dificuldade técnica de determinação da composição real destas cargas, que variam de petróleo a petróleo e de dia a dia. Mas é possível tentar controlar a qualidade destas cargas através do processamento prévio na refinaria, baseados em dados simples tais como densidade, resíduo de carbono, teor de metais, curvas de destilação, etc. Com o objetivo de melhorar as características das cargas, unidades de hidro-craqueamento brando (MHC) e desasfaltação de gásóleos estão instaladas em diversas refinarias.

Catalisadores com propriedades especiais podem ser utiliza-

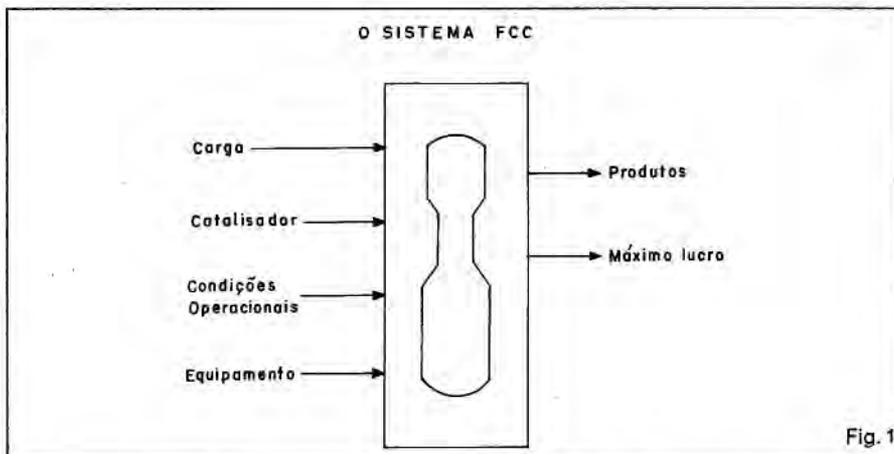


Fig. 1

dos para trabalho com gásóleos de qualidades específicas. Um exemplo óbvio é o emprego de catalisadores resistentes a metais para cargas residuais (com alto teor de metais). Catalisadores com baixa produção de coque, como os formulados com zeolitos ultraestáveis, podem ser utilizados para cargas pesadas com alta tendência à formação de coque, assim como catalisadores com ZSM-5 podem ser usados para obtenção de gasolina de alta octanagem especialmente a partir de gásóleos muito parafínicos.

O equipamento é também de grande importância, mas a não ser que uma nova unidade esteja sendo construída, a extensão das modificações possíveis é bastante limitada, embora pequenas alterações tais como melhorias no sistema de injeção de carga possam levar a significativas melhoras nos resultados.

Um ponto capital é a busca do melhor catalisador para uma unidade já existente. Como um exemplo pode-se mencionar que não faz sentido operar com altas temperaturas de regeneração com um catalisador de baixa resistência térmica.

Algumas vezes o catalisador pode levar a mudanças no equipamen-

to, como se deu com a introdução de catalisadores zeolíticos de alta atividade, que acabaram tornando possível o projeto de conversores sem leito catalítico ("all-riser crackers").

As condições operacionais constituem-se nas ferramentas mais usuais de controle do sistema FCC devido à facilidade de manuseio. Mas deve-se ter em mente as limitações ditadas tanto pelo equipamento quanto pelo catalisador, assim é importante levar em consideração a *janela operacional*, conforme ilustrado na figura 2.

Como é possível observar na figura, cada unidade terá a sua própria janela operacional, definida pelas suas características específicas (na figura são mostradas as limitações mais comuns).

Está claro, entretanto, que o catalisador terá um grande efeito nestes limites. Na figura 2 estes limites serão a relação catalisador/óleo "a" (que fornecerá a mínima vazão de gás para uma operação estável da torre absorvedora) e a relação catalisador/óleo "b" (que fornecerá a máxima produção de GLP que o compressor pode trabalhar).

Como é possível concluir, o uso deste catalisador nesta unidade

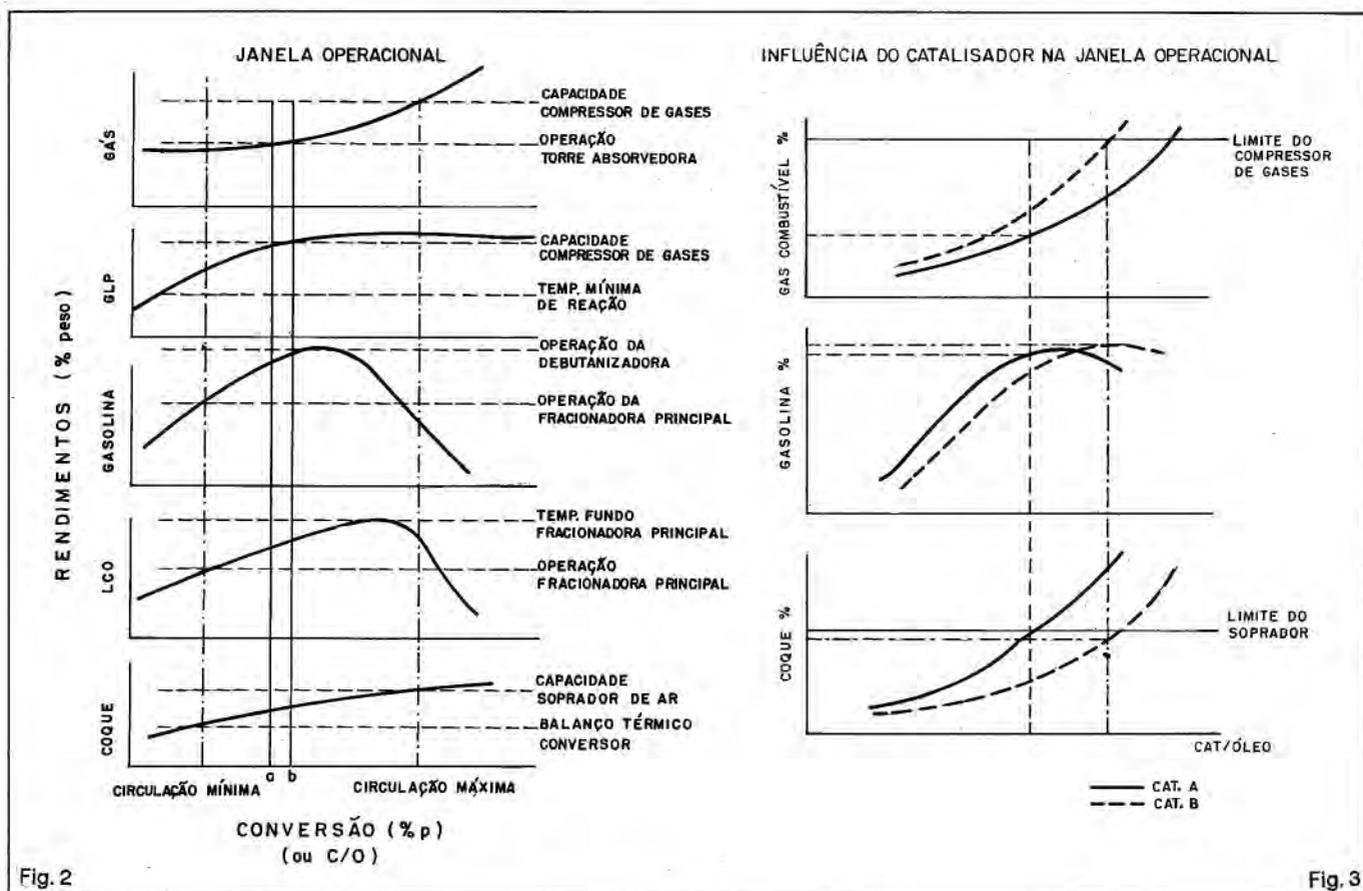


Fig. 2

Fig. 3

levará à uma janela operacional bastante estreita. Pode-se contornar isto através do uso de um outro catalisador com diferente desempenho alcançando-se assim, uma janela muito mais ampla.

A figura 3 apresenta um exemplo onde é considerada apenas parte da janela operacional. Supondo que estivesse sendo usado o catalisador "A" com a operação limitada pela produção de coque (máxima vazão de ar do soprador), não se estaria obtendo toda a produção de gasolina esperada para este catalisador.

