

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves.”

EDIANE KARINE SCHERER

SÃO CARLOS – SP

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves.”

EDIANE KARINE SCHERER

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

SÃO CARLOS – SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S326tc

Scherer, Ediane Karine.

Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves / Ediane Karine Scherer. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
124 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Craqueamento. 2. Hidrocarbonetos. 3. Petróleo - refinação. 4. Zeólita. I. Título.

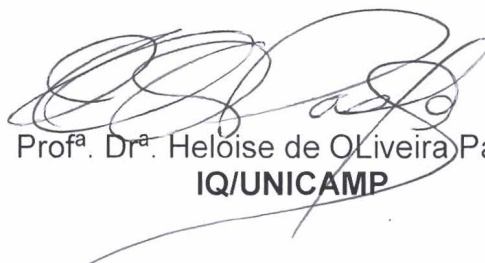
CDD: 660.2442 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **EDIANE KARINE SCHERER** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 27 DE MARÇO DE 2009.

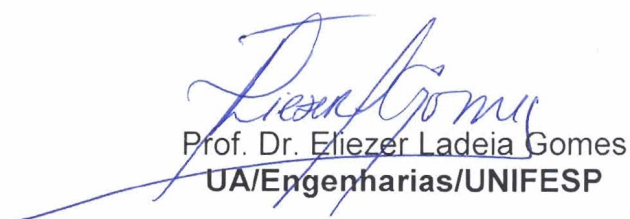
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Prof^a. Dr^a. Heloíse de Oliveira Pastore
IQ/UNICAMP



Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes
UA/Engenharias/UNIFESP



Prof. Dr. Dilson Cardoso
PPG-EQ/UFSCar

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois sem Ele nada seria possível. Aos meus pais Irineu e Rosângela pelo amor, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas. E aos meus irmãos Helton e Helder por tornarem a minha vida mais feliz.

"As dificuldades ensinam e fortalecem; as facilidades iludem e enfraquecem." (Aron de Mello)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração, tanto profissional como afetiva, de muitas pessoas. Gostaria de expressar a minha sincera gratidão a todos que de uma maneira ou de outra me ajudaram nesta jornada.

À Deus, por estar sempre comigo me abençoando, me guiando e me protegendo.

Aos meus pais, Irineu Scherer e Rosângela das Chagas Scherer, pelo amor incondicional e incessante incentivo pela busca do conhecimento e da vitória.

Aos meus queridos e amados irmãos, Helton Fernando e Helder Vinícius, que estão sempre a alegrar a minha vida.

Ao meu namorado, Allan J. Isernhagen, pela cumplicidade, paciência e compreensão nos difíceis momentos de ausência e pelo amor dedicado a mim longe e perto. Obrigada por tudo meu lindo, Amo muito você!

Ao professor Ernesto Antonio Urquieta-González, pela valiosa orientação, incentivo, ensinamentos, oportunidades, paciência e, sobretudo pela confiança em mim depositada. Muito obrigada!

À professora Heloíse de Oliveira Pastore (Lolly) e ao Cesar Ricardo Silva, pelo espaço e conhecimentos cedidos na preparação do catalisador.

Ao professor Edénir Rodrigues Pereira-Filho (DQ-UFSCar), pela disposição e atenção durante a realização das análises químicas.

Ao Luis Gustavo Teixeira dos Reis, pela agilização das análises químicas realizadas em Viçosa-MG.

Aos professores Dilson Cardoso (DEQ-UFSCar), Everaldo César da Costa Araújo (DEQ-UFSCar), Eliezer Ladeia Gomes (UNIFESP) e a professora Heloíse de Oliveira Pastore (IQ- UNICAMP) pelas contribuições dadas nos exames de qualificação e defesa.

Ao Joelmir Augusto Costa Dias (Petrobras), pelas diversas dúvidas tiradas e incentivo à pesquisa.

À amiga Nickeli Rossi, pela acolhida em São Carlos e pelos vários momentos em que pude desfrutar de sua alegria contagiante.

Às grandes amigas que conheci durante o mestrado, Aruana Rocha Barros (Aru), Bruna de Souza Nascimento (Brunilda), Natália dos Reis Feitosa (Natiruts) e Renata de Aquino Brito Lima (Reynolds). Meninas, valeu pelas muitas horas de risos, comes e bebes. “A gente pode até tirar “D”, mas que a gente se diverte a gente se diverte!”

Às amigas de república, Laura Siqueira, Érika Prados, Viviane Oliveira e Jaqueline Pérola, pela paciência, afeto e agradáveis horas de convivência.

Aos colegas de grupo, Alano Vieira, Antônio Vieira, Eduardo Baston, Camila Ramos da Silva, Rita Karolinny Chaves, Marcelo Batista, e em especial à amiga Edilene Deise e à queridíssima Cristiane Sierra (Creuza Cris).

Aos amigos que estiveram presentes nas discussões direta do trabalho Leandro Martins, Fabrício Ramirez, Demian Patrick e Carlos Minoru. Obrigada pela paciência.

Aos amigos e colegas do DEQ-UFSCar, Eduardo Tanabe (Japa), Sandra Garcia, Liliane Oliveira, Cristhiane Maciel, Letícia Marciniuk, Ivana Cruz, Danielle Vieira, Giann Braune, Silmara Garcia, Vanessa Mortola, Cezar Rosa, Tatiana Freitas, Patrícia Moreira, Miriam Tokumoto, Lucas Meili, Nestor Puentes, Rodrigo Béttega, Vádila Guerra, Camila Meira, Sergio Scherrer (parente), Giovana Fargoli, Clarisse Amaral, Juliana Rosa, Priscila Barros, Renata Bessa, Ana María Escallón, Anamaria da Silva, Isabel de Freitas, Clóvis da Silva, Karina Almeida, Kátia Dionísio, Kleper de Oliveira, Renata Uema, Wellington Cassinelli, Elyzabeth Fontoura (Zá), Lidiane dos Santos e Fábio Arouca.

Aos técnicos Ademir (vidreiro), Francisco (Espanhol), Oscar e Rômulo, pela disposição e ajuda imprescindíveis na realização dos trabalhos experimentais.

À secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ e aos professores e funcionários que integram o grupo de pesquisa do laboratório de catálise (LabCat) do DEQ/UFSCar, em especial à secretária Hérica Cristina de Oliveira pela prestatividade e carisma.

Às secretárias Vera Santiago, Paola Durynek, Camila Melchades da diretoria do CCET, e ao jovem Alisson da Silva, pela simpatia e profissionalismo.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

No Brasil, a produção de petróleo com alto teor de hidrocarbonetos (HC) naftênicos (cicloalcanos) e o forte crescimento da indústria petroquímica, têm conduzido à necessidade de maximizar a transformação desses compostos com produção seletiva de HC leves (em especial eteno e propeno). As novas tecnologias devem envolver o uso de catalisadores ácidos que possuam altas atividade e seletividade. Embora os HC naftênicos sejam importantes constituintes da alimentação do processo FCC, poucos estudos contemplam suas transformações sobre as zeólitas HUSY e HZSM-5, principais componentes ativos do catalisador FCC e, também, sobre a zeólita HMCM-22. Assim, objetivou-se neste trabalho avaliar a transformação dos compostos cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas mencionadas. A zeólita MCM-22 foi sintetizada via tratamento hidrotérmico sob condições estáticas e no caso das zeólitas USY e ZSM-5 foram utilizadas amostras comerciais. As amostras foram caracterizadas por termogravimetria, difração de raios X, análise química, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, e avaliadas na transformação do cicloexano e metilcicloexano a 400°C, com posterior determinação do teor de carbono. As zeólitas estudadas se mostraram ativas na conversão desses compostos, porém, a conversão, rendimento e seletividade a HC leves foram dependentes do sistema poroso, teor de alumínio, força dos sítios e densidade de sítios externos. A zeólita HUSY apresentou maiores conversões pelo seu maior teor alumínio, entretanto, pelos seus sítios ácidos de menor força e menores restrições estéricas que na HZSM-5, apresentou maior seletividade a compostos provenientes de reações de isomerização. Ao contrário, a zeólita HZSM-5 originou melhores rendimentos a produtos de craqueamento, principalmente C₃ e C₄. E a zeólita HMCM-22, pelas suas características estruturais e texturais, apresentou uma distribuição mista de produtos de craqueamento e isomerização. A seletividade a olefinas leves (C₂₌, C₃₌ e C₄₌) foi maior na zeólita HZSM-5, na qual as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio foram desfavorecidas devido a restrições estéricas impostas pelo menor tamanho de seus microporos. A estrutura microporosa foi determinante na desativação das zeólitas por formação de coque.

ABSTRACT

In Brazil, the oil production with high naphthenic hydrocarbon (HC) content and the hard growing for the petrochemical market have led to the necessity to maximize the production of light HC (in special light olefins). The new technologies must involve the use of acid catalysts that have high activity and selectivity. In despite of the naphthenic HC make part of the feed of the FCC reactor, few studies have been devoted to their transformations on HUSY and HZSM-5 zeolites, main active components of the FCC catalysts, and also on the MCM-22 zeolite. In this context, the objective of this work was to evaluate the cyclohexane and methylcyclohexane transformations on the above mentioned zeolites. The MCM-22 was hydrothermally synthesized under static conditions and in the case of USY and ZSM-5 zeolites, commercial samples were used. The samples were characterized by thermogravimetric analysis, X ray diffraction, chemical analysis, nitrogen sorption, scanning electron microscopy, and evaluated in the cyclohexane and methylcyclohexane transformation at 400 °C, with after carbon analysis. The studied zeolites were active in the studied reactions, nevertheless, the conversion, yield and selectivity to light HC were dependent on the zeolite structure, number and strength of the acid sites and the external area. The HUSY zeolite, due to their higher aluminum content, showed higher activity with high yield to isomerization products. On the contrary, on the HZSM-5 zeolite the cracking products were favored with high selectivity to propane and butane. On the base of their structural and textural properties, the HMCM-22 zeolite showed a mixture of cracking and isomerization products. The selectivity to light olefins ($C_{2=}$, $C_{3=}$ and $C_{4=}$) was higher on the HZSM-5 zeolite, in which the bimolecular reactions of hydrogen transference were not favored due to the steric restrictions imposed by their microporous, which are smaller in diameter. The microporous structure was determinant in the zeolite deactivation by coke formation.

SUMÁRIO

| | |
|--|--------------|
| AGRADECIMENTOS | vi |
| RESUMO | viii |
| ABSTRACT | ix |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xiv |
| ÍNDICE DE TABELAS | xx |
| ÍNDICE DE QUADROS | xxi |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS | xxiii |
| CAPÍTULO I | 1 |
| <i>INTRODUÇÃO</i> | <i>1</i> |
| CAPÍTULO II | 5 |
| <i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i> | <i>5</i> |
| 2.1 – PETRÓLEO | 5 |
| 2.2 – REFINO E PROCESSOS DE CRAQUEAMENTO..... | 7 |
| 2.2.1 – O Processo FCC | 9 |
| 2.3 – NOVOS DESAFIOS PARA O FCC..... | 11 |
| 2.4 – CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO | 12 |
| 2.4.1– <i>Composição dos Catalisadores de Craqueamento</i> | 13 |
| 2.4.2 – <i>Zeólitas – Estrutura e Principais Características</i> | 13 |
| 2.4.3 – <i>Zeólita MCM-22 (MWW)</i> | 17 |
| 2.4.4 – <i>Zeólita ZSM-5 (MFI)</i> | 23 |
| 2.4.5 – <i>Zeólita Y (FAU)</i> | 24 |
| 2.5 – CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS..... | 26 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5.1 – Sítios Ácidos..... | 26 |
| 2.5.2 – Carbocátions | 28 |
| 2.5.3 – Etapas do Craqueamento..... | 29 |
| 2.5.3.1 – Iniciação | 30 |
| 2.5.3.2 – Propagação..... | 31 |
| 2.5.3.3 – Terminação | 32 |
| 2.5.4 – Reações Secundárias no Craqueamento Catalítico..... | 33 |
| 2.6 – CRAQUEAMENTO DE CICLOALCANOS | 34 |
| 2.6.1 – Ciclopentano e Metilciclopentano | 34 |
| 2.6.2 – Cicloexano e Cicloexeno | 38 |
| 2.6.3 – Metilcicloexano e Metilcicloexeno..... | 40 |
| CAPÍTULO III..... | 46 |
| MATERIAIS E MÉTODOS | 46 |
| 3.1 – SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22..... | 46 |
| 3.2 – ZEÓLITAS NaZSM-5 E NaUSY..... | 47 |
| 3.3 – OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA DAS ZEÓLITAS | 48 |
| 3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | 48 |
| 3.4.1 – Análises Termogravimétricas (ATG/DTG) | 48 |
| 3.4.2 – Difração de Raios X (DRX)..... | 49 |
| 3.4.3 – Análise Química – Composição Global | 49 |
| 3.4.4 – Fisissorção de Nitrogênio | 50 |
| 3.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 51 |
| 3.5 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA..... | 51 |
| 3.5.1. – Determinação da Atividade Catalítica..... | 53 |
| 3.5.1.1 – Cálculo da Conversão dos Reagentes a Produtos..... | 54 |
| 3.5.1.2 – Cálculo do Rendimento e Seletividade a Produtos. | 55 |

| | |
|--|------------|
| 3.6 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO NO COQUE | 56 |
| CAPÍTULO IV..... | 57 |
| <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> | 57 |
| 4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS | 57 |
| 4.1.1 – <i>Análises Termogravimétricas (ATG/ DTA)</i> | 57 |
| 4.1.2 – <i>Difração de Raios X</i> | 59 |
| 4.1.3 – <i>Análise Química – Composição Global</i> | 62 |
| 4.1.4 – <i>Fisissorção de Nitrogênio (Isotermas e Análise Textural)</i> | 63 |
| 4.1.5 – <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i> | 65 |
| 4.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA..... | 67 |
| 4.2.1 – <i>Transformação do Cicloexano</i> | 67 |
| 4.2.1.1 – <i>Conversão do Cicloexano</i> | 67 |
| 4.2.1.2 – <i>Rendimento e Seletividade</i> | 69 |
| 4.2.1.3 – <i>Rendimento e Seletividade a Isoconversão</i> | 75 |
| 4.2.2 – <i>Transformação do Metilcicloexano</i> | 77 |
| 4.2.2.1 – <i>Conversão do Metilcicloexano</i> | 77 |
| 4.2.2.2 – <i>Rendimento e Seletividade</i> | 79 |
| 4.2.2.3 – <i>Rendimento e Seletividade à Conversões Seleccionadas</i> | 83 |
| 4.3 – DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR..... | 85 |
| CAPÍTULO V..... | 88 |
| <i>CONCLUSÕES</i> | 88 |
| CAPÍTULO VI..... | 90 |
| <i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i> | 90 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 91 |
| APÊNDICES | 102 |