Entretanto, se o catalisador "A" for trocado pelo catalisador "B", de menor tendência à produção de coque, o novo limite passará a ser a capacidade do compressor, devido à maior produção de gás combustível deste catalisador. Assim, a despeito de uma menor produção de gasolina com o catalisador "B", o resultado prático

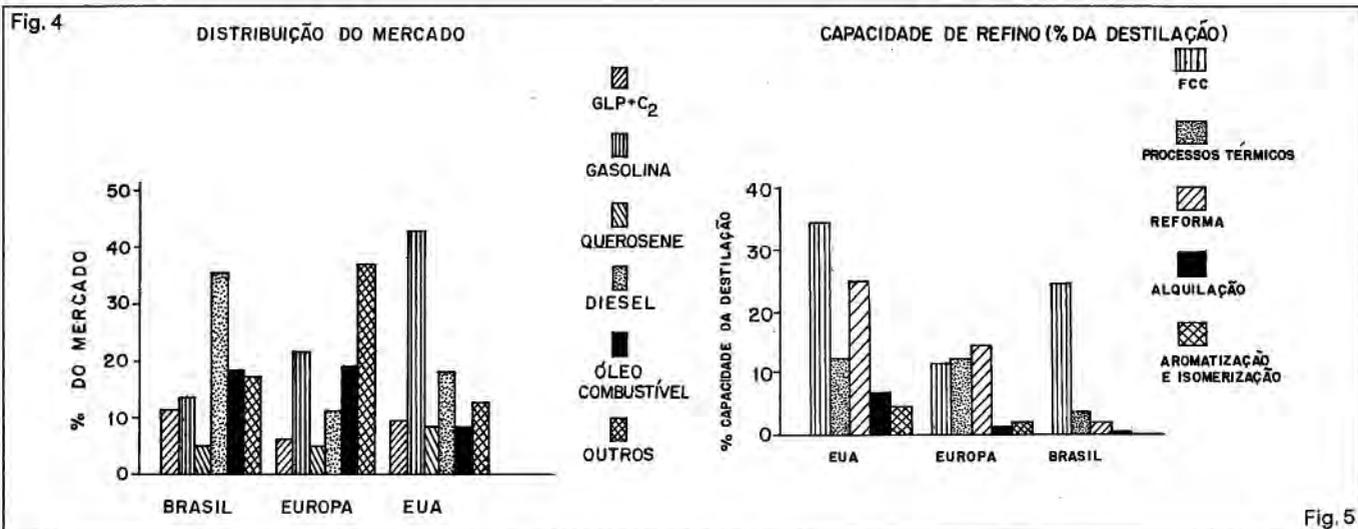
será na realidade uma mais alta produção deste efluente, devido a uma melhor adaptação à janela operacional. Este é um exemplo típico do que acontece na troca de um catalisador do tipo com alto teor de terras raras por um catalisador com zeólitos do tipo ultraestável, o qual evidencia como é possível obter uma maior produção de gasolina com este último tipo de catalisadores.

Outro ponto de grande importância quando se procura desenvolver um catalisador sob medida é uma criteriosa análise das necessidades do mercado a ser atendido.

Na figura 4 é apresentada uma comparação entre os perfis dos mercados norte-americano, europeu e brasileiro. Os EUA necessitam de uma grande produção de gasolina, o mercado brasileiro exige uma alta produção de óleo diesel e GLP, enquanto o mercado

europeu situa-se em uma posição intermediária, com uma grande necessidade de outros produtos (principalmente óleos para aquecimento). A figura 5 apresenta um panorama de estrutura de refino em cada uma destas regiões (cada grupo de processos está expresso como uma porcentagem da capacidade de destilação instalada). Pode-se ver que os EUA dispõem de uma grande capacidade instalada em FCC, bem como de outros processos produtores de gasolina de alta octanagem como reforma, alquilação e isomerização. Na Europa não é encontrada uma participação, tão importante do FCC, mas vê-se que a gasolina produzida é em grande parte oriunda de reforma, portanto de alta octanagem. No Brasil praticamente só é disponível o FCC para produção de gasolina.

A mais simples análise destes dados indica que para a situação



americana é mais interessante se operar as unidades de FCC maximizando a produção de gasolina. Na Europa, a operação pode visar tanto a maximização de gasolina quanto de destilados médios (para óleos de aquecimento), dependendo da refinaria específica. No Brasil, deseja-se óleo diesel e GLP e, por isto, é importante se obter alta conversão de fundos nas UFCC's bem como uma alta pro-

dução de GLP (ainda que às custas de sobrecraqueamento da nafta). No tocante à qualidade da gasolina é mais importante se maximizar os barris de octana (volume produzido x número de octana) tanto na Europa quanto nos EUA, enquanto no Brasil deve-se procurar maximizar o valor da octanagem, uma vez que são disponíveis poucas alternativas de produção de gasolina de alta octa-

nagem.

Assim, pode-se concluir que é importante conhecer exatamente as necessidades do mercado, considerando também as condições específicas que envolvem a UFCC de uma dada refinaria, tais como capacidade de hidrotratamento da carga e/ou efluentes, proximidade com plantas petroquímicas, facilidades de exportação, etc.

## O Catalisador

A formulação de um catalisador visando a obtenção de um desempenho específico é uma questão de difícil solução, dado que está-se lidando, uma vez mais, com uma tecnologia complexa. O desempenho do catalisador irá depender dos seus vários componentes:

- zeólito
- matriz
- ligante
- aditivos

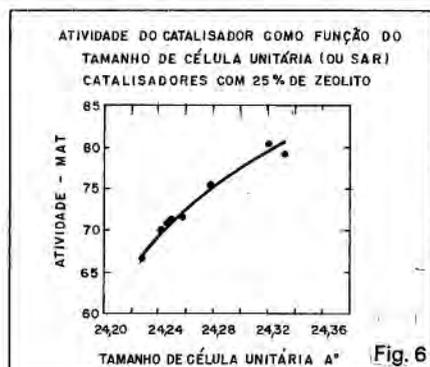
Os zeólitos são, sem sombra de dúvida, os principais componentes do catalisador e a sua performance irá depender em grande extensão da qualidade daqueles. Hoje em dia dispõe-se de um amplo leque de opções, mas os principais pontos a observar são o teor

de terras raras, a relação sílica/alumina (SAR) (frequentemente medida pelo tamanho da célula unitária), o teor de sódio e o processo de produção destes zeólitos.

Óxidos de terras raras são usados para aumentar a atividade dos zeólitos e para a estabilização de sua estrutura cristalina. Isto significa que um maior teor de terras raras irá representar um zeólito mais ativo e mais estável. Por outro lado, um alto teor de terras raras irá fornecer uma maior produção de coque e um menor valor de octanagem da gasolina produzida. Pine (ref 6) afirma que o teor de terras raras de um zeólito determina a relação sílica/alumina da estrutura cristalina e assim influen-

cia tanto a atividade quanto a selectividade do catalisador.

A relação sílica/alumina (SAR) dos zeólitos é usualmente medida pelo tamanho de célula unitária ( $a_0$ ), uma vez que a análise química registrará também a alumina presente fora da rede cristalina, falseando o resultado. Quanto mais alta a SAR menor será o número de átomos de alumínio por célula unitária do zeólito. Isto acarretará uma menor densidade de sítios ácidos e, conseqüentemente uma alta acidez dos sítios, o que levará a uma menor ocorrência de reações bi-moleculares, como a transferência de hidrogênio e formação de coque. Por outro lado, entretanto, um menor número de sítios ácidos irá resultar em uma



menor atividade, como é possível observar na figura 6. Como resultado, os catalisadores com zeólitos de alta SAR apresentarão alta produção de gases, baixa produção de coque, alta octanagem da gasolina produzida e baixa atividade.

Este tipo de zeólito é normalmente conhecido como zeólito y ultraestável (USY). Devido à alta estabilidade obtida por este processo, os zeólitos são usualmente produzidos com um baixo teor de terras raras, o que é benéfico do ponto de vista de produção de coque e octanagem obtida, mas é necessário aumentar o conteúdo de zeólito no catalisador, com vistas à manutenção da atividade, conforme ilustrado na figura 7.

A tabela 1 apresenta uma comparação entre catalisadores comerciais com diferentes tipos de zeólito, onde o efeito destes é cla-



ramente demonstrado. Embora sejam vistas uma menor conversão e menor produção de gasolina com os catalisadores com zeólitos USY, deve-se ter em mente que estes resultados foram obtidos em unidades MAT. Nas unidades industriais o desempenho será afetado pela "janela operacional". Assim, em muitos casos, poder-se-á obter maior produção de gasolina e conversão e, como serão obtidas também maior octanagem e menor produção de coque, a troca para um catalisador deste tipo pode ser grandemente vantajosa.

Outro fator de grande importância a ser considerado é o teor de sódio do zeólito. O grande efei-

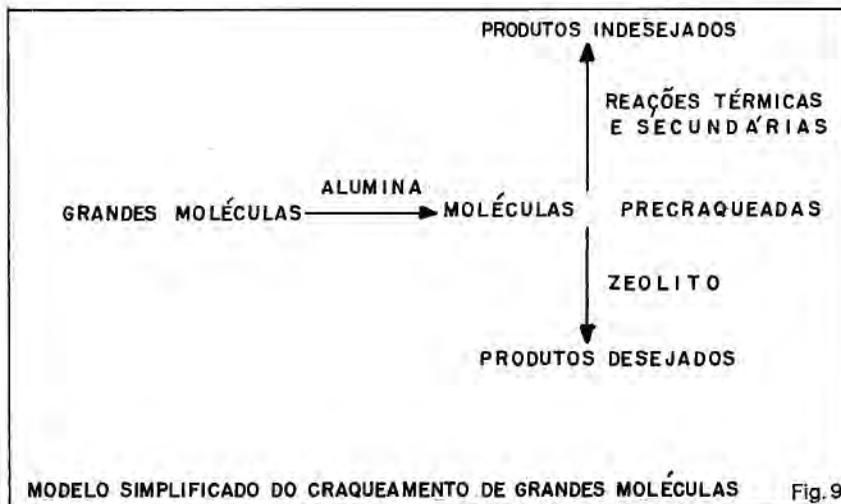
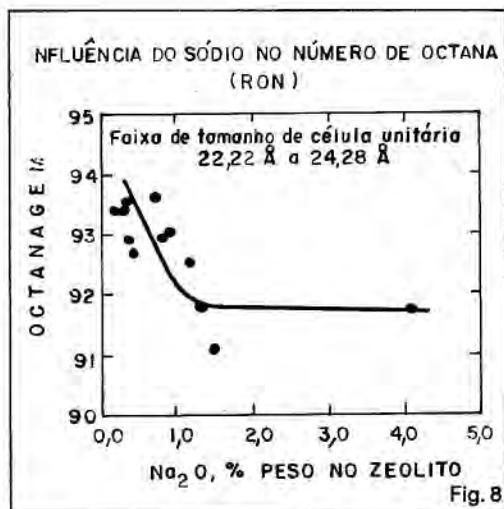
to do sódio na estabilidade dos zeólitos já é bastante conhecido, mas baixos teores de sódio são de difícil obtenção. Os zeólitos são produzidos via cristalização de uma faujasita sódica (NaY), a qual deve se constituir em um material cristalino de grande pureza. Para redução do teor de sódio os zeólitos são submetidos a etapas de troca iônica, onde vários outros fatores devem ser controlados para evitar modificações indesejáveis da estrutura. A obtenção de teores muito baixos de sódio irá requerer várias etapas de difícil execução e controle.

Em teores baixos de sódio (abaixo de 1% como Na<sub>2</sub>O no zeo-

Tabela 1 - Comparação no MAT entre catalisadores USY e CREY desativados com vapor 750°C-17 h

Catalisador	A	B	C	D	E	F
Tipo	CREY	CREY	CREY	USY	USY	USY
Conversão	70.5	69.0	74.5	62.0	62.0	65.8
Gás (C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> )	17.1	17.0	17.8	16.9	15.1	17.5
Gasolina	45.8	45.6	46.5	42.3	43.6	43.4
Coque	7.5	6.8	10.2	2.9	3.5	4.8
Seletividades						
Gás	0.24	0.25	0.24	0.27	0.24	0.27
Gasolina	0.65	0.66	0.62	0.68	0.70	0.66
Coque	0.11	0.10	0.14	0.04	0.06	0.07
Ron Calculado	88.9	89.7	89.9	91.3	91.1	90.7

Fonte: Akzo Chemie  
PETROBRÁS



lito), uma redução no sódio é também benéfica para a octanagem, como é possível ver na figura 8.

Muitas informações úteis podem ser obtidas se for sabido como o zeólito foi produzido. Estas informações são, entretanto, de difícil obtenção uma vez que o processo de produção é considerado proprietário pelos fabricantes. Obter algumas destas informações em laboratório irá requerer técnicas e equipamentos muito sofisticados e, mesmo assim, frequentemente muitas dúvidas permanecerão. Desta forma, só é possível a obtenção deste tipo de informação quando existe com o fornecedor um acordo de completa transferência de tecnologia. Por este caminho é possível compreender melhor certos aspectos tais como distribuição de sítios ácidos e como isto afeta a formação de coque e o craqueamento de fundos, por exemplo.

Mas o zeólito não é o único componente do catalisador. A matriz também desempenha um papel primordial na atividade e seletividade do catalisador, bem como no tocante às suas estabilidades e propriedades físicas. Devem ser focalizadas aqui matrizes tanto ativas quanto inativas.

A matriz é importante para garantir as necessárias propriedades físicas, particularmente densidade, resistência ao atrito e características de fluidização. É muito importante também no processo de produção do catalisador e tem-se notícias de alguns grandes fracassos comerciais devidos a problemas com este componente.

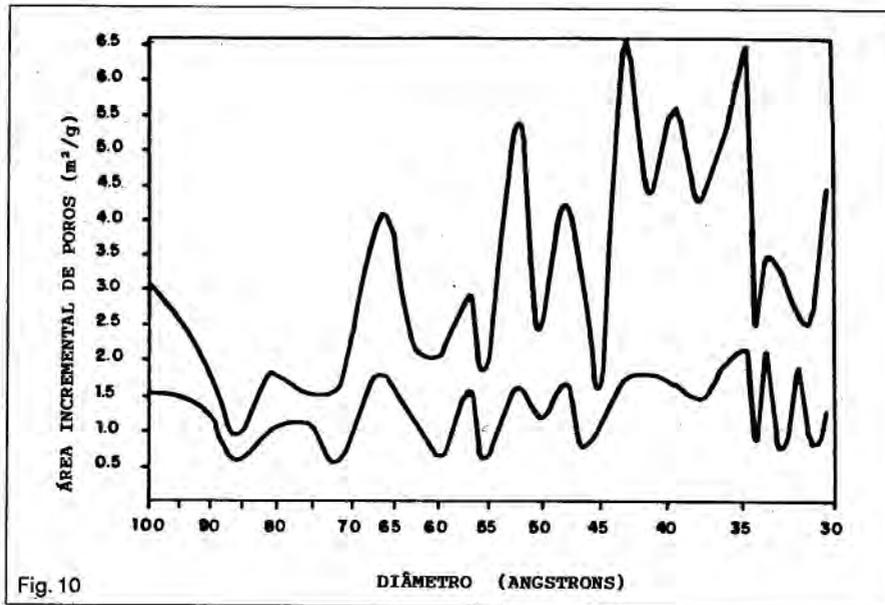
A matriz ativa, que normalmente é uma alumina, deve receber uma grande atenção no processo de formulação de um catalisador, devido ao seu grande efeito no craqueamento de fundos e na formação de coque.

Devido ao maior diâmetro de seus poros, a alumina pode catalisar reações com grandes moléculas que não conseguem penetrar nos pequenos poros do zeólito. Os produtos destas reações primárias de craqueamento podem então entrar nos poros do zeólito para reações posteriores. Neste sentido, a alumina é de fundamental importância tanto para o craqueamento de fundos quanto para a atividade global. Quando são utilizadas cargas com frações pesadas, a alumina torna-se praticamente obrigatória. A figura 9 mostra esquematicamente este processo.

A porosidade das aluminas, que pode variar em um amplo espectro, como visto na figura 10, tem forte influência neste pré-craqueamento. É também importante investigar o correto balanço zeólito/matriz para se atingir o resultado global ótimo.

A produção de coque deve ser um ponto de atenção uma vez que as aluminas são componentes com alta tendência ao favorecimento do aumento deste parâmetro. Para minimizar esta tendência, várias modificações podem ser introduzidas na preparação das aluminas, levando à diferentes características de porosidade e acidez. Alguns resultados interessantes têm sido obtidos com este procedimento, conforme mostrado na tabela 2.