| | |
|--|------------|
| <i>APÊNDICE A</i> | 102 |
| AP – A.1 – Cromatogramas – Cicloexano. | 102 |
| AP – A.2 – Cromatogramas – Metilcicloexano. | 105 |
| <i>APÊNDICE B</i> | 108 |
| AP – B.1 – Quadros de Rendimento e Seletividade do Cicloexano | 108 |
| <i>AP – B.1.1 – HUSY</i> | 108 |
| <i>AP – B.1.2 – HZSM-5 (27)</i> | 109 |
| <i>AP – B.1.3 – HZSM-5 (55)</i> | 110 |
| <i>AP – B.1.4 – HMCM-22 (A)</i> | 111 |
| <i>AP – B.1.5 – HMCM-22 (B)</i> | 112 |
| AP – B.2 – Quadros de Rendimento e Seletividade do Metilcicloexano..... | 113 |
| <i>AP – B.2.1 – HUSY</i> | 113 |
| <i>AP – B.2.2 – HZSM-5 (27)</i> | 114 |
| <i>AP – B.2.3 – HZSM-5 (55)</i> | 115 |
| <i>AP – B.2.4 – HMCM-22 (A)</i> | 116 |
| <i>AP – B.2.5 – HMCM-22 (B)</i> | 117 |
| <i>APÊNDICE C</i> | 118 |
| AP – C.1 – Tabela de Conversão do Cicloexano | 118 |
| AP – C.2 – Tabela de Conversão do Metilcicloexano..... | 118 |
| ANEXOS | 119 |
| <i>ANEXO A</i> | 119 |
| AN – A.1 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção | 119 |
| <i>ANEXO B</i> | 122 |
| AN – B.1 – Cálculo da composição usando RMR (Resposta Molar Relativa) | 122 |
| AN – B.2 – Cálculo da conversão através do balanço de carbono..... | 123 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Esquema do refino do petróleo (Adaptado da ANP – Agência Nacional do Petróleo)..... | 7 |
| Figura 2.2 – Desenho esquemático de uma unidade de FCC (GUINET e RIBEIRO, 2004). | 10 |
| Figura 2.3 – Esquema ilustrativo de uma unidade básica de construção das zeólitas..... | 14 |
| Figura 2.4 – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M ⁺) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS e CARDOSO, 2006)..... | 14 |
| Figura 2.5 – Tipos de seletividade com peneiras moleculares (LUNA E SCHUCHARDT, 2001). | 16 |
| Figura 2.6 – (a) Vista em perspectiva dos canais sinusoidais na MCM-22 em nível $z=1/2$. (b) Projeção ao longo da direção [001] da MCM-22 mostrando os canais sinusoidais em $z=1/2$. Vários caminhos difusionais são ilustrados pelas setas (LAWTON et al., 1998). | 18 |
| Figura 2.7 – Ilustração esquemática de duas camadas da MCM-22 mostrando a supercavidade (A) com acesso através de anéis de 10 membros, e as semicavidades superficiais (B) conectadas aos dos duplos anéis de 6 membros (C). Quando duas camadas se ligam dessa maneira, duas semicavidades dão origem a supercavidade (LAWTON et al., 1998)..... | 18 |
| Figura 2.8 – (a) Estrutura lamelar do material precursor da MCM-22 precursor; (b) Estrutura tridimensional da MCM-22 obtida após calcinação (PERGHER et al., 2003) | 19 |
| Figura 2.9 – Superfície [001] da zeólita MCM-22 mostrando as semicavidades externas. Os seis anéis de 10 membros estão abaixo das semicavidades (DU e OLSON, 2002)..... | 20 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.10 – Ilustração esquemática de uma lamela de MCM-22, mostrando as supercavidades superficiais e as janelas de acesso aos canais sinusoidais (LAWTON et al., 1998)..... | 21 |
| Figura 2.11 – Isotermas de adsorção/dessorção da zeólita MCM-22 (PERGHER et al., 2003). | 21 |
| Figura 2. 12 – Organização de tetraedros TO_4 na formação da estrutura da zeólita ZSM-5. (a) Formação de lâminas (b) agrupamento de lâminas (SILVA, 2008-b)..... | 23 |
| Figura 2.13 – Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5 (SILVA, 2008-b)..... | 24 |
| Figura 2.14 – Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita. À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura faujasita (MARTINS e CARDOSO, 2006)..... | 25 |
| Figura 2.15 – Estrutura representativa de sítios ácidos de Brønsted. | 27 |
| Figura 2.16 – Estrutura representativa de um sítio ácido de Lewis. | 27 |
| Figura 2.17 – Íons carbênio..... | 28 |
| Figura 2.18 – Íons carbônio..... | 29 |
| Figura 2.19 – Entalpias de formação dos carbocátions primário, secundário e terciário (GUINET e RIBEIRO, 2004)..... | 29 |
| Figura 2.20 – Etapa de Iniciação: Mecanismo 1 (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 30 |
| Figura 2.21 – Etapa de Iniciação: Mecanismo 2 (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 30 |
| Figura 2.22 – Etapa de Iniciação: Mecanismo 3 (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 31 |
| Figura 2.23 – Etapa de Propagação: Transferência de hidreto (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 31 |
| Figura 2.24 – Etapa de Propagação: Craqueamento (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 31 |
| Figura 2.25 – Etapa de Terminação (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 32 |
| Figura 2.26 – Reações do ciclopentano ocorrendo via protonação inicial do anel catalisada pela zeólita HY (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1988)..... | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.27 – Formação de parafinas acíclicas e metilciclopenteno a partir de reações do metilciclopentano sobre sítios de Brønsted via transferência de hidreto (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989)..... | 36 |
| Figura 2.28 – Iniciação da reação do metilciclopentano sobre sítios de Brønsted, produzindo tanto moléculas de hidrogênio e metilciclopenteno como produtos olefínicos do craqueamento (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989)..... | 37 |
| Figura 2.29 – Mecanismo de isomerização do cicloexano em HY a 400°C (ABBOT, 1990)..... | 39 |
| Figura 2.30 – Principal rota da conversão do cicloexeno DE LA PUENTE e SEDRAN (2000)..... | 40 |
| Figura 2.31 – Etapa de Iniciação da reação do metilcicloexano: formação do íon carbônio com posterior (a) desidrogenação e (b) craqueamento (CERQUEIRA et al., 2001). | 42 |
| Figura 2.32 – Isomerização do íon metilcicloexanil (CERQUEIRA et al., 2001)..... | 42 |
| Figura 2.33 – Cisão β dos íons (a) metilcicloexanil e (b) dimetilciclopentanil (CERQUEIRA et al., 2001)..... | 43 |
| Figura 2.34 – Transferência de hidreto de uma molécula de metilcicloexano para o íon carbênio olefínico (CERQUEIRA et al., 2001)..... | 43 |
| Figura 2.35 – Mecanismo em cadeia (CERQUEIRA et al., 2001). | 43 |
| Figura 2.36 – Craqueamento da molécula de hepteno (CERQUEIRA et al., 2001)..... | 44 |
| Figura 2.37 – Transferência de hidreto de uma molécula de metilcicloexano para o íon carbênio isopropil (CERQUEIRA et al., 2001)..... | 44 |
| Figura 2.38 – Processo de alquilação-isomerização-craqueamento (CERQUEIRA et al., 2001)..... | 44 |
| Figura 2.39 – Transferência de hidrogênio gerando aromáticos (CERQUEIRA et al., 2001). | 45 |
| Figura 3.1 – Rampa de aquecimento utilizado no processo de calcinação da MCM-22 recém-sintetizada. | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema de avaliação de catalisadores instalada no Laboratório Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar). | 52 |
| Figura 4.1 – Análise termogravimétrica (ATG), realizada com taxa de aquecimento de 10°C/min, e derivada da massa (DTA) da zeólita MCM-22 (A) como sintetizada. | 57 |
| Figura 4.2 – Difratoogramas de raios X da zeólita MCM-22 (A) recém-sintetizada (MCM-22 (P)) e após a calcinação (MCM-22). | 59 |
| Figura 4.3 – Difratoogramas de raios X das zeólita MCM-22 e HMCM-22. | 60 |
| Figura 4.4 – Difratoogramas de raios X das zeólita NaUSY e HUSY. | 60 |
| Figura 4.5 – Difratoogramas de raios X das zeólitas NaZSM-5 e HZSM-5 (SN-27). | 61 |
| Figura 4.6 – Difratoogramas de raios X das zeólitas NaZSM-5 e HZSM-5 (SN-55). ... | 61 |
| Figura 4.7 – Isotermas de fisissorção de N ₂ da zeólita HMCM-22 (A). | 63 |
| Figura 4.8 – Isotermas de fisissorção de N ₂ das zeólitas HUSY e HZSM-5 (27). | 64 |
| Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV da zeólita HMCM-22 (A). | 65 |
| Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV da zeólita USY. | 66 |
| Figura 4.11 – Imagens obtidas por MEV da zeólita ZSM-5 (SN-27). | 66 |
| Figura 4.12 – Imagens obtidas por MEV da zeólita ZSM-5 (SN-55). | 67 |
| Figura 4.13 – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas HUSY, HZSM-5 (27) e HZSM-5 (55), HMCM-22 (A), HMCM-22 (B). | 68 |
| Figura 4.14 – Curvas de rendimento a C _i em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B). | 71 |
| Figura 4.15 – Curvas de seletividade a C _i em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B). | 72 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.16 – Curvas de razão molar Olefinas/Parafinas (C ₂ , C ₃ e C ₄) em função do tempo de reação para as zeólitas: HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B). | 74 |
| Figura 4.17 – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para a zeólita HUSY utilizando 200 e 100 mg de catalisador. | 76 |
| Figura 4.18 – Curvas de conversão do metilcicloexano a 400 °C em função do tempo de reação sobre as zeólitas HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B). | 78 |
| Figura 4.19 – Curvas de rendimento a C _i em função do tempo de reação para as zeólitas (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B). | 80 |
| Figura 4.20 – Curvas de seletividade a C _i em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B). | 81 |
| Figura 4.21 – Curvas de seletividade a produtos contendo de 1 a 6 átomos de carbono (SC _{≤6}) em função do tempo de reação para as zeólitas: HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B). | 82 |
| Figura 4.22 – Curvas de razão molar Olefinas/Parafinas (C ₂ , C ₃ e C ₄) em função do tempo de reação para as zeólitas: HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B). | 83 |
| Figura 4.23 – Curvas de conversão do metilcicloexano a 400 °C em função do tempo de reação sobre as zeólitas HUSY (200 e 100 mg), HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B). | 84 |
| Figura AP.A.1 – Cromatograma obtido das reações com cicloexano sobre a zeólita HUSY. | 102 |
| Figura AP.A.2 – Cromatograma obtido das reações com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27). | 103 |
| Figura AP.A.3 – Cromatograma obtido das reações com cicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A). | 104 |

| | |
|---|-----|
| Figura AP.A.4 – Cromatograma obtido das reações com metilcicloexano sobre a zeólita HUSY..... | 105 |
| Figura AP.A.5 – Cromatograma obtido das reações com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27). | 106 |
| Figura AP.A.6 – Cromatograma obtido das reações com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22..... | 107 |
| Figura An.A.1 – Tipos de isotermas de adsorção definidos por Brunauer (JENTYS e LERCHER, 2001). | 119 |
| Figura An.A.2 – Método t-plot de uma amostra microporosa (YUNES, 2001). | 120 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 – Características físicas e químicas do óleo Marlim (SZKLOA <i>et al.</i> , 2006)..... | 6 |
| Tabela 2.2 – Cronologia do desenvolvimento tecnológico do refino (TAVARES, 2005)..... | 8 |
| Tabela 2.3 – Histórico dos principais eventos no desenvolvimento dos catalisadores de craqueamento. (ALMEIDA E PIMENTA, 2004)..... | 12 |
| Tabela 2.4 – Peneiras moleculares (zeólitas e zeotipos) utilizadas em processos catalíticos (SILVA, 2008-a)..... | 17 |
| Tabela 2.5 – Possíveis mecanismos de cisão β em íons carbênio secundários e terciários (MARTENS e JACOBS, 2001)..... | 32 |
| Tabela 2.6 – Reações no Processo de Craqueamento Catalítico..... | 33 |
| Tabela 3.1 – Faixa de concentração para análise química por EAAC..... | 50 |
| Tabela 3.2 – Programação da temperatura da coluna cromatográfica..... | 53 |
| Tabela 4.1 – Composição química global das zeólitas..... | 62 |
| Tabela 4.2 – Características texturais das zeólitas..... | 64 |
| Tabela 4.3 – Rendimento e seletividade para conversões do cicloexano próximas de 9%..... | 76 |
| Tabela 4.4 – Rendimento e seletividade para conversões do cicloexano próximas de 6%..... | 77 |
| Tabela 4.5 – Rendimento e seletividade para conversões do metilcicloexano..... | 85 |
| Tabela 4.6 – Teor mássico de carbono (%) nas zeólitas após ensaio catalítico..... | 87 |
| Tabela AP – C.1 – Valores pontuais de conversão do cicloexano..... | 118 |
| Tabela AP – C.2 – Valores pontuais de conversão do metilcicloexano..... | 118 |
| Tabela An.B.1 – RMR para diversos compostos relativa ao heptano utilizando detector FID (CIOLA, 1973)..... | 123 |

ÍNDICE DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro AP-B.1 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HUSY..... | 108 |
| Quadro AP-B.2 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HUSY..... | 108 |
| Quadro AP-B.3 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27)..... | 109 |
| Quadro AP-B.4 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27)..... | 109 |
| Quadro AP-B.5 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55)..... | 110 |
| Quadro AP-B.6 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55)..... | 110 |
| Quadro AP-B.7 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM22 (A)..... | 111 |
| Quadro AP-B.8 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A)..... | 111 |
| Quadro AP-B.9 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM22 (B)..... | 112 |
| Quadro AP-B.10 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (B)..... | 112 |
| Quadro AP-B.11 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HUSY..... | 113 |
| Quadro AP-B.12 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HUSY..... | 113 |
| Quadro AP-B.13 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27)..... | 114 |

| | |
|---|-----|
| Quadro AP-B.14 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27)..... | 114 |
| Quadro AP-B.15 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55)..... | 115 |
| Quadro AP-B.16 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55)..... | 115 |
| Quadro AP-B.17 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A)..... | 116 |
| Quadro AP-B.18 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A)..... | 116 |
| Quadro AP-B.19 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (B)..... | 117 |
| Quadro AP-B.20 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (B)..... | 117 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_{BET} – Área BET.

AEL – Material AIPO-11, código IZA: AEL.

A_{ext} – Área externa.

A_i – Área do componente i.

A_{mic} – Área de Microporos.

ANP – Agência Nacional do Petróleo.

API – American Petroleum Institute.

ATG – Análise Termogravimétrica.

BEA – Zeólita Beta, código IZA: BEA.

BET – Brunauer, Emmet, e Teller.

CHA – Zeólita Chabazita, código IZA: CHA.

C_i – Hidrocarboneto com i átomos de Carbono

C_P – Número de Átomos de Carbono nos Produtos.

C_R – Número de Átomos de Carbono do Reagente.

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais.

DEQ – Departamento de Engenharia Química.

DQ – Departamento de Química.

DRX – Difração de Raios X

DTA – Termogravimetria diferencial.

EAAC – Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama

FCC – Processo de Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado.

FER – Zeólita Ferrerita, código IZA: FER.

f_i – fração molar i

FID – Flame Ionization Detection

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo.

HMI – Hexametilenoimina.

HZ – Zeólita na forma ácida

ITQ-2 – MCM-22 deslaminada.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.

IZA – International Zeolite Association.

LCO – Óleo Leve de Reciclo ou Diesel de Craqueamento.

LTL – Zeólita L, código IZA: LTL.

m/m – Massa por Massa.

MCM-22 – Zeólita MCM-22, código IZA: MWW.

MCM-22 (P) – Precursor da Zeólita MCM-22.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

M_n – Metal de valência n .

MOR – Zeólita Mordenita, código IZA: MOR.

NNN – Next Nearest Neighbour.

ppm – Partes por milhão.

RE – Terras Raras.

Re_{C_i} – Rendimento ao componente C_i.

RMR – Resposta Molar Relativa.

SC_{<=6} – Seletividade a produtos com número de carbono menor ou igual a 6.

Se_{C_i} – Seletividade ao componente C_i

STP – condições padrão de temperatura e pressão

T – átomo capaz de formar tetraedros TO₄, geralmente Si e Al.

T – Temperatura.

TH/C – Taxa de Transferência de Hidrogênio por Craqueamento.

TON – Zeólita Teta, código IZA: TON.

TPD-NH₃ – Dessorção Termoprogramada de Amônia.

USY – Zeólita Y ultraestabilizada.

V – Volume.

V_{mic} – Volume de microporos.

WHSV – *Weight Hourly Space Velocity*

X – Zeólita X, código IZA: FAU

X % - Conversão.

Y – Zeólita Y, código IZA: FAU.

Z – Zeólita

ZSM-5 – Zeólita ZSM-5, código IZA: MFI.

α – Cavidade alfa da zeólita FAU

β – Cavidade beta da zeólita FAU

τ – Tempo espacial.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Até meados do século XX, a destilação direta do petróleo era o único processo que garantia a produção da gasolina, porém com grandes variações de rendimento, qualidade e quantidade. Com o aumento da demanda por esse combustível, devido ao desenvolvimento da indústria automobilística, surgiu a necessidade de intensificar e homogeneizar a produção de gasolina, propiciando o surgimento dos processos de craqueamento; inicialmente, o craqueamento térmico e após a década de 1940 o craqueamento catalítico fluido (FCC, do inglês, *Fluid Catalytic Cracking*). O Brasil investiu agressivamente nesta tecnologia a ponto de quase todas as refinarias brasileiras possuírem uma unidade de FCC.

Esse é, dentre todos os processos de uma refinaria, o que gera a maior rentabilidade, por ser capaz de converter frações de petróleo de baixo valor comercial, como o gasóleo pesado, em produtos de alta demanda, como gasolina e GLP (ABADIE, 2002).

Entretanto, com o crescimento da economia nacional e mundial ao longo da última década, pronunciadas mudanças no perfil de demanda de combustíveis e insumos para indústria petroquímica (olefinas leves, principalmente eteno e propeno), estão contribuindo para que as unidades de FCC sejam redirecionadas a novas fronteiras de aplicação (PDE 2008-2017). Além disso, o crescimento das exigências ambientais, aliado ao aumento da produção de petróleo nacional com frações mais pesadas e, quimicamente mais complexas, com crescentes níveis de metais contaminantes, sendo os mais comuns o níquel, o vanádio e o ferro (TOREM et al., 2005), resultam no estudo de novos processos e novos catalisadores (BRANCO et al., 2008).

Nas unidades de craqueamento brasileiras, os hidrocarbonetos naftênicos (cicloalcanos), são importantes constituintes das cargas processadas. Esses hidrocarbonetos participam ativamente de reações de transferência de hidrogênio gerando aromáticos (CORMA et al., 1991). As reações de transferência

de hidrogênio apesar de produzirem aromáticos, elementos que elevam a octanagem da gasolina, reduzem a quantidade de olefinas. Assim, ao maximizar a abertura do anel em detrimento da transferência de hidrogênio, obtêm-se produtos de melhor qualidade, podendo ainda, continuar o craqueamento dos carbocátions gerados, obtendo-se mais hidrocarbonetos leve, especialmente, mais olefinas leves.

Alterações em variáveis operacionais, tais como temperatura de reação, temperatura da carga, temperatura de regeneração, vazão de vapor entre outros contribuem para alterar o rendimento e qualidade dos produtos. Contudo, o catalisador interfere diretamente no mecanismo de reação de craqueamento, direcionando a reação desejada, e, portanto, é considerado o principal agente de mudança da unidade conversora (GUINET e RIBEIRO, 2004).

No craqueamento catalítico, os primeiros catalisadores utilizados industrialmente foram as argilas naturais do tipo bentonita, porém devido a impurezas, como ferro, estes catalisadores eram facilmente envenenados. A sua baixa estabilidade térmica também contribuiu para que argilas naturais fossem substituídas por materiais sintéticos. O primeiro catalisador sintético foi desenvolvido em 1940 nos laboratórios da *Houdry Process Corporation* (ALMEIDA et al., 2004).

Estes catalisadores sintéticos eram constituídos de sílica-alumina amorfa e produziam gasolina com maior octanagem que as argilas naturais, além de apresentarem maior estabilidade térmica e resistência mecânica. Existiam dois tipos destes catalisadores: o de baixa e o de alta alumina. O catalisador de alta alumina, além de ser mais ativo, produzia mais gasolina para o mesmo rendimento de coque. O aumento no teor de alumina era acompanhado também de uma melhoria nas propriedades mecânicas e na estabilidade. Entretanto, a gasolina produzida possuía octanagem um pouco menor que com o catalisador de baixa alumina (ALMEIDA et al., 2004)..

A revolução do processo FCC ocorreu com o uso das zeólitas X e Y durante o início dos anos 60. A adição destas zeólitas aumentou substancialmente a atividade e a seletividade do catalisador. Além da boa estabilidade térmica e hidrotérmica, o catalisador zeolítico apresentou maior rendimento em gasolina, menor rendimento em coque e gás e boa resistência ao atrito. A gasolina produzida tinha menor octanagem e menor teor de olefinas devido à alta capacidade de transferência de hidrogênio desse tipo de zeólita (SADEGHBEIGI, R, 2000).

Em 1984, a zeólita ZSM-5 foi introduzida comercialmente como aditivo ao catalisador de FCC. Suas propriedades permitiram um aumento da octanagem da gasolina, porém o rendimento em gasolina diminuiu em detrimento da produção de propeno e butenos (DEGNAN et al. 2000).

Apesar das grandes conquistas, o catalisador de craqueamento catalítico continua em constante mutação e, na busca de novos materiais que respondam às necessidades apresentadas pela indústria nacional e também mundial, tem surgido uma série de novas zeólitas sintéticas com diferentes propriedades e estruturas.

A zeólita MCM-22, sintetizada pela primeira vez em 1990, por pesquisadores da Mobil Oil Corporation, é uma delas (RUBIN e CHU, 1990). Sua estrutura é constituída por dois sistemas de canais independentes acessados por anéis elípticos de 10 membros. Um deles é constituído por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros, semelhantes aos encontrados na zeólita ZSM-5, e o outro pelo empilhamento de supercavidades, com altura de 1,82 nm e diâmetro de 0,71 nm definido por anéis de 12 membros (LAWTON et al., 1998).

Tendo em vista as considerações acima, resulta de grande interesse para a indústria de refino de petróleo nacional a obtenção de informações a respeito da transformação de hidrocarbonetos envolvendo cicloalcanos. Nesse contexto e em função da demanda crescente de olefinas leves, a obtenção de dados relacionados ao rendimento e seletividade a esses compostos é de alta importância. Esses foram os principais fatores que motivaram a realização deste trabalho.

Assim, com base nas informações apresentadas e considerando o fato deste ser um trabalho pioneiro do grupo no assunto discutido, objetivou-se avaliar a transformação dos compostos cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HUSY, HZSM-5 e HMCM-22. O interesse no estudo do comportamento das zeólitas HUSY (composta por sistema de cavidades acessados por anéis de 12 membros) e HZSM-5 (formada por um sistema de canais delimitados por anéis de 10 membros) está relacionado ao fato desses materiais serem componentes do atual catalisador utilizado no processo FCC. No caso da zeólita HMCM-22 (formada por um sistema misto de canais e cavidades com acesso através de anéis de 10 membros), o interesse diz respeito a que essa zeólita apresenta uma estrutura porosa bastante peculiar. O trabalho foi direcionado de forma a comparar a transformação dos

cicloalcanos mencionados considerando o tipo de estrutura zeolítica e suas propriedades físico-químicas, as quais foram analisadas através de difração de raios X, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos compostos de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável (ANP, 2008).

As características do petróleo se alteram de acordo com o campo produtor, podendo de acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto (THOMAS, 2001). As principais características de um “tipo” de petróleo, economicamente relevantes para o processo de refino, são a densidade do óleo, o tipo (ou base) de hidrocarboneto predominante na mistura e o teor de enxofre.

Quanto à *densidade*, os diferentes tipos de petróleo são classificados segundo uma gradação que vai de *leves* (menos densos) a *pesados* (mais densos). Essa classificação é convencional de acordo com as normas do *American Petroleum Institute*, sendo por isso conhecida como “grau API”. Quanto menor a densidade do petróleo, maior o grau API e maior o valor comercial do petróleo, pois com um tipo de petróleo de maior grau API é possível produzir, em princípio, uma parcela maior de derivados nobres, de elevado valor comercial, tais como a gasolina, o diesel e o GLP, relativamente a outro tipo de óleo, mais pesado (MARTINS, 2003).

Quanto à *base*, ou tipo de hidrocarboneto predominante, o petróleo é classificado em três categorias: parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Os hidrocarbonetos parafínicos são mais comuns e quando refinados produzem frações de gasolina de qualidade inferior (menor octanagem) àquela produzida com óleos do tipo aromático ou naftênico (SHREVE e BRINK, 1980). No entanto, os óleos parafínicos são mais adequados à produção de óleo diesel (contribuem para o

aumento de seu índice de cetano), de ceras e lubrificantes, o que faz com que seu valor de mercado possa oscilar em função da demanda por esses derivados.

Quanto ao *teor de enxofre*, o petróleo pode ser classificado como *doce* ou *azedo*. São classificados como azedos os óleos com percentual de enxofre superior a 0,5%; estes têm seu valor comercial reduzido devido à corrosividade e toxicidade do enxofre, fatores estes que contribuem para maiores custos no processo de refino. (MARTINS, 2003).

Das reservas brasileiras, cerca de 40% delas consistem de óleos de alta viscosidade e com densidade abaixo de 20 °API. No entanto, esta proporção tende a aumentar com as novas descobertas de petróleo em alto mar (tecnologia conhecida como “offshore”), além das reservas localizadas em grande parte em águas profundas e ultraprofundas, oferta adicional aos desafios tecnológicos de exploração e produção (SZKLOA *et al.*, 2006).

Hoje em dia, cerca de 83% do petróleo extraído no Brasil é proveniente da Bacia de Campos (maior reserva petrolífera da Plataforma Continental Brasileira), no litoral do Rio de Janeiro. As jazidas de petróleo descobertas na região garantem, com suas reservas, volumes para mais de 20 anos (PETROBRAS, 2003). A Tabela 2.1 apresenta as características do óleo extraído no campo de Marlim, o maior produtor até o momento da Bacia de Campos. O óleo é rico em frações pesadas, com baixo teor de enxofre e elevados níveis de compostos naftênicos (SZKLOA *et al.*, 2006).

Tabela 2.1 – Características físicas e químicas do óleo Marlim (SZKLOA *et al.*, 2006).

| Características | Valor | Unidade |
|------------------------|--------------|----------------|
| Densidade | 19,2 | °API |
| Viscosidade a 20 °C | 544,6 | cSt |
| Enxofre | 0,78 | % m/m |
| Resíduos Sólidos | 0,012 | % m/m |
| Água e sedimentos | <1,0 | % volume. |
| Vanádio | 25 | ppm |
| Níquel | 20 | ppm |
| Nitrogênio | 0,49 | % m/m |
| Naftênicos | 53 | % massa |
| Aromáticos | 42 | % massa |
| Parafínicos | 3 | % massa |

Sabendo que nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade, direta e economicamente de qualquer tipo de petróleo, assim como não existe uma única técnica de refino adaptável a qualquer tipo de óleo bruto, é necessário compatibilizar as características dos vários petróleos que devam ser processados numa dada refinaria com a necessidade de suprir os derivados em quantidade e qualidade na região de influência dessa indústria. Isto leva ao surgimento de arranjos de várias unidades de processamento para que esta compatibilização seja feita da forma mais racional e econômica possível. O encadeamento das várias unidades de processo dentro de uma refinaria é o que se denomina de “Esquema de Refino” (ABADIE, 2002).

2.2 – REFINO E PROCESSOS DE CRAQUEAMENTO

O refino do petróleo consiste num conjunto de processos físicos e químicos (Figura 2.1) que objetivam a transformação dessa matéria-prima em derivados de maior valor agregado (ANP, 2008).

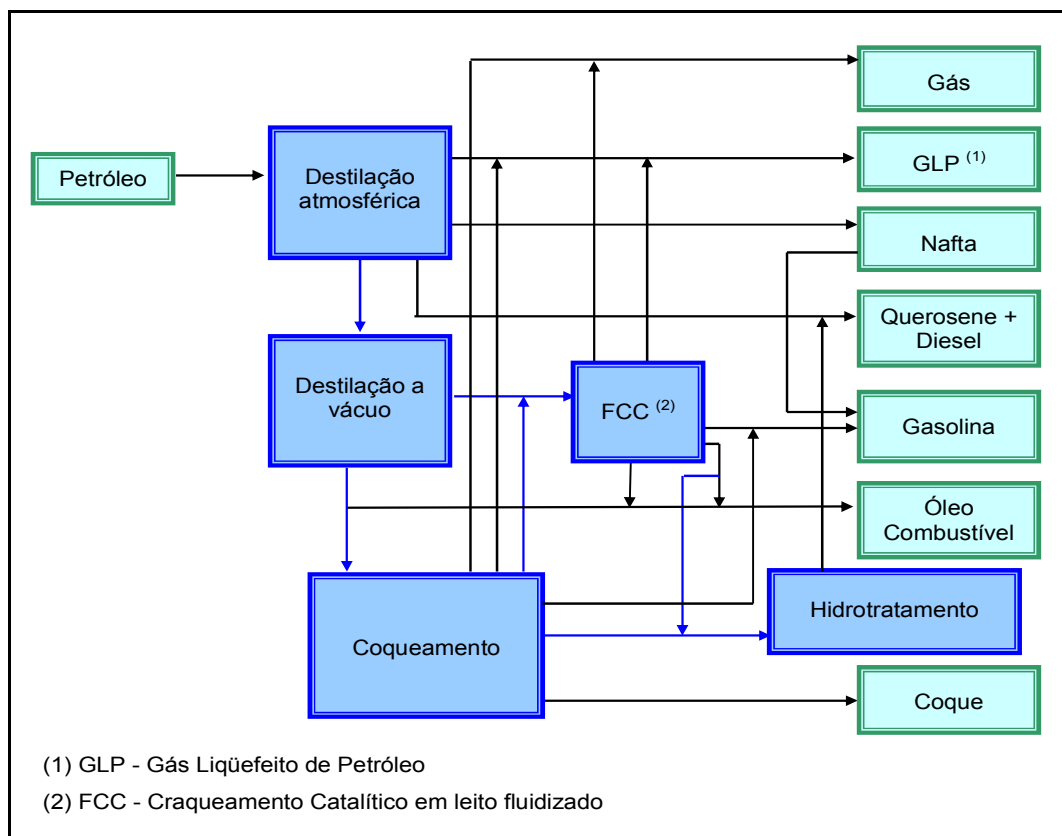


Figura 2.1 – Esquema do refino do petróleo (Adaptado da ANP – Agência Nacional do Petróleo).

A primeira refinaria surgiu em 1861 e não representava mais que uma destilação de petróleo, cujo produto de interesse era o querosene (substituto do óleo de baleia na iluminação), sendo os demais produtos descartados. Com o surgimento do automóvel em 1893, a demanda por gasolina cresceu rapidamente e as tecnologias de craqueamento proporcionaram o crescimento do rendimento da gasolina por barril de petróleo processado (TAVARES, 2005).

O desenvolvimento tecnológico da indústria do refino de petróleo, através da introdução de novos processos de conversão, subsequentes à destilação primária, permitiu que a produção de derivados, inicialmente em proporções fixas, se adaptasse à necessidade de processar diferentes tipos de petróleo e atender à demanda por derivados com características específicas de qualidade e quantidade. A Tabela 2.2 apresenta em ordem cronológica os principais eventos ocorridos no desenvolvimento tecnológico do refino (TAVARES, 2005).

Tabela 2.2 – Cronologia do desenvolvimento tecnológico do refino (TAVARES, 2005).

| Ano | Fato |
|------|---|
| 1914 | Craqueamento térmico contínuo |
| 1940 | Craqueamento catalítico |
| 1949 | Reforma catalítica |
| 1961 | Craqueamento catalítico fluido de resíduos |
| 1962 | Hidrocraqueamento de gasóleo de vácuo |
| 1963 | Hidrocraqueamento de resíduo de vácuo |
| 1969 | Dessulfurização de resíduo atmosférico |
| 1977 | Dessulfurização de resíduo de vácuo |
| 1984 | Hidrocraqueamento de alta conversão de resíduo de vácuo |

O craqueamento térmico, o mais antigo dos processos de conversão, consiste na decomposição de grandes moléculas em moléculas menores em função do tempo e da temperatura. A descoberta do craqueamento térmico tornou possível o pleno atendimento da demanda de gasolina, porém esse processo foi substituído pelo craqueamento catalítico no início dos anos 40.

O craqueamento catalítico representou uma maneira melhorada, comparativamente ao craqueamento térmico, de produção de olefinas, gasolina e destilados a partir de gasóleo. O processo surgiu um pouco antes da Segunda

Guerra Mundial, tomando um grande impulso com este conflito, em face da grande necessidade dos aliados em suprir de gasolina e material petroquímico as suas tropas. Com o fim da guerra, o craqueamento catalítico se consolidou devido, principalmente, à produção de gasolina em maior quantidade, de melhor qualidade e com custos de produção inferiores aos dos outros processos existentes na época (TAVARES, 2005)

O craqueamento catalítico tem sido, por mais de 60 anos, a principal unidade de conversão da refinaria, em função de melhorias contínuas em seu projeto mecânico, balanço de energia, bem como nos catalisadores empregados. A atual crescente demanda por olefinas leves têm sido o principal incentivo ao estudo de alternativas ao processo FCC convencional que permitam a maximização principalmente, de eteno e propeno (TAVARES, 2005).