É importante compreender o mecanismo de atuação da alumina e como é possível modificá-la, especialmente quando são processadas cargas pesadas, não apenas devido às características de produção de coque e craqueamento de fundos, mas também devido à atuação quanto aos metais. A alumina possui a capacidade de aprisionar o vanádio, mas também dispersa o níquel levando à uma ação mais sensível deste



contaminante. Assim, controlar as características da alumina para minimizar este efeito mantendo a capacidade de reação com o vanádio levaria a uma maior resistência aos metais.

Existem vários outros componentes do catalisador, os quais normalmente são usados com objetivos específicos. Sendo que em vários casos é mais conveniente a sua utilização como aditivos em mistura física com os catalisadores devido à maior flexibilidade. Os mais comuns destes materiais são apresentados a seguir.

- ZSM-5: Um zeólito de menor diâmetro de poros, desenvolvido pela MOBIL e usado para melhoria do número de octana da gasolina. É mais ativo com cargas parafínicas, onde aumentos de até 4 pontos no número research já foram reportados. Este zeólito usualmente provoca uma redução na produção de gasolina e um aumento na produção de GLP.

- Antimônio: Muito efetivo como apassivador do níquel. Provoca uma grande redução na relação hidrogênio/metano.

- Promotores de combustão, como Pt, são usados para promover a queima do CO, permitindo uma melhor regeneração do catali-

sador, bem como um melhor controle do regenerador. Podem também ser utilizados com objetivos de redução de poluição, dado que reduzem tanto a vazão de gases de combustão quanto as emissões de CO.

DESOx: Usados para redução de emissões de enxofre. O componente ativo reage com os óxidos de enxofre no regenerador e os transporta para o reator, onde são reduzidos para gás sulfídrico e daí são removidos juntamente com o gás combustível. Para maior eficiência, estes aditivos são geralmente utilizados em combinação com os promotores de combustão.

O controle das propriedades físicas é importante para a obtenção de um bom catalisador. Em primeiro lugar é preciso se preocupar com a resistência ao atrito, que é fundamentalmente uma função do ligante, embora outros fatores devam também ser considerados.

Em alguns casos, podem surgir problemas de circulação na unidade com determinados catalisadores. Modificando-se a densidade e distribuição de tamanhos de partículas, via modificações no processo de preparação do catalisador, especialmente na etapa de secagem, estes problemas podem ser contornados.

**Tabela 2 - Influência da alumina utilizada em catalisadores com igual composição mas aluminas diferentes resultados MAT**

Alumina	A	B	C
Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	242	163	188
Conversão (%p)	72,28	70,00	69,4
Gás	1,02	0,84	1,12
GLP (%p)	14,24	13,35	15,24
Gasolina (%p)	52,23	50,76	48,08
LCO (%p)	19,35	22,99	22,82
HCO (%p)	8,36	8,01	7,75
LCO/HCO	2,315	2,870	2,945
Coque (%p)	2,23	2,08	1,98

## A Formulação do Catalisador

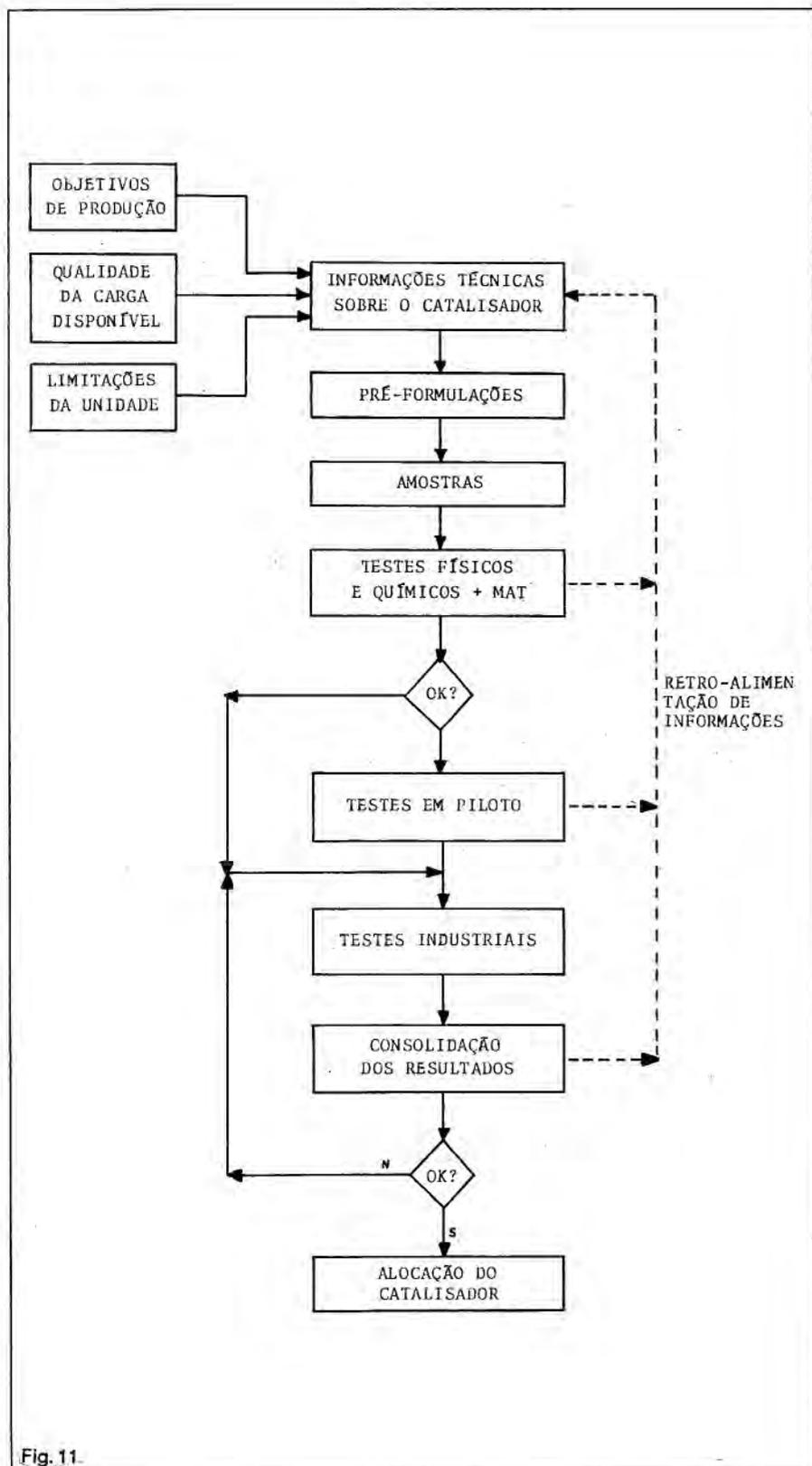


Fig. 11.

Como obter um determinado catalisador usando-se todas estas informações não é uma tarefa fácil. Primeiramente, é preciso obter todas as informações técnicas a respeito dos catalisadores em uma mesma base. Isto pode ser bastante difícil, uma vez que cada fabricante fornece avaliações baseadas em sua própria metodologia. Assim, é bastante conveniente dispor de um banco de dados com avaliações próprias realizadas através de testes e análises comparáveis.

Com base neste banco de dados e levando-se em conta as informações de mercado e do processo, pode-se iniciar os procedimentos de formulação pela escolha dos componentes do catalisador, bem como uma primeira estimativa das quantidades a serem utilizadas. A etapa seguinte, como ilustrado na figura 11, é a obtenção ou mesmo a preparação de uma amostra dos catalisadores assim formulados. Isto é importante, pois muitos aspectos do desempenho do catalisador são de difícil previsão. Um destes aspectos é o correto balanço zeólito/matriz, que só pode ser otimizado via testes de desempenho. São iniciados então os testes de seleção conduzidos nas unidades de micro-atividade (MAT), usualmente empregando amostras desativadas a duas condições diferentes e eventualmente impregnadas com metais. Paralelamente o catalisador é caracterizado por análises físicas e químicas.

Assim, estarão disponíveis então dados de desempenho que permitirão a escolha do melhor catalisador para os objetivos desejados e, dependendo dos resultados, será possível programar um teste industrial. Na PETROBRÁS estes testes são normalmente realiza-

dos nas unidades menores para minimização dos riscos.

Em vários aspectos, entretanto, a resposta obtida nesta etapa não será suficiente e alguns testes adicionais serão necessários para a tomada de decisão. Quando a preocupação maior é com o craqueamento de fundos, por exemplo, o teste de MAT não dará uma resposta definitiva.

Neste último caso, a planta piloto de craqueamento é utilizada, dado que ela simula bastante bem as condições industriais. O uso de cargas reais neste teste resulta também em dados de muito maior confiabilidade.

A próxima etapa será o teste industrial. Aqui é muito desejável existir um acordo especial com os fornecedores de catalisador, uma vez que serão necessárias várias toneladas de um catalisador especialmente produzido. Para garantir uma boa avaliação destes testes industriais são necessárias informações sobre vários detalhes do processo de fabricação do catalisador, o que só é possível em um ambiente de completa troca de informações. É também muito importante se ter acesso a informações detalhadas sobre as condições operacionais durante o teste e, normalmente, um esquema especial de análises de laboratório deve ser seguido.

De posse de todos estes dados, é possível fazer uma avaliação conjunta (pessoal de refinaria + pesquisa + fabricante do catalisador). Desta avaliação podem surgir correções para novos testes ou pode-se concluir por uma aplicação específica para este catalisador.

As informações técnicas geradas neste processo são de grande importância como retro-alimentação para uma próxima formulação.

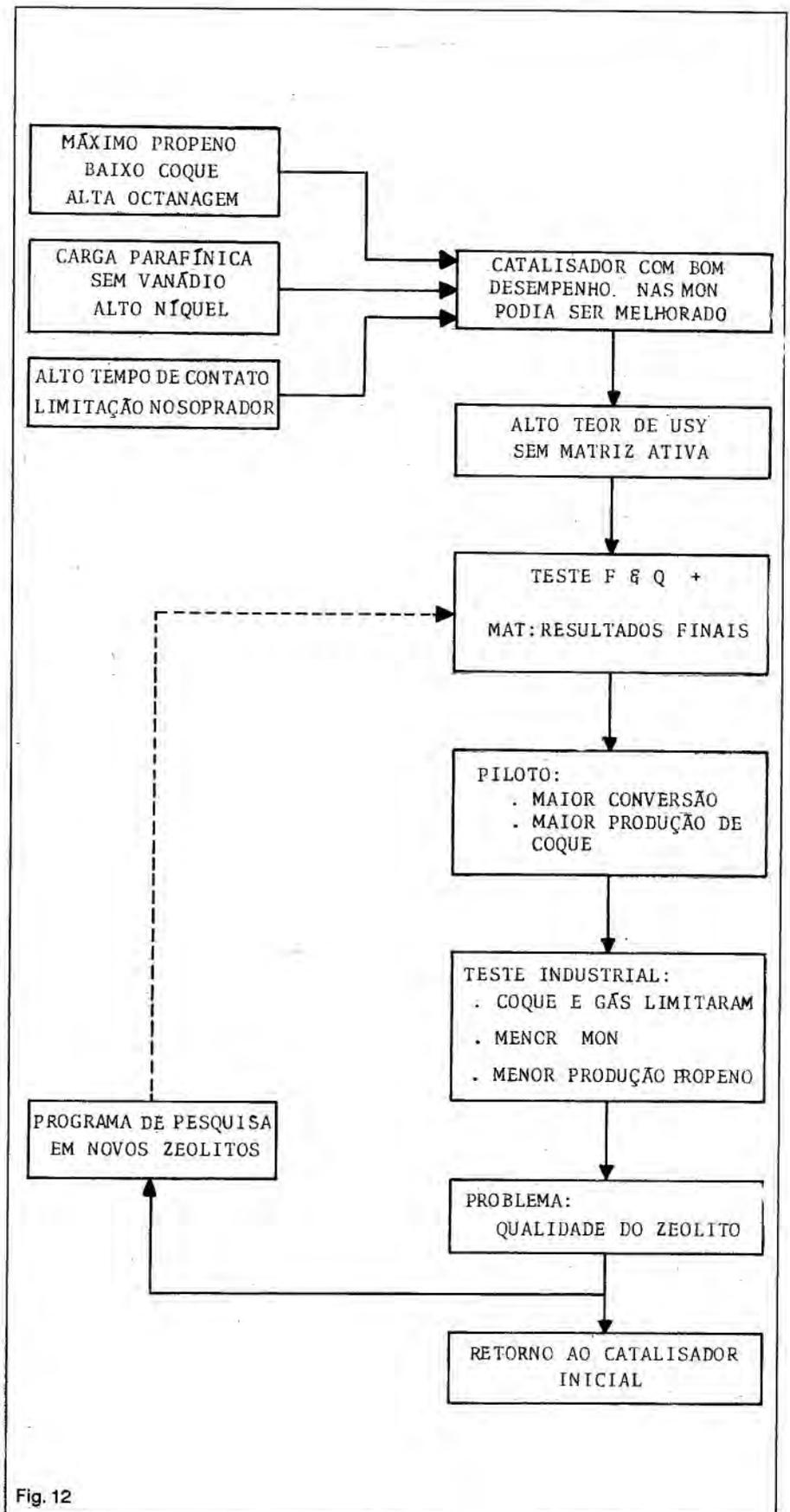


Fig. 12

dos nas unidades menores para minimização dos riscos.

Em vários aspectos, entretanto, a resposta obtida nesta etapa não será suficiente e alguns testes adicionais serão necessários para a tomada de decisão. Quando a preocupação maior é com o craqueamento de fundos, por exemplo, o teste de MAT não dará uma resposta definitiva.

Neste último caso, a planta piloto de craqueamento é utilizada, dado que ela simula bastante bem as condições industriais. O uso de cargas reais neste teste resulta também em dados de muito maior confiabilidade.

A próxima etapa será o teste industrial. Aqui é muito desejável existir um acordo especial com os fornecedores de catalisador, uma vez que serão necessárias várias toneladas de um catalisador especialmente produzido. Para garantir uma boa avaliação destes testes industriais são necessárias informações sobre vários detalhes do processo de fabricação do catalisador, o que só é possível em um ambiente de completa troca de informações. É também muito importante se ter acesso a informações detalhadas sobre as condições operacionais durante o teste e, normalmente, um esquema especial de análises de laboratório deve ser seguido.

De posse de todos estes dados, é possível fazer uma avaliação conjunta (pessoal de refinaria + pesquisa + fabricante do catalisador). Desta avaliação podem surgir correções para novos testes ou pode-se concluir por uma aplicação específica para este catalisador.

As informações técnicas geradas neste processo são de grande importância como retro-alimentação para uma próxima formulação.