2.2.1 – O Processo FCC

O processo FCC é o mais importante processo de refino para a produção de combustíveis líquidos automotivos (gasolina e óleos leves de reciclo (LCO)) e pequenas cadeias olefínicas que são usadas como matérias-primas na indústria petroquímica. As alimentações do FCC podem ser, por exemplo, gasóleos, produtos de fundo da destilação a vácuo e atmosférica, e extratos lubrificantes, os quais são convertidos em produtos mais leves pelas reações de craqueamento (KOUWENHOVEN e KROES, 2001 e CORMA et al., 2001)

O craqueamento catalítico é um processo contínuo e regenerativo. A alimentação, pré-aquecida a 200-300 °C, é injetada na base do reator (*riser*) e misturada com o catalisador aquecido (650-750 °C) proveniente do regenerador. A razão de mistura catalisador-óleo é de 5 a 6 em massa, resultando numa temperatura de 560-600 °C. O tempo de residência no reator é de aproximadamente 3 segundos e depois desse pouquíssimo tempo de reação o catalisador é completamente desativado pela deposição do coque. Na saída do reator instalam-se ciclones que permitem separar o catalisador dos gases, que são constituídos por produtos do craqueamento, reagentes não transformados e vapor de água. (GUINET e RIBEIRO, 2004). A Figura 2.2 ilustra uma unidade típica de FCC

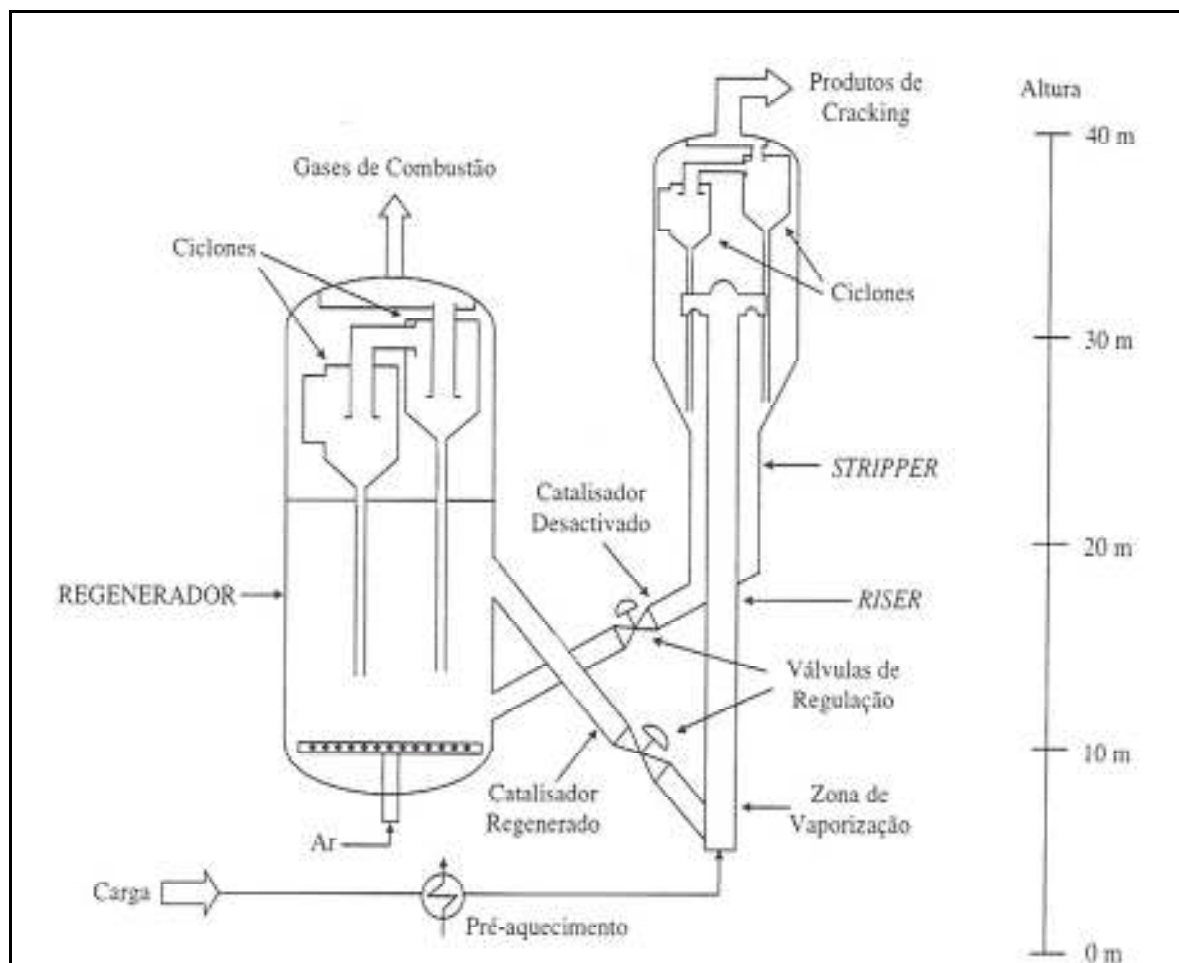


Figura 2.2 – Desenho esquemático de uma unidade de FCC (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Na sequência, o catalisador é transportado para o regenerador, que é então queimado para produção de energia em forma de calor. As condições típicas de funcionamento de um regenerador são: temperatura compreendida entre 680 e 760°C e tempo de residência do catalisador de 5 a 10 minutos (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

O calor liberado pela combustão é utilizado principalmente para fornecer energia necessária à reação de craqueamento, que é endotérmica, e também compensar as perdas térmicas do reator e do regenerador, à vaporização da alimentação, à produção de vapor necessária à dispersão da carga, etc. A unidade de FCC é portanto autotérmica (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Em todo o mundo são consumidos 1400 ton/dia de catalisadores de FCC, o que faz do craqueamento catalítico o mais importante mercado de catalisadores (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

2.3 – NOVOS DESAFIOS PARA O FCC

Como mencionado, o principal objetivo do processo de craqueamento desde a década de 40 foi a produção maximizada de gasolina e, os catalisadores zeolíticos desenvolvidos na década de 60 auxiliaram nessa conquista. Porém, alguns fatores como:

- Aumento da produção de petróleo nacional com características naftênicas e de baixo °API (DU et al., 2005).
- Novo perfil de demanda de derivados (queda de óleo combustível, aumento da demanda por diesel de alta qualidade e olefinas leves especialmente o propeno e o eteno) (TAVARES, 2005).
- Aumento da demanda por qualidade dos produtos (melhor qualidade de ignição do diesel; menor teor de aromáticos na gasolina) (DU et al., 2005).
- Crescimento de exigências ambientais em relação à qualidade dos produtos (menor teor de enxofre e aromáticos, principalmente o benzeno) (DU et al., 2005).

provocam nas refinarias a preocupação em modificar de alguma forma o processo FCC de modo a alcançar os novos objetivos. Isto pode ser feito através da alteração da temperatura de reação, temperatura da carga, temperatura de regeneração, vazão de vapor entre outros. Porém, é o catalisador que interfere diretamente no mecanismo de reação de craqueamento, direcionando a reação desejada, e por esse motivo, ele é considerado o principal alvo de mudança do processo FCC.

Assim, o novo catalisador de FCC deve processar cargas mais pesadas e ao mesmo tempo atingir objetivos diferentes daqueles para os quais o processo foi originalmente projetado.

No caso da produção de olefinas leves a partir de cicloalcanos os estudos estão sendo direcionados à busca de uma molécula que melhor represente essa carga essencialmente naftênica (DU et al., 2005, CORMA et al., 2001), e quais estruturas zeolíticas disponíveis maximizam a abertura do anel com posterior craqueamento em detrimento da transferência de hidrogênio (COSTA et al., 2007, SCOFIELD et al., 1998)

2.4 – CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

O catalisador é o elemento fundamental no processo de craqueamento, pois é através de suas propriedades catalíticas que ocorrem as rupturas de moléculas de hidrocarbonetos, em condições menos severas de temperatura e pressão, e os rearranjos de moléculas, aumentando os rendimentos e qualidade dos produtos.

A introdução comercial dos catalisadores de craqueamento zeolíticos no início dos anos sessenta revolucionou a indústria de refino de petróleo, causando uma mudança significativa no desempenho do catalisador e na tecnologia de processo, que resultou no aumento substancial da lucratividade do processo FCC (SADEGHBEIGI, 2000).

Os catalisadores de craqueamento têm passado por várias mudanças ao longo das últimas décadas. Os principais eventos relacionados com a evolução dos catalisadores de craqueamento são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Histórico dos principais eventos no desenvolvimento dos catalisadores de craqueamento. (ALMEIDA E PIMENTA, 2004).

| Ano | Evento |
|-------|---|
| 1942 | Argilas naturais, catalisador sintético com baixa alumina. |
| 1948 | Catalisador de baixa alumina (microesferoidal). |
| 1955 | Catalisador sintético com alta alumina. |
| 1964 | FCC com zeólitas X e Y. |
| 1974 | Promotor de combustão (γ). |
| 1975 | Aditivo passivador de níquel. |
| 1980 | Catalisador com USY e RE-H-Y melhor seletividade a coque. |
| 1984 | Aditivo para maximização de octanagem – ZSM-5. |
| 1985 | Aditivo Sox. |
| 1986 | Zeólita Y com melhor seletividade a coque e a octanas. Baixa alumina fora de rede, desaluminação química. |
| 1990s | Melhoria da seletividade a coque das matrizes. Melhoria nas tecnologias de fabricação. Desenvolvimento de Aditivos. |

2.4.1– Composição dos Catalisadores de Craqueamento

Os catalisadores de craqueamento apresentam-se sob a forma de microesferas de 60 µm de diâmetro, compostas por uma zeólita do tipo FAU misturada com uma matriz constituída por uma fração não zeolítica (cataliticamente ativa), um diluente do tipo caolinita e um ligante para manter a coesão dos diferentes elementos.

Além disso, os fabricantes de catalisadores desenvolveram (Tabela 2.3) e continuam a desenvolver uma série de aditivos que permitem aumentar o índice de octano da gasolina e a formação de olefinas leves, craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados, passivar os venenos metálicos (Ni e V) presentes nas cargas, obter uma combustão total do coque (em CO₂) e reduzir as emissões de SO₂. Estes aditivos são introduzidos no catalisador durante a preparação ou disponibilizados separadamente sob a forma de microesferas compatíveis com o catalisador (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Sendo a zeólita o principal componente responsável pela atividade e seletividade do catalisador de FCC, será descrito na sequência suas principais características.

2.4.2 – Zeólitas – Estrutura e Principais Características

As *zeólitas*, palavra de origem grega formada a partir dos termos *Zeo* (ebulir) e *Lithos* (pedra), foram descobertas por Axel Fredrick Cronstedt em 1756. Essa nova classe de minerais recebeu essa denominação pois, quando aquecidas observa-se a eliminação de vapor de água, proveniente da evaporação da água adsorvida nos microporos do mineral (MAESEN e MARCUS, 2001).

Atualmente as zeólitas são utilizadas como trocadores iônicos em detergentes, adsorventes, separação de gases, agricultura, horticultura e principalmente nas indústrias de refino do petróleo e petroquímica. (MAESEN e MARCUS, 2001).

Quimicamente, o termo zeólita designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como compensadores de carga. Estruturalmente, as zeólitas possuem um arranjo

tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Al$ ou Si) ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar subunidades e, finalmente, as redes cristalinas (GUISNET e RIBEIRO, 2004). Os átomos de silício ou alumínio ocupam os centros dos tetraedros e os átomos de oxigênio seus vértices, como mostrado na Figura 2.3.

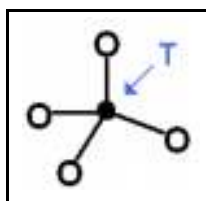


Figura 2.3 – Esquema ilustrativo de uma unidade básica de construção das zeólitas.

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a redes tridimensionais bastante diversificadas, que geram sistemas porosos particulares e tornam as zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção e catálise (FLANIGEN, 2001).

Cada unidade de AlO_4 na rede leva ao surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion (M^+) (Figura 2.4) ou por um próton (H^+). A presença de prótons gera sítios ácidos de Brønsted. Os cátions podem ser trocados, sendo essa propriedade altamente importante na aplicação das zeólitas como trocadores iônicos. As moléculas de água adsorvidas nas paredes de poros e cavidades são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas da estrutura cristalina, mesmo considerando que a porosidade pode representar 50% do volume dos cristais (FLANIGEN, 2001).

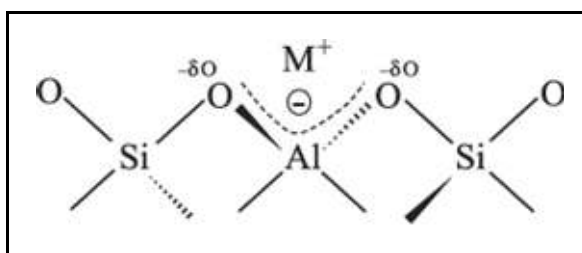


Figura 2.4 – Esquema ilustrativo mostrando as unidades básicas na estrutura de zeólitas e o cátion (M^+) compensando a carga negativa gerada ao redor do átomo de Al (MARTINS e CARDOSO, 2006).

A proporção de alumínio é, portanto uma propriedade extremamente importante, afetando a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted,

assim como, a estabilidade térmica, hidrofiliçidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa e as dimensões da cela unitária (BRAGA e MORGON, 2007).

A estrutura porosa da zeólita permite a transferência de massa através dos espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro de seus poros. Dessa forma, só podem entrar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra (GIANETTO, 1990).

A rigor, somente aluminossilicatos podem ser denominados de zeólitas, entretanto, devido à grande diversidade de composições disponíveis convencionou-se chamar a grande família de materiais micro e mesoporosos de peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Os microporos das peneiras moleculares são classificados de acordo com o tamanho:

- Pequenos (< 0,4 nm),
- Médios (0,4 – 0,6 nm),
- Grandes (0,6 – 0,8 nm),
- Supergrandes (> 0,8 nm).

Peneiras moleculares com poros maiores que 2,0 nm são classificadas como mesoporosas (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas podem ser estruturalmente representadas por:



Sendo n a valência do cátion M e w o número de moléculas de água adsorvida. A soma de x e y representam o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- da cela unitária e y/x a razão atômica Si/Al . (GUISNET e RIBEIRO, 2004)

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, tais como:

- i) Alta área superficial devido à estrutura microporosa que confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa (GIANETTO, 1990).

- ii) Alta capacidade de adsorção. Propriedade esta que varia num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- iii) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- iv) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- v) Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: seletividade a reagentes, a produtos ou ao estado de transição, como esquematizados na Figura 2.5 (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

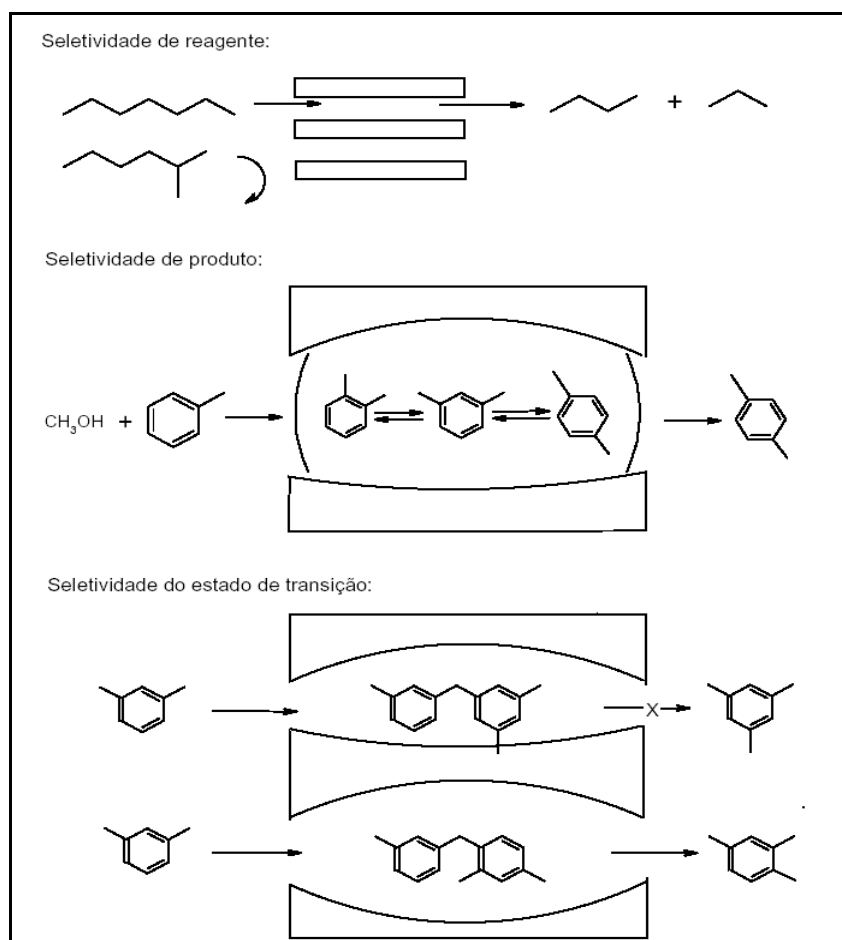


Figura 2.5 – Tipos de seletividade com peneiras moleculares (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

A Tabela 2.4 apresenta as zeólitas e outros zeotipos (estruturas similares às das zeólitas) mais utilizados em processos catalíticos. Essas peneiras

moleculares possuem microporos inerentes à sua estrutura cristalina e aberturas de acesso ao sistema poroso, de interesse comercial, na faixa de 0,4 a 0,76 nm (SILVA, 2008-a).

Tabela 2.4 – Peneiras moleculares (zeólitas e zeotipos) utilizadas em processos catalíticos (SILVA, 2008-a).

| Peneira Molecular | Código da estrutura (IZA) | Diâmetro de poros (nm) | Processo |
|--------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Zeólita Y | FAU | 0,74 | Craqueamento e outros |
| ZSM-5 | MFI | 0,51 – 0,56 | Diversos |
| Mordenita | MOR | 0,26 – 0,70 | Isomerização de alcanos |
| Linde tipo L | LTL | 0,71 | Isomerização de alcanos |
| Zeólita β | BEA | 0,55 – 0,76 | Alquilação de aromáticos |
| MCM-22 | MWW | 0,40 – 0,55 | Alquilação de aromáticos |
| Ferrierita | FER | 0,42 – 0,54 | Isomerização de n-buteno |
| SAPO-34 | CHA | 0,38 | Processo MTO |
| SAPO-11 | AEL | 0,39 – 0,63 | Isomerização de parafinas |
| ZSM-22 | TON | 0,44 – 0,55 | Isomerização de parafinas |

A seguir serão descritas as principais características das zeólitas utilizadas neste trabalho, com maior dedicação dada à estrutura MWW (MCM-22), por ser a primeira vez que é utilizada pelo grupo.

2.4.3 – Zeólita MCM-22 (MWW)

A zeólita MCM-22 foi sintetizada pela primeira vez em 1990, pela Mobil Oil Corporation, utilizando hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador de estrutura. O material preparado de acordo com os exemplos da patente tem uma área superficial superior a 420 m²/g e estabilidade térmica acima de 925 °C (RUBIN e CHU, 1990).

A MCM-22 possui uma estrutura cristalina peculiar, que origina dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por anéis elípticos delimitados por 10 membros TO₄. Um sistema (Figura 2.6), é constituído por canais sinusoidais bidimensionais, definidos por anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de 0,40 x

0,59 nm, e o outro é definido pelo empilhamento de supercavidades de 12 membros (Figura 2.7), cujo diâmetro é de 0,71 nm e altura de 1,82 nm. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de 0,40 x 0,54 nm. (LAWTON et al., 1998). A International Zeolite Association (IZA) denominou essa topologia como sendo MWW e a supercavidade de cavidade MWW (CAMBLOR et al., 1998).