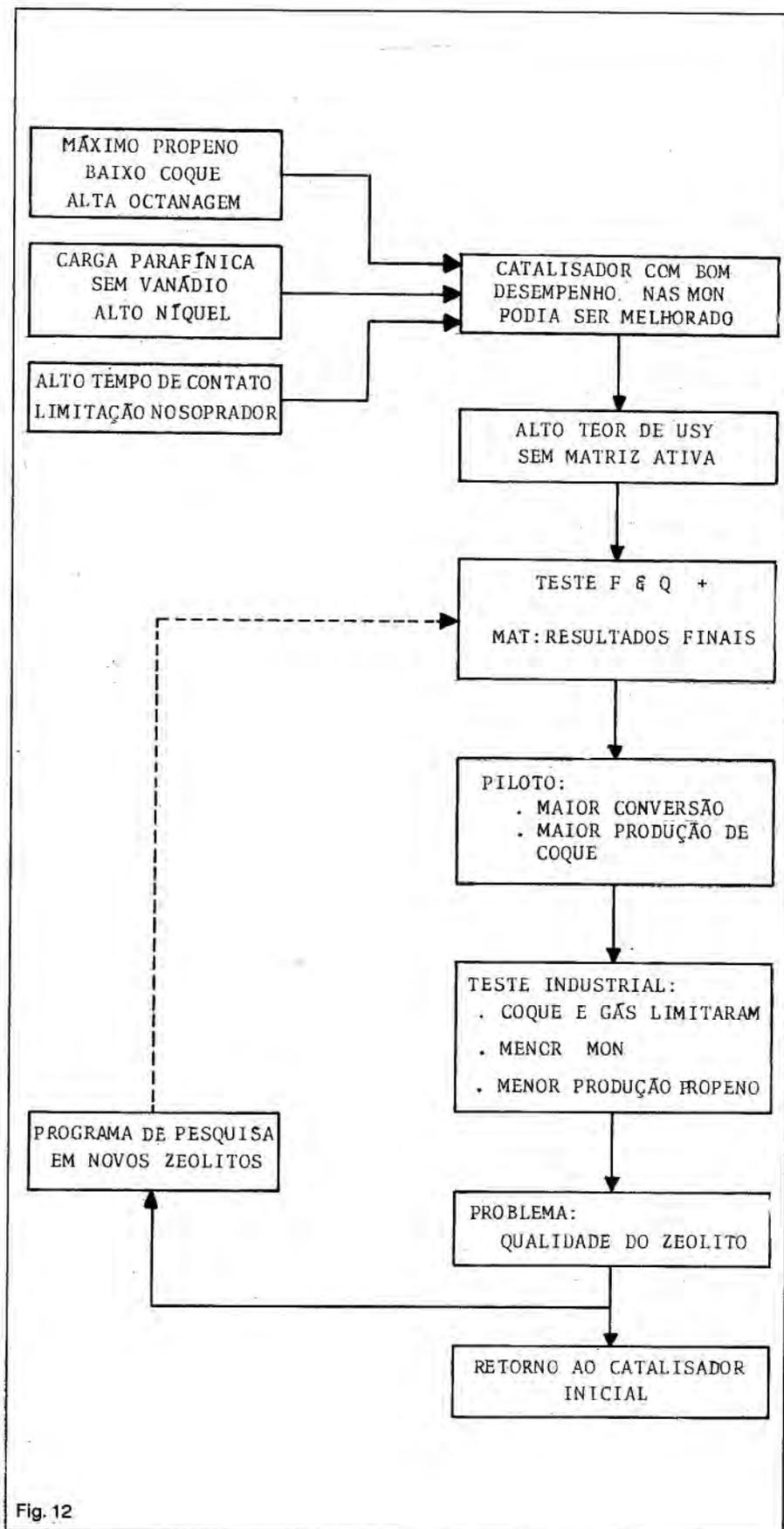


Fig. 12

## Alguns Exemplos

Para ilustrar este procedimento três exemplos distintos da experiência da PETROBRÁS são apresentados.

O primeiro deles está ilustrado na figura 12. Na refinaria Landulpho Alves em Mataripe - BA (RLAM) é utilizada uma carga altamente parafínica, facilmente craqueável. O conversor é um projeto Kellogg modelo Orthoflow "B", modificado pela PETROBRÁS, mas ainda com um alto tempo de contato. Como resultado são atingidas altas conversões (85% ou mais), mas existem limitações no soprador de ar. Como a refinaria se encontra localizada próxima a um complexo petroquímico, existe um grande mercado para o propeno e, devido à forte exportação de gasolina, é necessário um alto número de octana (especialmente o MON).

O catalisador em uso no momento vem apresentando um bom desempenho, mas ocasionalmente o número de octana desejado não é alcançado. Assim, um novo catalisador foi formulado e os resultados do teste de micro-atividade (MAT) indicaram um melhor desempenho. Na planta piloto observou-se um pequeno incremento de conversão, acompanhado de um aumento, também pequeno, na produção de coque.

Neste ponto foi decidido se fazer um teste industrial, dado que a maior conversão poderia levar ao maior número de octana desejado. Na prática, entretanto, a produção de gás combustível e coque torna impossível se alcançar a conversão desejada, devido à limitação do soprador de ar. Como resultado geral foi observada uma queda na produção de propeno e gasolina, mesmo assim com um menor número de octana. A análise do teste mostrou ser a qualidade do

zeolito empregado a causa do mau desempenho e iniciou-se um estudo de desenvolvimento de novos zeolitos cujos primeiros resultados começam a surgir. Este é um bom exemplo da interação das tecnologias de processo e catalisadores.

Um segundo exemplo é o que ocorreu na refinaria Henrique Lage em São José dos Campos - SP (REVAP), um grande Orthoflow "F", com problemas de circulação de catalisador. Devido à utilização de cargas pesadas, a temperatura de regeneração é um dos limites da unidade. A refinaria dispõe de unidades de hidrogenação que permitem a utilização do LCO como diesel, tornando atrativa a máxima conversão de fundos. Por outro lado, esta é uma refinaria moderna com vários equipamentos que permitem economia de energia e um rigoroso controle de emissões. Por estes motivos, a produção de gás combustível deve ser mantida em um valor relativamente baixo de forma a atender ao consumo próprio e por não ser necessária a queima de excedentes na tocha.

Altos valores de octanagem são desejáveis, uma vez que a gasolina produzida aqui pode servir como alternativa de exportação.

O catalisador em uso era do tipo com terras raras (CREY) e matriz ativa e desejava-se reduzir a produção de coque e gás, aumentando-se ao mesmo tempo a conversão de fundos e a octanagem da gasolina. Neste sentido foi formulado um catalisador com zeolitos do tipo ultra estável (USY) com um baixo teor de terras raras (dado que a circulação é problemática) e com uma matriz seletiva. Nesta ocasião, entretanto, a fábrica de catalisadores não estava

ainda em condições de produzir a matriz desejada e foi decidido testar-se uma mistura em partes iguais de dois catalisadores já conhecidos: um com a matriz desejada e um alto teor de terras raras e outro com o zeolito apropriado e sem matriz ativa. Como ambos os catalisadores eram conhecidos, não houve necessidade de testes prévios extensivos e a mistura foi introduzida na unidade.

O teste se revelou um sucesso, exceto sob o ponto de vista de aumento da octanagem, que permaneceu no mesmo nível do anterior. Esta mistura está sendo utilizada atualmente e, simultaneamente, está sendo preparada uma nova formulação com menor teor de zeolito e menor efeito de matriz. Embora o ponto ótimo não tenha sido atingido, ainda, é evidente o benefício já alcançado.

O último exemplo foi retirado da refinaria Gabriel Passos em Betim - MG (REGAP). Neste caso, dispõem-se de duas unidades, normalmente usadas como "unidades de teste", onde diferentes catalisadores são testados.

Em todos os testes os objetivos da refinaria e as limitações da unidade devem ser observados. A unidade utilizada neste teste foi do tipo UOP "stacked", com limitações do soprador de ar e temperaturas de reator e regenerador. Os objetivos gerais são a produção de GLP e maximização da conversão de fundos.

O catalisador testado mostrou uma boa conversão de fundos, mas a produção de coque levou a temperatura de regeneração e a capacidade do soprador a atingir um valor próximo ao máximo.

Uma formulação diferente foi projetada, com um menor teor de terras raras e diferente qualidade de matriz, visando melhorar a se-

letividade ao coque e a conversão de fundos.

As análises físicas e químicas, assim como o teste de MAT mostraram que a direção escolhida estava correta e decidiu-se então dispensar o teste em planta piloto. Os resultados industriais indica-

ram uma melhor conversão de fundos e melhor seletividade ao GLP e gasolina. Embora a produção de coque tenha sido reduzida, ainda não foi atingido o nível desejado. Uma menor área de matriz (com um pequeno aumento do teor de zeolito para manter a atividade) foi,

então, empregada e a produção de coque pôde ser ajustada. Neste ponto, porém, foi observada uma piora na conversão de fundos (embora ainda melhor que a formulação inicial) e uma terceira matriz deve ser tentada em breve.

## Conclusões

O processo de formulação de um catalisador sob a medida para uma determinada refinaria é uma maneira que pode possibilitar alcançar o sistema ótimo, por incluir a análise das condições operacionais, das cargas disponíveis, do catalisador e dos produtos desejados para se atingir o lucro máximo.

Este é um processo complexo onde duas diferentes tecnologias são de grande importância. Desta

forma deve ser desenvolvido conjuntamente por técnicos em engenharia de processamento, fabricação de catalisadores e pesquisa em ambas as áreas.

Para o sucesso do trabalho uma completa troca de informações é desejável, uma vez que qualquer detalhe pode ser de grande interesse para a compreensão do que está se passando. Dos exemplos verifica-se que,

mesmo quando o resultado final não é plenamente alcançado, resultados valiosos são possíveis e informações úteis são geradas para o desenvolvimento das tecnologias de catalisadores e processo.