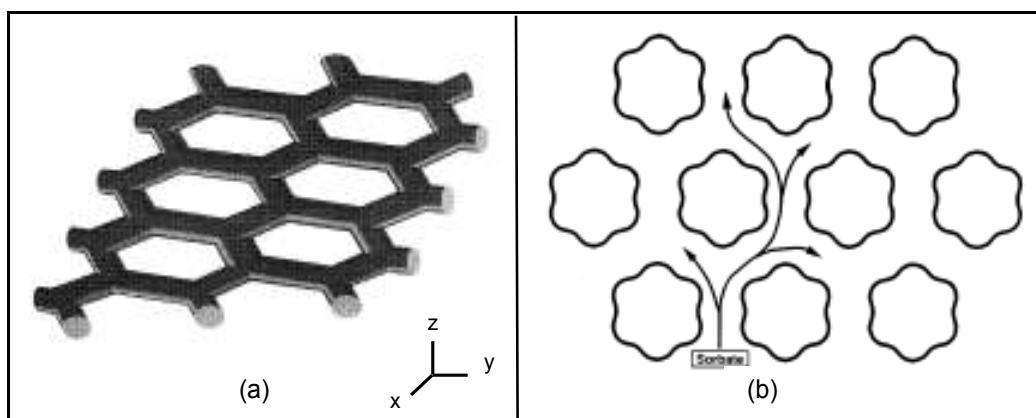


Figura 2.6 – (a) Vista em perspectiva dos canais sinusoidais na MCM-22 em nível $z=1/2$. (b) Projeção ao longo da direção $[001]$ da MCM-22 mostrando os canais sinusoidais em $z=1/2$. Vários caminhos difusionais são ilustrados pelas setas (LAWTON et al., 1998).

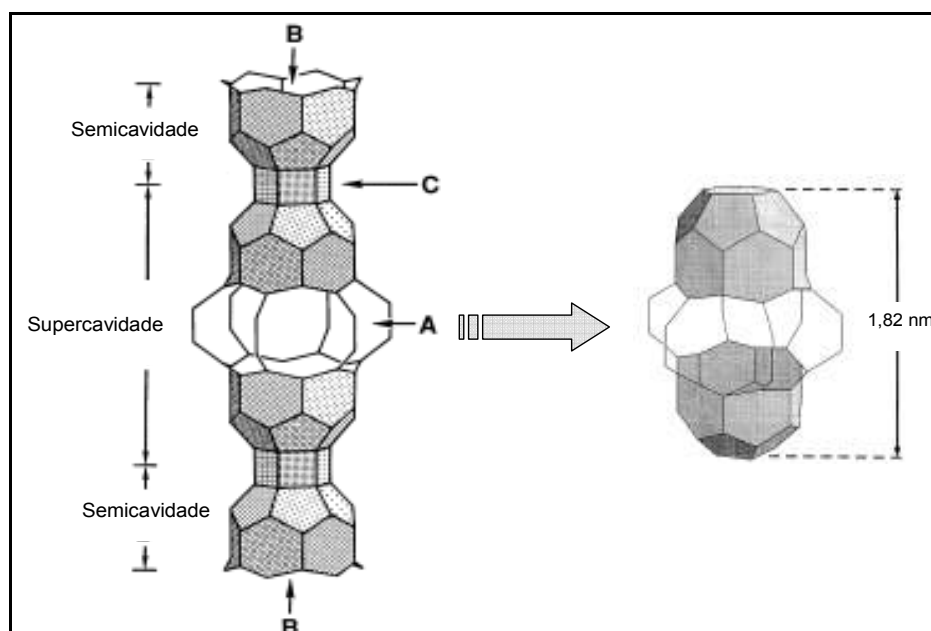


Figura 2.7 – Ilustração esquemática de duas camadas da MCM-22 mostrando a supercavidade (A) com acesso através de anéis de 10 membros, e as semicavidades superficiais (B) conectadas aos dos duplos anéis de 6 membros (C). Quando duas camadas se ligam dessa maneira, duas semicavidades dão origem a supercavidade (LAWTON et al., 1998).

A cela unitária tem simetria hexagonal e contém 72 átomos T, de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



Os parâmetros refinados da cela unitária são $a = 1,44$ nm e $c = 2,52$ nm para o material calcinado e seco (BAERLOCHER et al. 2001).

Segundo estudos realizados por LEONOWICZ et al. (1994), relacionados à estrutura da MCM-22, indicam que quando recém preparada, este sólido apresenta uma estrutura lamelar, como ilustrado na Figura 2.8 (a). Neste estágio, quando as lamelas estão intercaladas por moléculas de direcionador (HMI) e água, o material é denominado precursor (MCM-22(P)), e suas lamelas já possuem o sistema de canais sinusoidais bidimensionais delimitados por anéis de 10 membros. Após a remoção de água e material orgânico do precursor, através da calcinação, as lamelas se condensam dando origem a estrutura tridimensional (Figura 2.8 (b)).

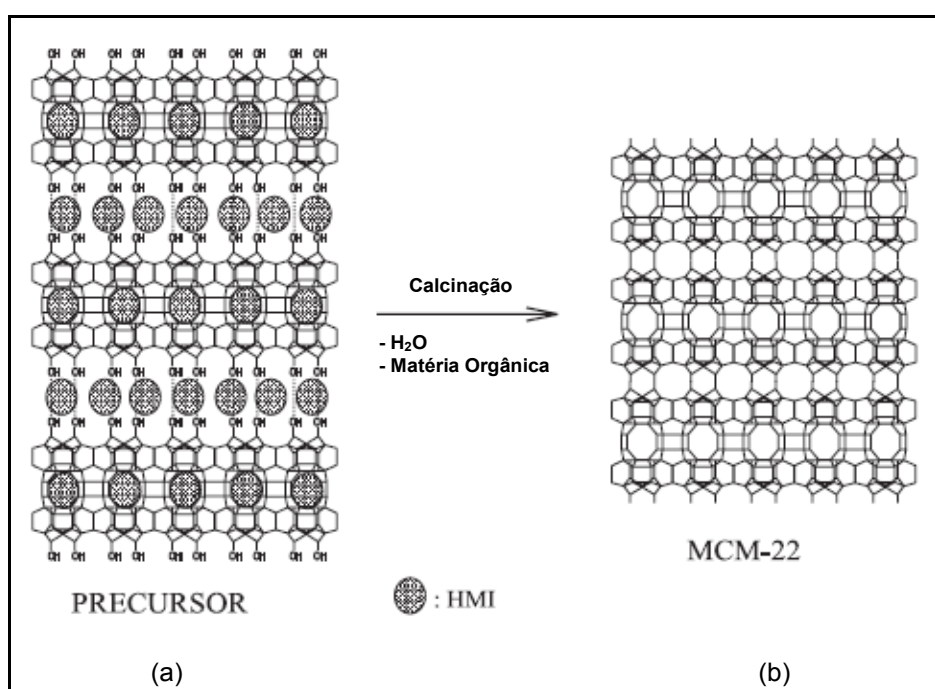


Figura 2.8 – (a) Estrutura lamelar do material precursor da MCM-22 precursor; (b) Estrutura tridimensional da MCM-22 obtida após calcinação (PERGHER et al., 2003)

Vários trabalhos comprovaram que a complexa estrutura da zeólita MCM-22 combina propriedades das zeólitas de poros médios e das zeólitas de poros grandes. (UNVERRICHT et al., 1994; CORMA et al., 1994 e RAVISHANKAR

et al., 1995). Outra importante característica que deve ser levada em consideração é que os canais são mutuamente independentes, ou seja, não se interconectam. Assim sendo, uma molécula reagente difundindo nos canais de 10 membros não pode passar para as supercavidades de 12 membros de um mesmo cristal, ou vice-versa. Consequentemente a distribuição de produtos para uma determinada reação catalítica (seletividade) é, frequentemente, uma combinação das seletividades individuais obtidas em cada sistema de canais (CORMA, 1998).

Além disso, mesmo as supercavidades MWW (0,71 x 0,71 x 1,82 nm) possuindo espaço mais que suficiente para abrigar moléculas grandes e permitir estados de transição que não ocorrem em zeólitas de poros menores, a difusão para dentro e para fora destas cavidades é limitada pela janela de acesso de 10 membros (0,40 X 0,54 nm) (LEONOWICZ et al., 1994).

Outro aspecto interessante nesse material é a presença de “bolsões” ou “taças”, resultantes de supercavidades de 12 membros incompletas na superfície dos cristais da MCM-22 (Figura 2.9) (DU e OLSON, 2002). Estas semicavidades correspondem à metade de uma supercavidade e possuem aproximadamente 0,7 nm de profundidade. A Figura 2.10 apresenta uma representação esquemática de uma lamela do precursor MCM-22, mostrando as semicavidades de 12 membros superficiais.

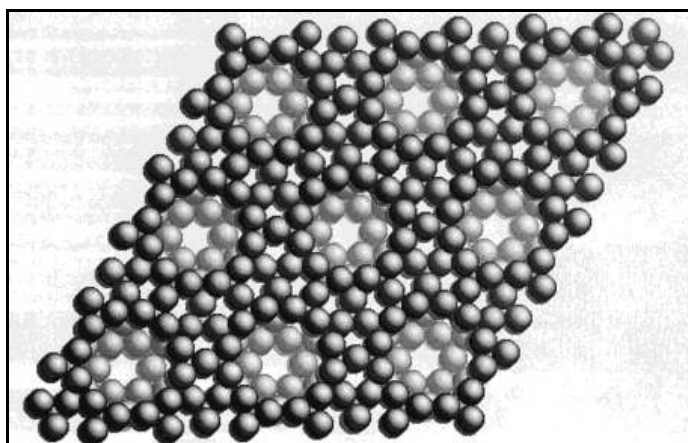


Figura 2.9 – Superfície [001] da zeólita MCM-22 mostrando as semicavidades externas. Os seis anéis de 10 membros estão abaixo das semicavidades (DU e OLSON, 2002).

Com base em experimentos de troca iônica e adsorção, LAWTON et al. (1998), sugeriram que estas semicavidades existem em alta concentração na superfície externa dos cristalitos da MCM-22, permitindo assim, o abrigo de

moléculas grandes, contribuindo para a explicação do comportamento característico de uma zeólita de 12 membros em alguns processos catalíticos.

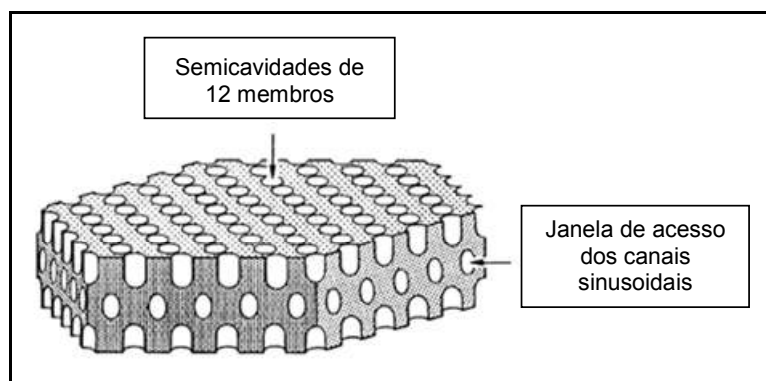


Figura 2.10 – Ilustração esquemática de uma lamela de MCM-22, mostrando as supercavidades superficiais e as janelas de acesso aos canais sinusoidais (LAWTON et al., 1998).

As isotermas de adsorção/dessorção características para a MCM-22 são do tipo I com a presença de histerese a altas pressões relativa (P/P_0) (Figura 2.11, (PERGHER et al., 2003)), onde se observa um primeiro patamar de adsorção nos microporos e um segundo patamar, que apresenta uma histerese do tipo H3 (segundo a classificação da IUPAC), que está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em forma de fendas (MARQUES et al., 1999; FIGUEIREDO, 2001).

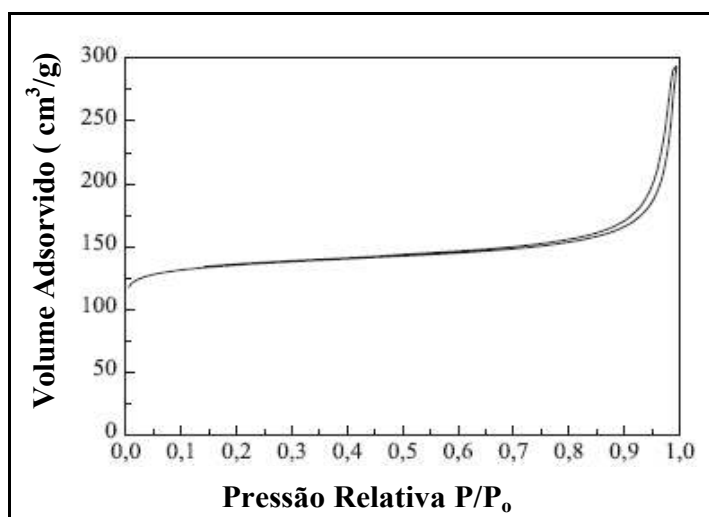


Figura 2.11 – Isotermas de adsorção/dessorção da zeólita MCM-22 (PERGHER et al., 2003).

Segundo RAVISHANKAR et al. (1995), o volume de microporos da MCM-22 com razão Si/Al = 14 determinado por adsorção de Ar, H₂O e

hidrocarbonetos (0,2 mL/g), é maior que o da zeólita ZSM-5 (zeólita de microporos médios) e menor que os das zeólitas ZSM-12 e β (zeólitas de microporos grandes). O tamanho dos poros (0,7 nm) obtido pelo método Horvath-Kawazoe é similar aos da zeólita mordenita (0,72 nm).

Após a síntese, a MCM-22 apresenta como elementos compensadores de carga da estrutura cátions Na^+ e H^+ . Este último é responsável pela presença de acidez na zeólita, pois o direcionar HMIH^+ , ao ser calcinado, deixa seu próton ligado à estrutura inorgânica (CORMA et al, 1995).

PERGHER et al. (2003), através de análises de espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina, verificaram a existência de sítios ácidos de Lewis e Brønsted na estrutura da MCM-22, sendo que a amostra com menor razão Si/Al (15) possui maior acidez (tanto de Brønsted quanto de Lewis) quando comparada com a amostra de maior razão Si/Al (50), o que era de se esperar, devido a maior quantidade de Al presente. A análise de dessorção termoprogramada de amônia (TPD- NH_3), que quantifica os sítios ácidos do material, revelou que a amostra com razão Si/Al = 15 possui um total de 2,83 vezes mais sítios ácidos que a amostra com razão Si/Al = 50.

Segundo DU e OLSON (2002), os sítios ácidos de Brønsted da zeólita HMCM-22 (Si/Al = 16,5) são fortes e uniformes, e apresentam força ácida comparável a dos sítios ácidos da HZSM-5 (Si/Al = 36). E, de acordo com TSAI et al. (2004), a força ácida da MCM-22 é menor que a das zeólitas ZSM-5 e beta com similares razões Si/Al.

As características já citadas, como alta estabilidade térmica, alta área superficial específica e alta capacidade de adsorção, contribuíram para que a MCM-22 fosse testada e/ou usada de várias maneiras como, por exemplo, adsorvente na remoção de corantes de águas residuárias (WANG et al., 2006), e principalmente com catalisador em várias reações tais como, desproporcionamento de alquilaromáticos (tolueno, xilenos) (LAFORGE et al., 2005), alquilação de aromáticos com pequenas cadeias olefínicas (CORMA et al., 2000; FU e DING, 2005; RIGOREAU et al., 2005) ou com alcoóis (CORMA et al., 1996), isomerização (SHANGA, 2005), craqueamento (MELONI et al., 2001; OKUMURA et al., 2002; MARTINS et al., 2005; ZHU et al., 2005;) e decomposição de N_2O (MASCARENHAS, 2004).

2.4.4 – Zeólita ZSM-5 (MFI)

É muito comum a comparação da atividade catalítica da MCM-22 com a da ZSM-5 devido à semelhança dos sistemas de canais sinusoidais bidimensionais e das propriedades ácidas encontradas em ambas. (UNVERRICHT et al., 1994, PALELLA et al., 2004).

A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*) faz parte da família pentasil. Caracteriza-se por um alto teor de silício, com a razão Si/Al podendo variar de valores próximos a 11 e acima de 8000 (SCHERZER, 1989). A cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica: $M_n Al_n Si_{96-n} O_{192} \cdot 16 H_2O$, onde M é o cátion de valência n (GUINET e RIBEIRO, 2004).

A rede cristalina contém os tetraedros de Si e Al fazendo parte de anéis de 5 membros. Estes anéis são conectados (Figura 2.12), formando dois tipos de canais interligados. Os canais possuem aberturas delimitadas por anéis de 10 membros. Um dos canais é sinusoidal e possui uma abertura quase circular de 0,54 x 0,56 nm, paralelos à direção [010]. O outro canal é reto e possui uma abertura elíptica de 0,51 x 0,55 nm, paralelos à direção [100]. A interconexão dos canais possui um diâmetro de 0,9 nm e é onde, provavelmente, se encontram os sítios fortes com atividade catalítica mais pronunciada. A zeólita ZSM-5 não possui cavidades e seu sistema tridimensional de canais é apresentado na Figura 2.13 (OLSON et al, 1981).

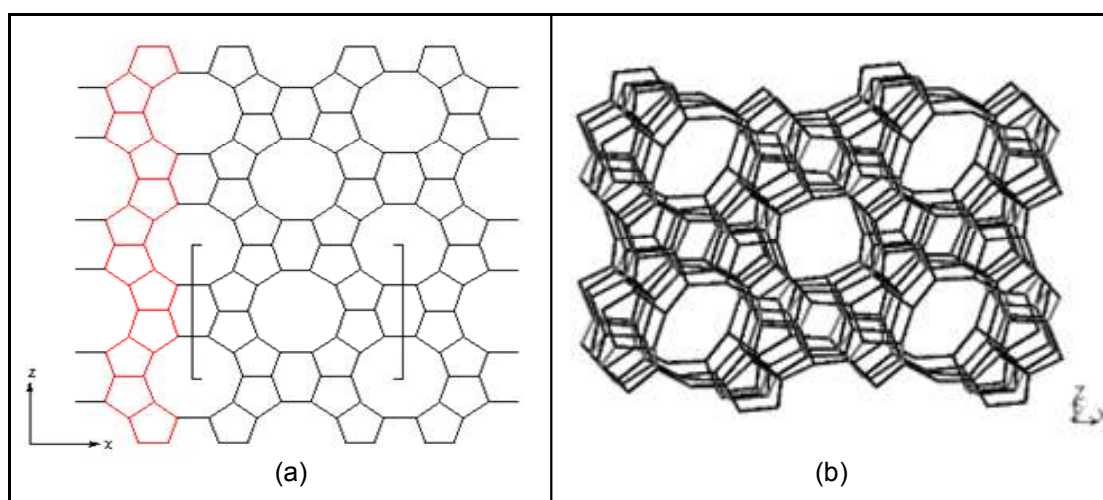


Figura 2. 12 – Organização de tetraedros TO_4 na formação da estrutura da zeólita ZSM-5. (a) Formação de lâminas (b) agrupamento de lâminas (SILVA, 2008-b).

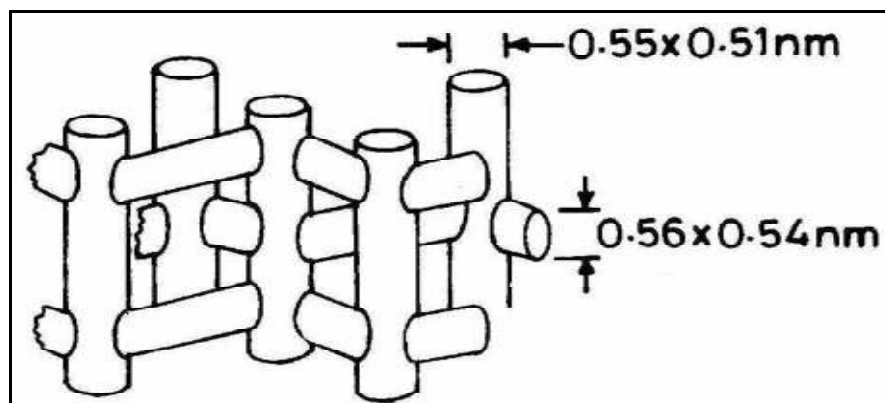


Figura 2.13 – Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5 (SILVA, 2008-b).

A zeólita HZSM-5 é normalmente sintetizada na forma NaZSM-5 e transformada na forma ácida por troca iônica com soluções ácidas ou, mais comumente, com solução amoniacal seguida de tratamento térmico.

Ela possui muitas aplicações industriais devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida. Ela é utilizada na síntese de combustíveis sintéticos (gasolina a partir de metanol), no refino de petróleo (craqueamento e desparafinação) e na petroquímica (isomerização de xilenos, despropocionamento de tolueno, síntese do etilbenzeno) (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

2.4.5 – Zeólita Y (FAU)

A zeólita Y pertence à família das Faujasitas e possui um sistema de canais tridimensional. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar entre 2,42 a 2,50 nm, quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al. Cada cela unitária é composta por 192 tetraedros, sendo o número de átomos de alumínio por cela unitária dado pela Equação 2.1 (GIANETTO, 1990).

$$N_{Al} = \frac{192}{1 + R} \quad (2.3)$$

Onde:

N_{Al} – número de átomos de alumínio por cela unitária.

R – razão (Si/Al) rede ≥ 1 .

A estrutura cristalina da zeólita Y é formada pela associação de octaedros truncados (cavidade sodalita ou β), conectados entre si por meio de prismas hexagonais, levando a formação de grandes cavidades denominadas supercavidades α . Como ilustrado na Figura 2.14, a cela unitária da zeólita Y é composta por oito cavidades β , gerando uma estrutura com porosidade de 50% em volume (GIANETTO, 1990).

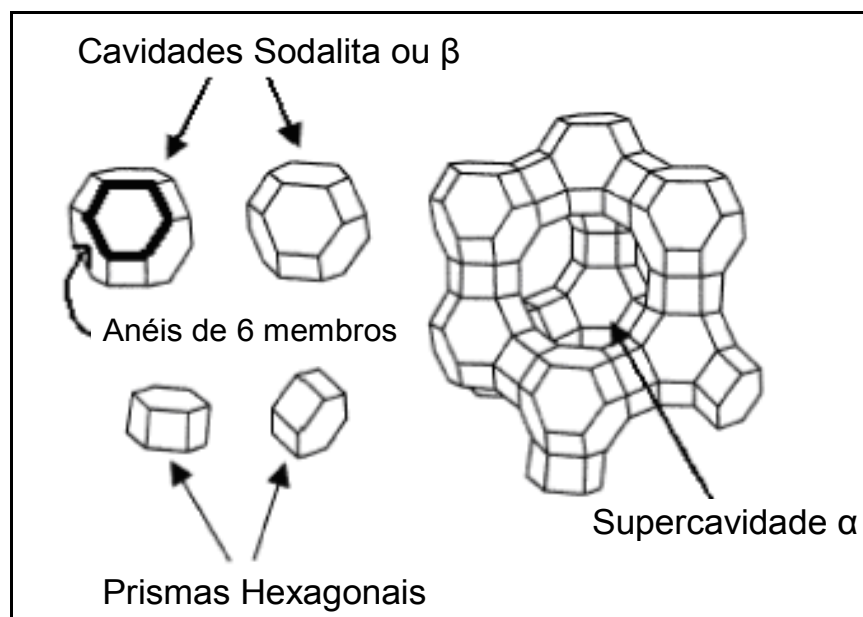


Figura 2.14 – Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita. À esquerda: unidades de construção. À direita: estrutura faujasita (MARTINS e CARDOSO, 2006).

As supercavidades α possuem 1,3 nm de diâmetro, e são ligadas a quatro outras supercavidades por janelas circulares de cerca de 0,74 nm de diâmetro (GUINET e RIBEIRO, 2004). Ao contrário das cavidades sodalita e dos prismas hexagonais de abertura estreita, essas supercavidades são acessíveis a numerosas moléculas orgânicas. A superfície externa dos cristalitos de zeólita Y é desprezível em relação à superfície dos poros (< 2%), resultando no fato de que a maioria das reações ocorram sobre os sítios ácidos localizados nas supercavidades. No entanto, os sítios ácidos externos podem, como os internos, desempenhar um papel importante na conversão das moléculas mais pesadas da carga, visto que estas não conseguem ter acesso ao interior do sistema poroso.

As zeólitas faujasitas são comumente sintetizadas na sua forma sódica e praticamente não possuem atividade catalítica. Os íons Na^+ são geralmente removidos pela troca iônica com íons amônio, cátions alcalinos e alcalinos terrosos,

cátions de metais de transição e íons de terras raras (SADEGHBEIGI, 2000). A zeólita Y, utilizada no processo FCC, obtida por síntese hidrotérmica (fórmula da cela unitária $\text{Na}_{58}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$), passa pelo processo de troca iônica para permutar os íons Na^+ por cátions de terras raras (RE^{3+}), prótons (via cátions NH_4^+) ou por ambos (GUINET e RIBEIRO, 2004).

Nas últimas décadas foram sintetizadas zeólitas com altos valores para a razão Si/Al, duas zeólitas que apresentam este perfil são a BEA e a ZSM-5, que apresentam alta estabilidade térmica e propriedades catalíticas de grande interesse para os processos industriais (BARRER, 1985). Entretanto, em zeólitas faujasitas os valores da razão Si/Al são, via de regra, menores, e a obtenção de estruturas com alto teor de silício, do ponto de vista prático, é difícil de ser alcançado diretamente da síntese. Para a obtenção de zeólitas com maior razão Si/Al são aplicados os processos de desaluminização pós-síntese, onde, através do processo de calcinação na presença de vapor de água, átomos de alumínio são extraídos da rede e substituídos por átomos de silício, aumentando a razão Si/Al e por consequência aumentando sua estabilidade térmica e hidrotérmica (GUINET e RIBEIRO, 2004). As zeólitas Y desaluminizadas são chamadas de ultraestabilizadas ou ultraestáveis (USY).

A geometria de interligação entre as cavidades α , a propriedade de troca iônica e o diâmetro de abertura de poros da zeólita Y, permitiram melhorar o catalisador para o craqueamento do petróleo, aumentando enormemente a eficiência do processo FCC.

2.5 – CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS

2.5.1 – Sítios Ácidos

Para explicar a reatividade e a seletividade dos catalisadores zeolíticos, é insuficiente representar as zeólitas como um próton, por simples analogia aos ácidos homogêneos de Brønsted, sem considerar as interações físicas e químicas dos hidrocarbonetos com a estrutura da zeólita. A cinética das conversões catalíticas é dominada pela forte adsorção física das moléculas sobre os catalisadores, sendo

única para as zeólitas. Os sítios ácidos das zeólitas são complexos e podem ser de dois tipos: Brønsted e Lewis (MARTENS e JACOBS, 2001).

Os sítios de Brønsted são conhecidos como doadores de prótons (H^+), e como citado, nas zeólitas esses sítios são gerados pela presença de átomos de alumínio na rede, que criam cargas negativas na estrutura compensadas pelos prótons (Figura 2.15).

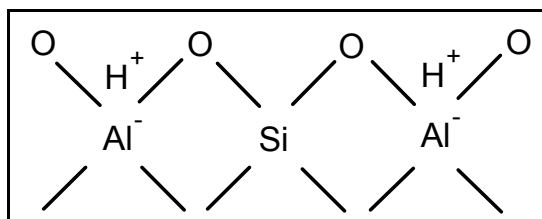


Figura 2.15 – Estrutura representativa de sítios ácidos de Brønsted.

Os sítios de Lewis, conhecidos como receptores de elétrons, estão associados à alumina fora da rede cristalina ou podem ser formados, também, por defeitos na estrutura, que geram elementos receptores de um par de elétrons. O grupo silanol, apresentado na Figura 2,16, é um exemplo disto.

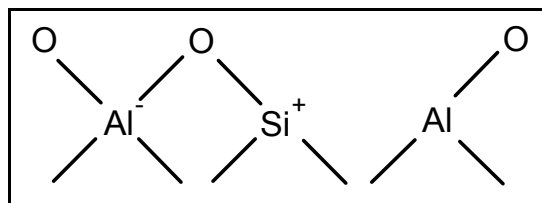


Figura 2.16 – Estrutura representativa de um sítio ácido de Lewis.

No caso do craqueamento de hidrocarbonetos, a doação de um par de elétrons se dá pela transferência de um hidreto (H^-) da molécula para o sítio de Lewis (MARTENS e JACOBS, 2001).

Em zeólitas protônicas, os sítios ácidos de Brønsted são mais comuns. As diferenças entre os sítios de Brønsted e de Lewis levam a mecanismos de reação distintos.

De maneira geral, a acidez total de uma zeólita é proporcional ao número de átomos de alumínio na estrutura zeolítica e, portanto, quanto maior o teor de Al, maior atividade o catalisador poderá apresentar. Entretanto, no caso de estruturas contendo alto teor de alumínio nem todos os sítios ácidos tem a mesma força, e ela muda com o número de átomos de alumínio vizinhos, NNN (do inglês:

Next Nearest Neighbour). Por exemplo, um sítio ácido isolado, ou seja, que não possui outros átomos de alumínio vizinhos possui força maior que um sítio ácido que está próximo a outros (CORMA, 2003).

No caso do FCC, as reações de craqueamento de hidrocarbonetos requerem sítios ácidos fortes. E, além dessas reações, ocorrem, também, reações bimoleculares de transferência de hidrogênio entre olefinas e parafinas. A proporção entre a taxa de craqueamento e transferência de hidrogênio tem uma importante consequência no rendimento final dos produtos, de modo que, quando altos rendimentos de olefinas devem ser obtidos, maior proporção de craqueamento/transferência de hidrogênio deve ocorrer e uma zeólita com baixo teor de Al na estrutura é preferido (CORMA, 2003).

2.5.2 – Carbocátions

Enquanto existe um consenso sobre a natureza dos sítios ácidos, há muito menos consenso sobre o mecanismo de reação, mesmo para moléculas simples de hidrocarbonetos. É geralmente aceito que o mecanismo de reação de conversão de hidrocarbonetos sobre zeólitas ácidas envolva a formação de carbocátions. Eles podem ser tanto íons carbênio como íons carbônio (MARTENS e JACOBS, 2001).

Os íons carbênio (Figura 2.17), são carbocátions que resultam da perda de um hidreto (formação de carbono tricoordenado), onde o R pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila. A transformação de hidrocarbonetos via íons carbênio envolve um estado de transição bimolecular, necessitando que os poros da zeólita sejam suficientemente largos para que ela ocorra (MARTENS e JACOBS, 2001).

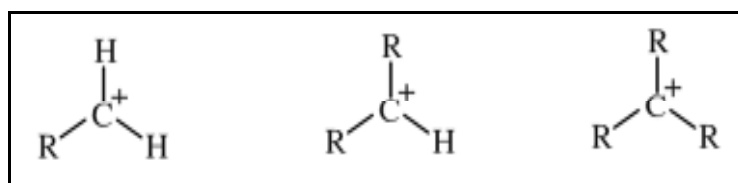


Figura 2.17 – Íons carbênio.

Os íons carbônio (Figura 2.18) resultam da interação com um próton (formação do carbono pentacoordenado). A protonação da molécula se dá através do

ataque do sítio de Brønsted. A transformação de um hidrocarboneto via íons carbônio ocorre através de uma reação unimolecular, ocorrendo predominantemente em zeólitas de poros médios, como é o caso da ZSM-5 (MARTENS e JACOBS, 2001).

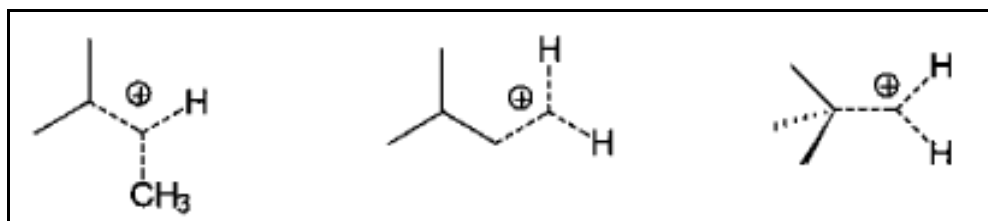


Figura 2.18 – Íons carbônio.

Os carbocátions podem ser primários, secundários ou terciários. A estabilidade deles segue a seguinte ordem: terciários são mais estáveis que secundários, que são mais estáveis que primários. Isso pode ser comprovado pelas entalpias de formação, apresentadas na Figura 2.19. Os carbocátions primários tendem a se isomerizar numa configuração mais estável, levando à formação de carbocátions secundários e terciários. Por este mesmo raciocínio, quanto maior o tamanho da cadeia mais estável é o íon e, portanto mais facilmente o carbocátion é formado (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

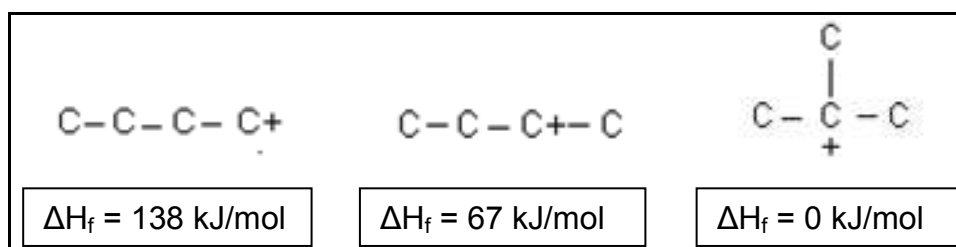


Figura 2.19 – Entalpias de formação dos carbocátions primário, secundário e terciário (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

2.5.3 – Etapas do Craqueamento

No processo de craqueamento catalítico as reações conhecidas como primárias são: o craqueamento (ruptura da cadeia) de n-parafinas, olefinas e naftênicos e a desalquilação de aromáticos. Estas reações requerem altas temperaturas, ou seja, são endotérmicas, e são as primeiras a ocorrerem no processo (CORMA e ORCHILLÉS, 2000).