Tão importante quanto fabricar um catalisador é formulá-lo corretamente em um ambiente de troca de informações entre o fabricante e o usuário do catalisador.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Valais, M. - The European refining industry - Constraints and strategies - Petrole Information - março 1987.
- O'Connor, P. e Godinho Tavares, M. - Bottoms conversion in FCC operations - First South American Ketjen Catalysts Seminar - Rio de Janeiro - setembro 1985.
- Barbosa, F.; Fusco, J.M. e Oddone, R. - The role of R&D in optimization of catcracking - First South American Ketjen Catalysts Seminar - Rio de Janeiro - setembro 1985.

- Henz, H.F.; Fuzco, J.M. e Meniconi, V.M.M. - PETROBRÁS experience with octane enhancement in resid catcracking - Ketjen Catalysts Symposium '86 - Scheveningen, Holanda - maio 1986.
- O'Connor, P. - The role of diffusion in bottoms conversion - Ketjen Catalysts Symposium '86 - Scheveningen, Holanda - maio 1986.
- Pine, L.A.; Maher, P.J. e Watcher, W.A. - Prediction of cracking catalyst behaviour by a zeolite unit cell size model - Ketjen Catalyst Symposium '84 - Amsterdam, Holanda - maio 1984.
- Octane boosted by special catalyst mecha-

- nisms - Oil & Gas Journal, p 55-60, 13/outubro 1986.
- PETROBRÁS - Anuário Estatístico 1986 - Rio de Janeiro 1987.
- Keyworth, D.A.; Viswanathan, V. e Tragesor, S. - What to look for in choosing the optimum FCC catalyst.
- World wide survey - Oil & Gas Journal - 22/ dezembro 1986.
- Product demand surge keeps leaner US downstream humming - Oil & Gas Journal - 30/março 1987.
- US refining survey - Oil & Gas Journal - 26/ janeiro 1987.

# REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**NOVO ENDEREÇO:**  
**RUA Alcindo GUANABARA, 24**  
**GR. 1606**  
**TELEFONE: (021) 220-0087**  
**20031 - Rio de Janeiro - RJ**

## LIVROS

Álvaro Chrispino

Foi lançado pela Editora Mir (\*), o livro "O PREÇO DA VERDADE", de Dmitri N. Trifonov, na coleção C.J. De leitura fácil, o texto tem o mérito de trazer informações detalhadas sobre elementos químicos e o processo de descobrimento de maneira leve e cativante.

Dmitri N. Trifonov, Doutor em Ciências Químicas, dedica-se ao estudo da história desta ciência. Dirige um grupo de investigadores do Instituto de História das Ciências Naturais e da Tecnologia da Academia de Ciências da U.R.S.S. Os principais trabalhos científicos de Trifonov são dedicados à teoria e à história do sistema periódico dos elementos. Escreveu vários livros, alguns dos quais foram publicados em diversos países, inclusive o Brasil, dos quais o mais conhecido é, sem dúvida, "Como Fueron Descubiertos los Elementos Químicos".

O presente trabalho versa sobre os elementos químicos das terras raras, cujos números atômicos vão do 57 (lantânio) ao 71 (lutécio) na Tabela Periódica.

"Cada elemento químico possui a sua própria história. Às vezes, simples e não intrincada, ajuda os historiadores da Química a conhecê-la com todos os pormenores. Outras vezes, as suas raízes perdem-se na antiguidade remota, pelo que as biografias de certos elementos guardam, até hoje, muitos momentos confusos".

Trifonov, D.N. O Preço da Verdade. Moscou: Ed. Mir, 1988, 11,5 x 16,0 cm, 152 pgs, com ilustrações.

(\*) A Ed. Mir possui diversas livrarias representantes, especializadas em literatura soviética.

Prof. Osvaldo Serra.



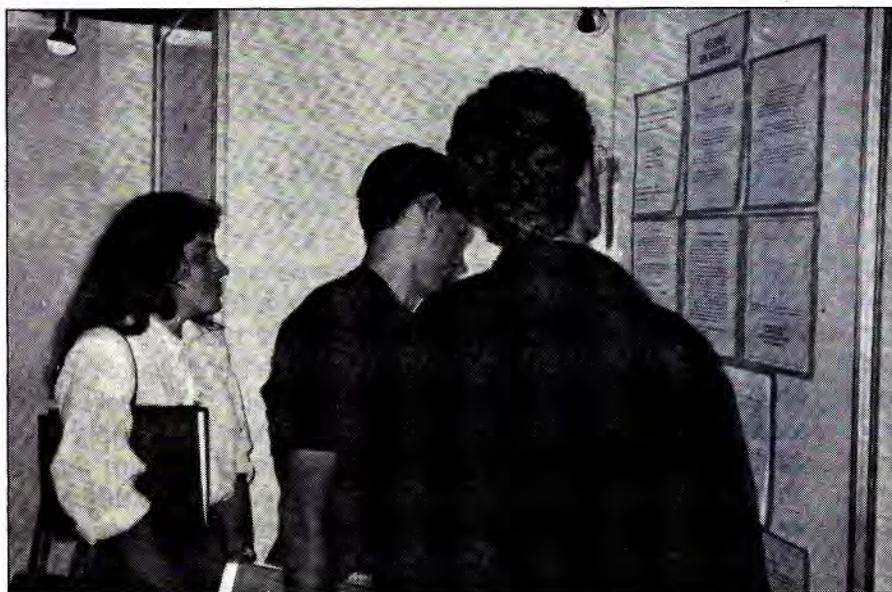
## O SIMPÓSIO DA ACIESP

**A** Química dos Lantanídeos e Actinídeos sempre recebeu um tratamento especial por parte dos Simpósios da Academia de Ciências do Estado de São Paulo. O XIV Simpósio contou com duas conferências internacionais, um mini-simpósio sobre "Actinídeos", uma mesa-redonda sobre "Produção e Aplicação de Terras-Raras" e 38 trabalhos técnicos.

### Propriedades de Actinídeos

**A** possibilidade de uma grande variação no estado de oxidação na série dos actinídeos, combinada a uma mudança seletiva dos ligantes apropriados, possibilita a síntese de complexos de actinídeos com simetrias moleculares diferentes. Em sua conferência sobre "Estrutura Molecular, Distribuição de Carga e Magnetismo em Compostos Actinídeos", o Prof. Basil Kanellakopoulos, do Centro de Pesquisas Nucleares de Karlsruhe e da Universidade de Heidelberg mostrou que os seguintes parâmetros devem ser consideradas na investigação dos elétrons 5f/4f: estado de oxidação

(valência) do íon actinídeo central; natureza do ligante (iônico, orgânico, mono ou polidentado); estrutura molecular; e distribuição de carga. O conferencista fez uma apreciação dos efeitos desses diferentes parâmetros e comentou a questão da participação dos elétrons 5f na ligação química. No caso dos actinídeos trivalentes foi feita também uma comparação crítica com os compostos lantanídeos homólogos. Kanellakopoulos abordou ainda alguns aspectos técnicos da química de extração e da estabilidade dos complexos devido a coordenação do íon central.



Foram apresentados 38 trabalhos técnicos.

## Química de Coordenação e Organometálica de Tório e Urânio

**O** Prof. A. Pires de Matos e seus colaboradores no Departamento de Química do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, em Sacavém, Portugal, tem usado boratos de polipirazolilo como ligantes estabilizadores na síntese de compostos orgânicos de urânio e tório. Em sua conferência sobre

"Alguns Aspectos da Química de Coordenação e Organometálica de Complexos de Tório e Urânio ( $U^V$  e  $U^{III}$ ) com Boratos de polipirazolilo", ele revela que a estereoquímica, denticidade e geometria dos complexos dependem dos substituintes nas posições 3 e 5 dos anéis pirazolilo e do número de anéis disponíveis para coordenação.

Pires de Matos discutiu também alguns aspectos estruturais dos compostos verificados por difração de raios-x de monocristais e por RMN com temperatura variável. Ele apresentou ainda alguns dados sobre a termoquímica de alguns complexos derivados do tricloreto de urânio.

## Terras Raras

**A** mesa-redonda coordenada pelo Dr. J.O.A. Paschoal, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e contando com os Drs. Jorge Gusmão da Fábrica Carioca de Catalisadores, (FCC), M. Demets, da Solvay/Eletrocloro, Eduardo Falabella de Souza-Aguiar, do CENPES, e o Prof. Osvaldo Serra do Departamento de Química da USP em Ribeirão Preto proporcionou uma visão ampla da "Produção e Aplicações das Terras Raras".