O mecanismo encadeado de craqueamento envolve três etapas elementares: iniciação, propagação e terminação. A etapa de iniciação é representada pelo ataque de um sítio ativo sobre uma molécula reagente para produzir um complexo ativado que corresponde à formação do carbocátion. A etapa da propagação é representada pela transferência de um íon hidreto de uma molécula reagente para um íon carbênio adsorvido. Finalmente, a fase de terminação corresponde a dessorção do íon carbênio gerando uma olefina enquanto o sítio ativo é restaurado (CORMA e ORCHILLÉS, 2000).

2.5.3.1 – Iniciação

A formação dos carbocátions nas moléculas reagentes de hidrocarbonetos em zeólitas ácidas pode ocorrer através de diferentes mecanismos, dependendo da natureza do hidrocarboneto e das propriedades ácidas do catalisador.

De acordo com o Mecanismo 1 (Figura 2.20), um próton do catalisador é adicionado a uma olefina. A protonação dos alcenos por uma zeólita ácida (HZ) leva a formação de um íon carbênio:

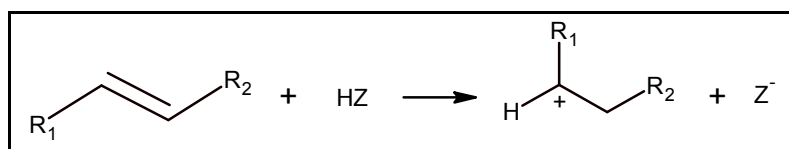


Figura 2.20 – Etapa de Iniciação: Mecanismo 1 (MARTENS e JACOBS, 2001).

O Mecanismo 2 (Figura 2.21) envolve a adição de um próton de uma zeólita a uma molécula saturada (parafina). A protonação dos alcanos leva a formação do íon carbônio. O íon carbônio pode ser transformado em um íon carbênio pela eliminação de uma molécula eletricamente neutra (um alcano ou um hidrogênio molecular), reação denominada craqueamento protolítico.

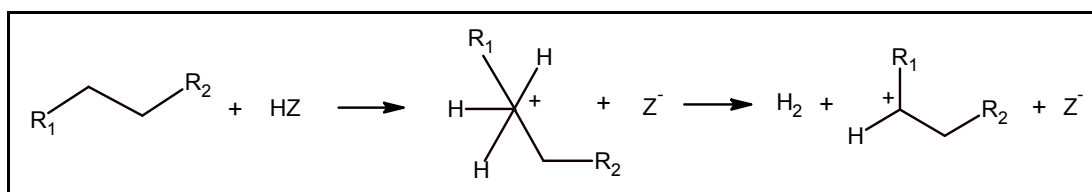


Figura 2.21 – Etapa de Iniciação: Mecanismo 2 (MARTENS e JACOBS, 2001).

Os mecanismos 1 e 2 ocorrem sobre zeólitas que possuem acidez de Brønsted. O mecanismo 1 é muito mais rápido que o 2 e são operados a altas temperaturas.

O Mecanismo 3 (Figura 2.22) consiste da eliminação de um hidreto da molécula de um alcano. Este mecanismo envolve sítios ácidos de Lewis que se liga ao hidreto liberado.

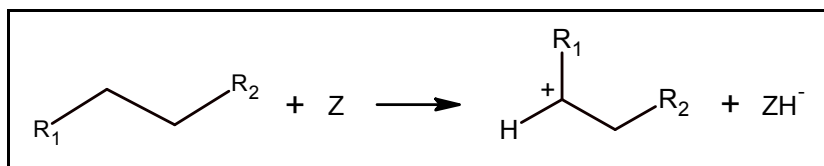


Figura 2.22 – Etapa de Iniciação: Mecanismo 3 (MARTENS e JACOBS, 2001).

2.5.3.2 – Propagação

A propagação da reação envolve a transferência de um hidreto de uma parafina para um íon carbênio adsorvido (Figura 2.23). Esta reação é desfavorecida em zeólitas com poros menores, já que é uma reação bimolecular.

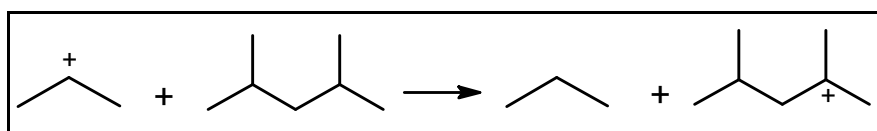


Figura 2.23 – Etapa de Propagação: Transferência de hidreto (MARTENS e JACOBS, 2001).

A seguir ocorre o *craqueamento* na ligação carbono-carbono na posição β em relação ao carbono que possui a carga positiva (Figura 2.24).

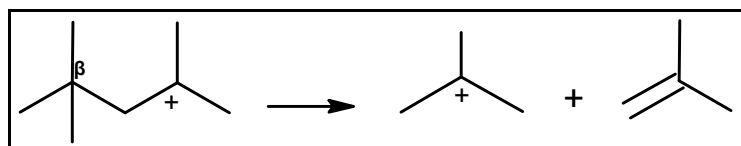
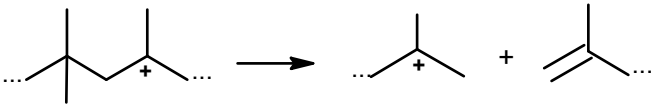
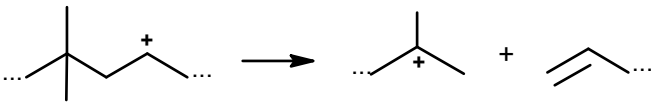
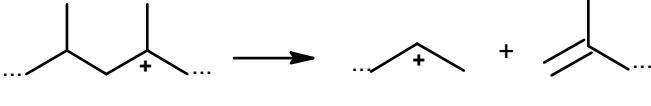
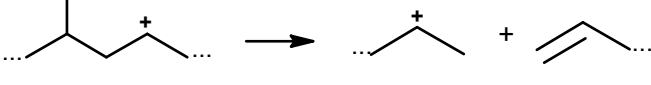


Figura 2.24 – Etapa de Propagação: Craqueamento (MARTENS e JACOBS, 2001).

Para íons carbênio de cadeias longas, contendo oito ou mais átomos de carbono, existem quatro modos de ocorrer a cisão β , os quais são apresentados na Tabela 2.5. A taxa de reação de cisão β decresce na seguinte ordem: A>>B, C>D.

Tabela 2.5 – Possíveis mecanismos de cisão β em íons carbênio secundários e terciários (MARTENS e JACOBS, 2001).

| Tipo | Íons envolvidos | Exemplo |
|------|-------------------------|--|
| A | terc \rightarrow terc |  |
| B | sec \rightarrow terc |  |
| C | terc \rightarrow sec |  |
| D | sec \rightarrow sec |  |

O íon carbênio formado de uma parafina de alto peso molecular continua a reagir reduzindo seu tamanho.

2.5.3.3 – Terminação

A reação termina quando o íon carbênio perde um próton para um sítio básico e se transforma numa olefina, etapa conhecida também como dessorção (Figura 2.25).

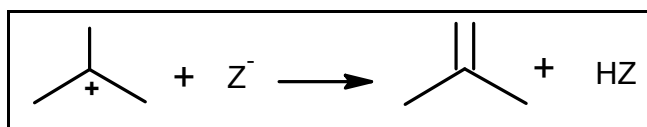


Figura 2.25 – Etapa de Terminação (MARTENS e JACOBS, 2001).

Outra forma de terminação ocorre quando um íon carbênio recebe um hidreto de uma molécula precursora de coque, e se transforma numa parafina, reação conhecida como transferência de hidrogênio.

Portanto a reação de craqueamento se propaga pela formação de íons carbênio, levando a formação de parafinas e olefinas de baixo peso molecular.

2.5.4 – Reações Secundárias no Craqueamento Catalítico

Além das reações primárias, outras reações ocorrem durante o craqueamento de hidrocarbonetos. Estas reações, secundárias, envolvem a transferência de hidrogênio inter ou intramoleculares e a formação de carbocátions intermediários. Estas reações são favorecidas pela queda de temperatura do catalisador, pois são exotérmicas e mais lentas que as reações primárias. Um resumo das possíveis reações primárias e secundárias que ocorrem no craqueamento são mostradas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Reações no Processo de Craqueamento Catalítico.

| Hidrocarbonetos | Reações primárias e secundárias | Produto formado | Reações secundárias | Produto formado |
|------------------------|--|---|---|------------------------|
| Parafinas | Craqueamento | Parafinas + Olefinas | | |
| Olefinas | Craqueamento | Olefinas leves | | |
| | Ciclização | Naftênicos | | |
| | Isomerização | Olefinas ramificadas | Transferência de Hidrogênio | Parafinas ramificadas |
| | Transferência de Hidrogênio | Parafinas | | |
| | Ciclização, condensação e desidrogenação. | Coque | | |
| Naftênicos | Craqueamento | Olefinas | | |
| | Desidrogenação | Ciclo-olefinas | Desidrogenação | Aromáticos |
| | Isomerização, transalquilação e desproporcionamento. | Naftênicos com diferentes tamanhos de anéis | | |
| Aromáticos | Craqueamento da cadeia lateral | Aromáticos não substituídos + olefinas | | |
| | Transalquilação | Alqui aromáticos diferentes | | |
| | Condensação e desidrogenação | Poliaromáticos | Alquilação, condensação e desidrogenação. | Coque |

2.6 – CRAQUEAMENTO DE CICLOALCANOS

A seguir serão discutidos alguns trabalhos que estudaram o craqueamento catalítico de moléculas naftênicas sobre vários tipos de estruturas zeolíticas.

2.6.1 – *Ciclopentano e Metilciclopentano*

ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1987), após estudarem as reações com *etilcicloexano* e *ciclooctano* sobre a zeólita HY a 400 °C perceberam a grande formação de estruturas com anéis de cinco e seis átomos de carbono gerados através da contração do anel reagente. Anéis com cinco átomos de carbono são mais instáveis (DU et al., 2005) que os de seis, por isso possuem maior facilidade de abertura do anel. (KUBIČKA, 2004). Portanto, compreender o craqueamento dos ciclopentanos seria uma forma de estudar o comportamento de cicloalcanos em geral.

Com esse pensamento, ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1988), estudaram as reações do *ciclopentano* catalisadas pela zeólita HY a 500 °C. Segundo esses autores, não foi observada uma reação dominante. A abertura do anel para produção de pentenos contabilizou 6,8% da seletividade inicial. Já a abertura do anel seguida pela transferência de hidrogênio gerando n-pentanos e pentanos ramificados somaram 36,2%. A seletividade a ciclopenteno foi de 21%. As demais reações observadas foram o craqueamento, coqueamento e aromatização.

Um esquema do mecanismo de reação proposto pelos autores para a reação do ciclopentano via protonação do anel é apresentado na Figura 2.26 (a). A reação inicia-se com a formação do íon carbônio pentacoordenado em um sítio de Brønsted. O anel se abria formando um íon pentil, que por sua vez poderia seguir diversas rotas: dessorção, isomerização, cisão beta, etc. Outra rota seria a formação do íon carbênio (ciclopentil) a partir da transferência de um hidreto para um íon carbênio adsorvido (Figura 2.26 (b)). O ciclopenteno se formaria, dessorvendo e regenerando o sítio.

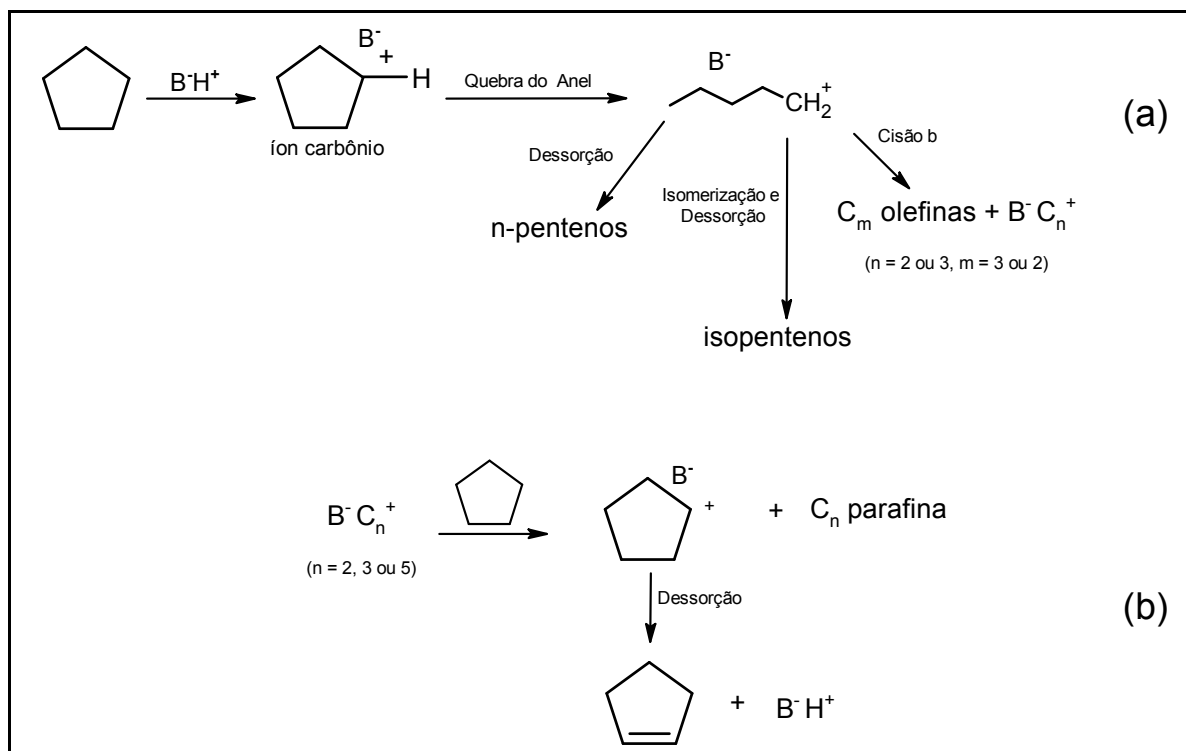


Figura 2.26 – Reações do ciclopentano ocorrendo via protonação inicial do anel catalisada pela zeólita HY (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1988).

Em trabalho posterior, ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1989), estudando a transformação do *metilciclopentano* nas mesmas condições do ciclopentano, observaram que as reações predominantes são similares para os dois reagentes (abertura do anel para a produção de olefinas, formação do correspondente cíclico insaturado com consequente produção de parafinas, e a formação de aromáticos e coque). Igualmente ao ciclopentano, a iniciação da reação com o metilciclopentano ocorre provavelmente através dos sítios de Brønsted via protonação do anel gerando um íon carbônio (Figura 2.27).

Além disso, foi observada a possível expansão do anel do metilciclopenteno formando o cicloexano como produto primário que, segundo ABBOT e WOJCIECHOWSKI (1989), ocorre provavelmente nos sítios de Lewis. Outra diferença destacada pelos autores é a formação de hidrogênio como produto primário da reação com metilciclopentano, enquanto que para o ciclopentano ele é encontrado somente como produto secundário. Essa diferença foi atribuída à presença de carbono terciário na molécula do metilciclopentano que favorece a quebra da ligação C-H (Figura 2.28).