As reservas mundiais de terras raras e o tipo de minério no qual são encontrados foram apresentados por Paschoal, O Brasil detém 0,7% das reservas mundiais (comparado a 79,3% da China, 10,8% dos EUA e 5,2% da Índia) e três tipos de minério podem ser explorados comercialmente: monazita e bastanaesita (cerca de 50% de cério e concentrações razoáveis de lantânio e neodímio), e xenotíma (cerca de 50% de itérbio, com diprózio, érbio e cério em concen-

trações menores). As suas principais aplicações estão na Tabela 1, observando-se que seu consumo médio cresce a uma taxa de aproximadamente 4% ao ano (há um crescimento em vidros e cerâmica tradicional e em cerâmica eletrônica e magnética e um decréscimo em metalurgia). No tocante ao aproveitamento no Brasil, Paschoal fez um resumo do Programa de Terras Raras do IPEN e das técnicas utilizadas em sua extração.

Gusmão e Falabella fizeram uma apresentação sobre o uso de terras raras em catalisadores de craqueamento, o primeiro sob o ponto de vista industrial e o segundo de sua componente de P&D. O craqueamento catalítico tornou-se um dos mais importantes processos de refino de petróleo devido à sua flexibilidade no tratamento de diversas cargas, principalmente nos dias de hoje. O fornecimento de petróleo bruto varia muito de acordo com disponibilidade e preço e as refinarias vêm usando óleos crus mais pesados. Desde a década de 1960 são utilizados catalisadores zeolíticos sintéticos, que são micro-esferas que apresentam como principal componente uma zeólita (alumino-silicato cristalino). O componente ativo do catalisador usado em craqueamento catalítico e uma faujasita sintética (x e, principalmente, y). As terras raras tem a função de estabilizar as zeólitas, penetrando nas cavidades menores e formando novas ligações que agem como pontes. As terras raras são, assim, componentes de um sistema catalítico complexo no qual aumentam a atividade do catalisador aumentando a sua acidez de Bronsted, aumentam também a estabilidade do componente zeolítico, mas modificam a seletividade e causam uma maior formação de coque, gerando também uma gasolina de mais baixa octanagem. As pesquisas na utilização de terras raras em catalisadores para craqueamento são voltadas para verificar o efeito do tratamento térmico sobre a acidez, localização e interações entre os íons das mesmas e as condições nas quais ocorre troca iônica com sódio. A pesquisa em catalisadores zeolíticos mexe com Falabella, levando-o a escrever um soneto que ele apresentou sob aplausos dos presentes à mesa-redonda. Em tempo: a FCC pretende produzir 25.000 t/ano de catalisador com

teor médio de 10% do óxido da terra rara.

A história da pesquisa em terras raras no Brasil foi contada por Serra. Ele lembra dos tempos do Prof. Krumholz e da Orquima e lamenta que o País tenha perdido a posição que detinha em 1958, quando desempenhava um importante papel na separação e venda de terras raras. Serra acha que a Universidade ainda tem muito a ganhar com as terras raras, pois sua separação representa uma bonita prática e seu estudo rende muitas teses. Por sua vez, a pesquisa em fluorescência de terras raras vem gerando importantes aplicações em materiais para prótese e na substituição de radioisótopos na determinação de anticorpos.

A utilização de terras raras no Brasil é um sonho ou realidade? pergunta Demets. A Solvay acredita que há futuro, pois implantou um grupo de pesquisas no País três anos atrás. Ele fez uma apreciação das aplicações industriais das terras raras e comentou os problemas de mercado e fornecimento de matérias primas.

Os presentes discutiram também o fornecimento de terras raras no País. As reservas tendem a esgotar-se e a exploração de novas jazidas sofre de restrições ambientais rigorosas. A de uma das mais promissoras por exemplo, depende da autorização dos prefeitos de oito municípios diferentes!

**TABELA 1:** Principais aplicações de terras raras

Área	Aplicações
Indústria Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalisadores de craqueamento de petróleo</li> <li>• Catalisadores de síntese de <math>NH_3</math></li> <li>• Catalisadores de oxigenação de HC</li> <li>• Catalisadores de oxidação</li> </ul>
Indústria Metalúrgica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Controle do teor e forma das inclusões (mish metal)</li> </ul>
Vidros e Cerâmica Tradicional	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corantes</li> <li>• Estabilizador de cores</li> <li>• Polimento</li> </ul>
Cerâmica Mecânica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais estruturais, ferramentas de corte</li> <li>• Super-refratários</li> <li>• Metais de alta resistência</li> </ul>
Cerâmica Eletrônica e Magnética	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Supercondutores</li> <li>• Lasers</li> <li>• Capacitores</li> <li>• Magnetos permanentes</li> <li>• Lâmpadas fluorescentes</li> <li>• Condutores iônicos e eletrônicos</li> <li>• Microondas</li> </ul>
Cerâmica Nuclear	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absorvedores de neutrons</li> </ul>

# JUNTE-SE A NÓS

E desfrute de estar ligado a uma Associação atuante, coordenada por profissionais do mais alto nível técnico.

A ABQ promove congressos e seminários, defende os interesses dos químicos junto à sindicatos e governos, colabora com empresas do setor no aprimoramento tecnológico e científico, edita a Revista de Química Industrial, e muito mais...

Venha nos conhecer.

PROPOSTA PARA SÓCIO INDIVIDUAL N.º .....

MATRÍCULA N.º .....

(PREENCHIDA NA SECRETARIA GERAL)

SEÇÃO REGIONAL

## PROPOSTO

Nome .....

Residência ..... Bairro: .....

Cep ..... Cidade ..... Tel.: .....

Filiação .....

e .....

Nascido em ..... (Data e local) .....

Nacionalidade ..... Estado civil .....

Diploma de ..... Ano de formatura .....

Escola ..... (Nome e local) .....

Firma onde trabalha .....

Endereço ..... Tel. ....

Posição que ocupa .....

Especialidade a que se dedica .....

Endereço para correspondência ..... Tel. ....

(Local e data)

(Assinatura)

## PROponentes

Sócio: .....

Sócio: .....

Para ser preenchida na Secretaria  
da Seção Regional

Parecer da Comissão de Admissão  
da Seção Regional

Recebida em .....

Aprovada em .....

Recusada em .....

Enviada à Secretaria Geral em .....

Aprovada em Sessão Ordinária da Seção

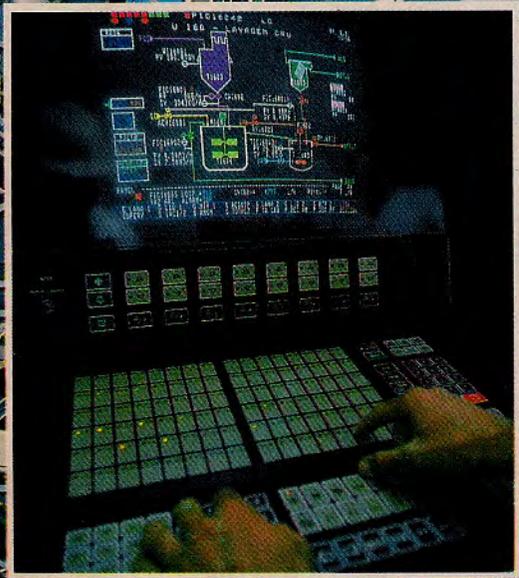
Regional em .....



## ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA

Utilidade Pública: Decreto nº 33.254 de 8 de julho de 1953  
Rua Alcindo Guanabara, 24 - 13º andar - Caixa Postal 550  
20031 - Rio de Janeiro, RJ  
Telefone 262-1837

# DECISÃO ESTRATÉGICA



A FCC S.A. já nasce adulta sob o aspecto tecnológico. Ela reúne a experiência da Petrobrás no refino e craqueamento de petróleo, a tradição da Oxiteno na área petroquímica e o domínio tecnológico que permitiu à Akzo conquistar participação expressiva no mercado internacional.

 **FCC**  
FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES

Rua Nelson da Silva, 663 - Distrito Industrial  
Santa Cruz - CEP 23565 - Rio de Janeiro - RJ  
Caixa Postal 58540 - Tel.: PABX (021) 395-4200 -  
FAX (021) 395-4300 - Telex (21) 37431 FCCS BR