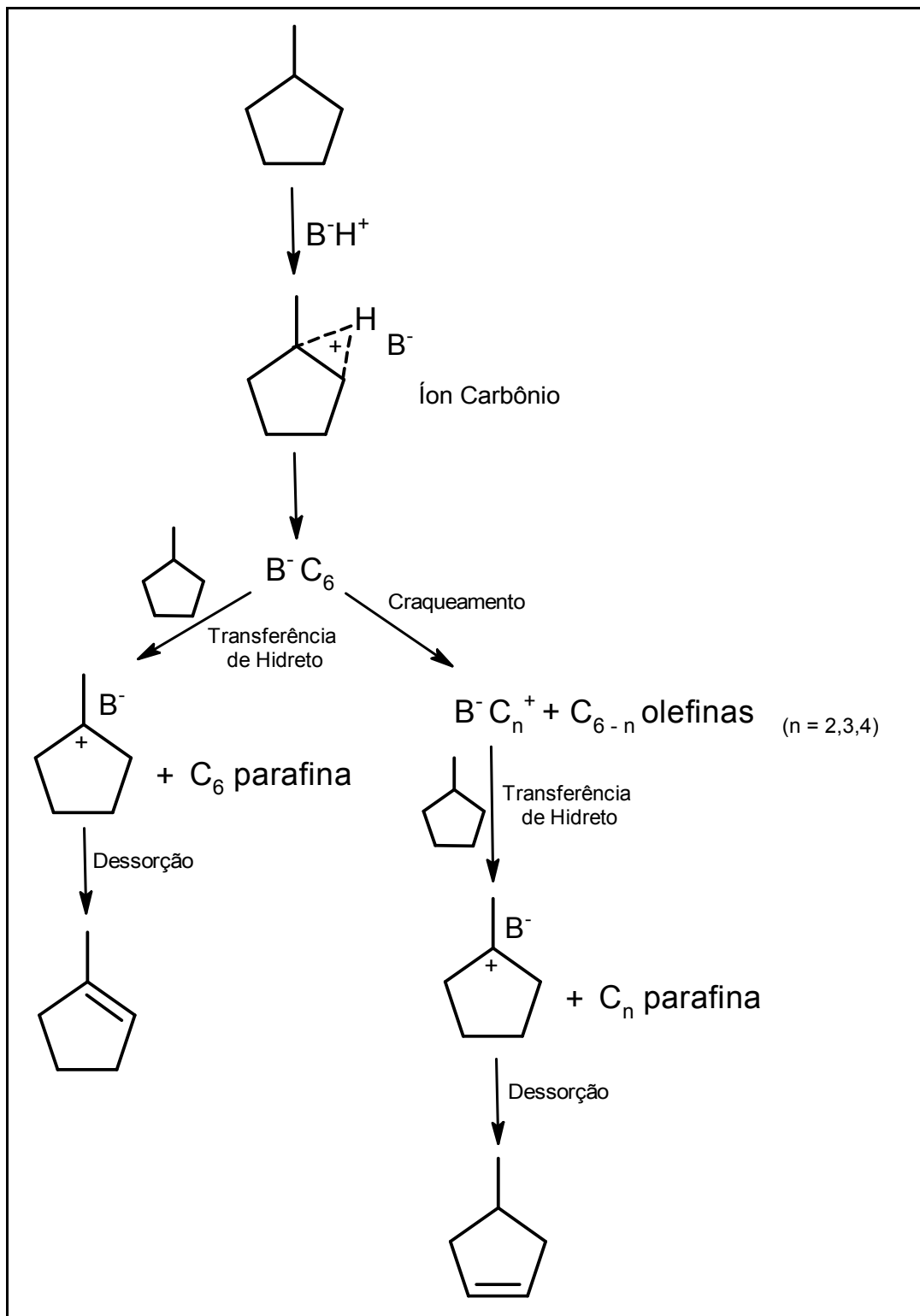


Figura 2.27 – Formação de parafinas acíclicas e metilciclopenteno a partir de reações do metilciclopentano sobre sítios de Brønsted via transferência de hidreto (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989).

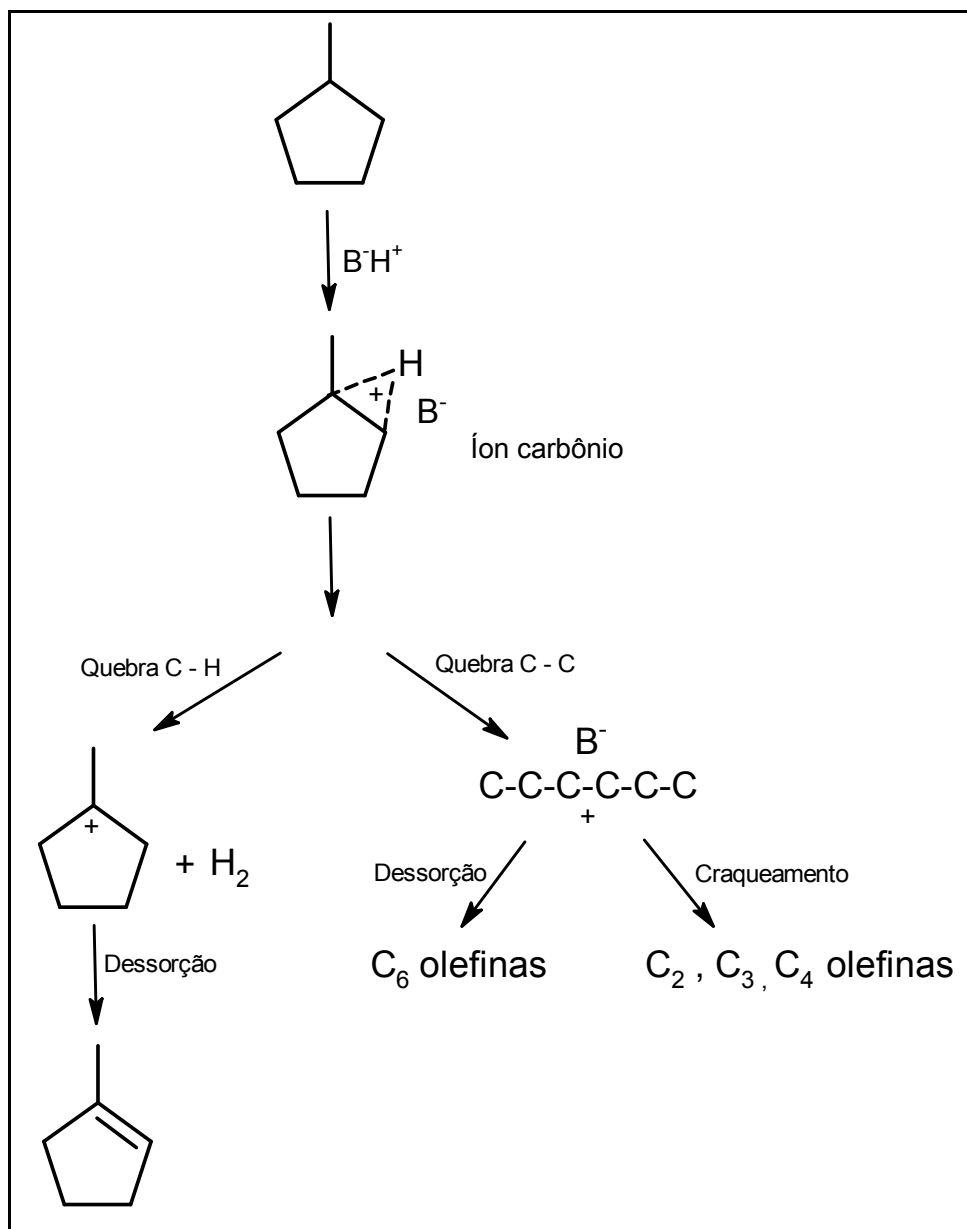


Figura 2.28 – Iniciação da reação do metilciclopentano sobre sítios de Brønsted, produzindo tanto moléculas de hidrogênio e metilciclopenteno como produtos olefínicos do craqueamento (ABBOT e WOJCIECHOWSKI, 1989).

DE LA PUENTE e SEDRAN (1996), também estudaram a conversão do *metilciclopentano* catalisado pela zeólita Y trocada com terras raras (REY). Os autores verificaram que o craqueamento e a isomerização são dependentes do número total de sítios ácidos (aumentam com o aumento da densidade dos sítios), enquanto que a transferência de hidrogênio é mais sensível ao tamanho da cela unitária da estrutura zeolítica (diminui com a diminuição do tamanho da cela unitária), sendo que o tamanho de cela unitária diminui quando se retira alumínio da rede.

2.6.2 – *Cicloexano e Cicloexeno*

Segundo ROSSINSKII et al. (1985), o *cicloexano* é considerado uma molécula interessante a ser estudada, pois ambas as ligações C-C e C-H possuem as mesmas reatividades, e também por ser um composto estável e presente em diversos compostos naftênicos. Os autores estudaram o craqueamento do cicloexano em zeólitas HY e LaHY. Os resultados evidenciaram a formação de dois tipos de hidrocarbonetos: acíclicos (parafinas e olefinas) e cíclicos (metilciclopentano e benzeno), que são produtos resultantes da abertura do anel seguida de craqueamento, isomerização e desidrogenação respectivamente. Através das energias de ativação os autores sugeriram que as reações de isomerização ($E_a = 47$ kJ/mol para HY e $E_a = 51$ kJ/mol para LaHY) e craqueamento ($E_a = 92$ kJ/mol para HY e $E_a = 95$ kJ/mol para LaHY) seguem mecanismos de reação diferentes.

Resultado semelhante foi observado por ABBOT (1990), que ao estudar a reação do *cicloexano* sobre a zeólita HY a 400 °C verificou que, nestas condições, a isomerização é a reação dominante, produzindo o metilciclopentano com seletividade inicial de aproximadamente 86%. Craqueamento, transferência de hidrogênio e formação de coque respondem pelo restante. Dentre os produtos acíclicos, as parafinas obtiveram maior rendimento, sendo notados apenas traços de olefinas.

Para justificar a formação do metilciclopentano, ABBOT (1990) cita que a isomerização do cicloexano a metilciclopentano através de sítios de Lewis levaria a formação de íons carbênio através da abstração de um hidreto pelo sítio ácido. O íon secundário, por sua vez, se rearranjará a um íon terciário, metilciclopentil, o qual se dessorveria levando a formação do metilciclopentano. No entanto, o autor confirma em seu trabalho que os sítios de Brønsted são os mais ativos durante a isomerização e o craqueamento sobre a zeólita HY, não sendo possível a aplicação deste mecanismo.

Assim sendo, o autor indica que o íon carbênio formado através dos sítios de Brønsted poderia sofrer a quebra da ligação C-C ou C-H, levando a formação do íon carbênio acíclico e do íon carbênio secundário, respectivamente, sendo o último responsável pela formação do metilciclopentano. No entanto, o autor, baseado na ausência da molécula de hidrogênio como produto, sugere então o

rearranjo da molécula reagente protonada (íon carbônio) através de um processo de craqueamento-realquiação, mostrado na Figura 2.29.

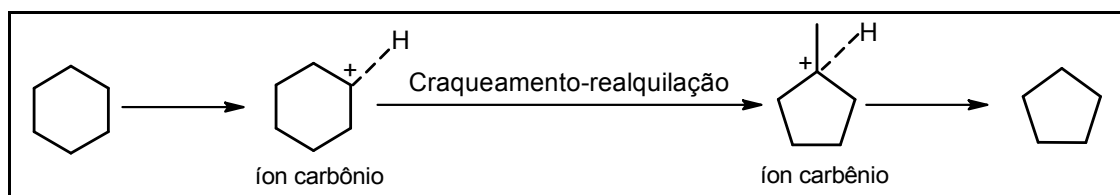


Figura 2.29 – Mecanismo de isomerização do cicloexano em HY a 400°C (ABBOT, 1990).

CHENG e RAJAGOPALAN (1989) observaram os efeitos de diferentes tamanhos de celas unitárias da zeólita Y na conversão do *cicloexeno* a 250 °C. Os autores verificaram que a seletividade a produtos oriundos da transferência de hidrogênio (reação bimolecular), como cicloexano e metilciclopentano, aumentam com o aumento da cela unitária e da densidade de sítios da zeólita, enquanto que a seletividade a produtos provenientes da isomerização (reação unimolecular), como metilciclopentenos, permanece praticamente constante em tamanhos de cela unitária entre 2,448 a 2,427 nm, e aumenta quando o tamanho de cela unitária diminui para 2,423 nm. Os autores compararam os resultados com o trabalho de RITTER et al. (1986), que verificaram uma relação semelhante para as reações de transferência de hidrogênio, que são dependentes da densidade dos sítios, e craqueamento (reação unimolecular), que são dependentes da força dos sítios.

Esse resultado também foi observado por DE LA PUENTE e SEDRAN (2000), que confirmaram a diminuição na taxa da reação de transferência de hidrogênio com a diminuição do tamanho da cela unitária, especialmente abaixo de 2,428 nm. Nesta faixa o número de átomos de alumínio é menor e, conseqüentemente, maior é a distância entre os sítios ácidos.

O *cicloexeno* atua tanto como doador quanto como receptor de hidretos, e por este motivo ele foi escolhido pelos autores DE LA PUENTE e SEDRAN (2000) como reagente-teste para avaliar as reações de transferência de hidrogênio frente à outras reações. Os ensaios foram realizados utilizando catalisadores comerciais contendo zeólita Y com teores variados de terras raras e com variação da temperatura de reação entre 200 a 400 °C. Os produtos mais importantes observados foram metilciclopentano, metilciclopentenos, cicloexano, produtos da oligomerização, e uma menor quantidade de metilcicloexano e produtos acíclicos. A temperatura desempenhou papel importante no rendimento de alguns

produtos, como por exemplo, na quantidade de compostos acíclicos com número de carbonos menores ou iguais a seis, que foi muito maior a 400 °C, pois as reações de craqueamento são favorecidas em temperaturas mais altas.

Um possível mecanismo de reação proposto por DE LA PUENTE e SEDRAN (2000) é mostrado na Figura 2.30. Segundo esse mecanismo, o cicloexeno é adsorvido num sítio de Brønsted, transformando-se num íon cicloexil, que pode receber um hidreto e transformar-se num cicloexano, restaurando o sítio. Ou também, o íon cicloexil pode rapidamente isomerizar-se num íon metilcicloentenil, que é mais estável e, portanto, considerado caminho preferencial. Este por sua vez, pode: (i) dessorver como metilciclopenteno, (ii) receber um hidreto e dessorver como metilciclopentano, ou (iii) sofrer abertura do anel e posterior craqueamento produzindo moléculas menores.

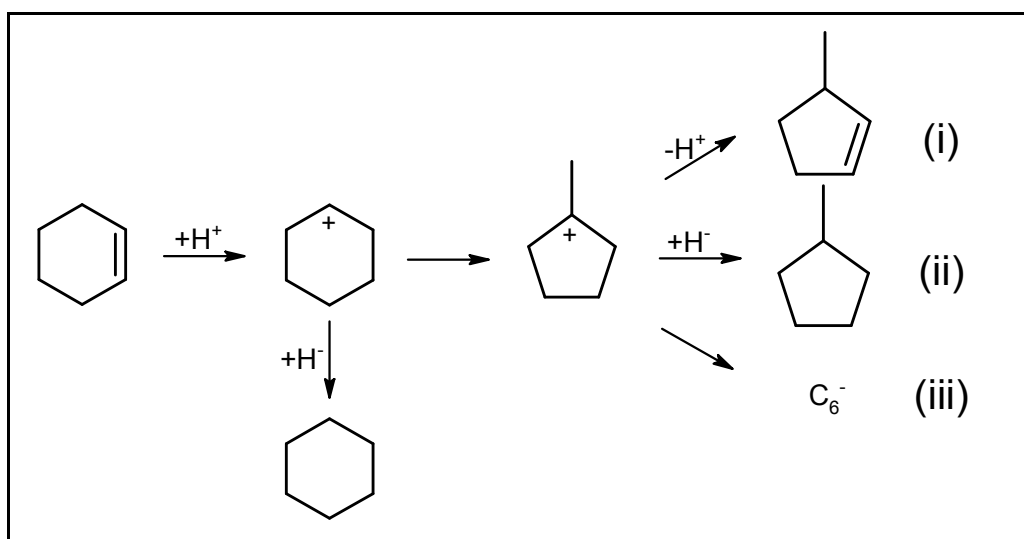


Figura 2.30 – Principal rota da conversão do cicloexeno DE LA PUENTE e SEDRAN (2000).

2.6.3 – Metilcicloexano e Metilcicloexeno

CORMA et al. (1991), investigaram o comportamento do *metilcicloexano* e *metilcicloexeno*, sobre a zeólita Y (USY e REY) a 500 °C. Os autores defendem a utilização do metilcicloexano como molécula-modelo na avaliação da catálise ácida, especialmente pela plausível análise quantitativa das reações como: abertura do anel, transferência de hidrogênio, transferência de hidreto e craqueamento protolítico que ocorrem sobre a superfície do catalisador. Já

o metilcicloexeno, naftênico insaturado, é intermediário na formação de aromáticos a partir de naftênicos saturados, por isso o interesse no estudo deste composto.

Os resultados observados demonstraram que a conversão do metilcicloexano gera principalmente produtos provenientes da abertura do anel (C₇s) e produtos do craqueamento (C₃s, C₄s). Em contraste, a maioria dos produtos formados a partir do metilcicloexeno são: metilcicloexano e aromáticos (tolueno e xilenos). O metilcicloexeno é muito mais reativo que o metilcicloexano, porém craqueia mais lentamente. Isso ocorre devido ao caminho de reação alternativo (transferência de hidrogênio), que compete diretamente com o craqueamento.

Observando que a maioria dos trabalhos de craqueamento utilizava somente a estrutura faujasita como catalisador, SCOFIELD et al. (1998), resolveram pesquisar o comportamento de outras estruturas zeolíticas na conversão do *metilcicloexano* a 500 °C, observando também a seletividade a olefinas leves (C₃₌ e C₄₌). Os resultados mostraram que a seletividade a produtos com número de carbono entre 1 e 6 aumenta à medida que o tamanho da abertura de poro diminui (Omega < Y ~ Beta << Mordenita ~ Ofretita << Ferrierita ~ ZSM-5). Entretanto, a seletividade a produtos com número de carbono maior que 7 é favorecida em zeólitas com abertura de poros maiores, como os da zeólita Omega, Beta e Y.

A maior seletividade a olefinas leves foi observada para a zeólita ZSM-5, enquanto que para as zeólitas Y e Omega ela é consideravelmente menor. Esse resultado mostra que a seletividade a olefinas leves aumenta quando os espaços intracristalinos das zeólitas são mais restritos. A explicação dos autores vem através das reações de transferência de hidrogênio, reações consecutivas do craqueamento primário (CORMA e ORCHILLER, 1989), que levam à saturação das olefinas produzidas durante o craqueamento. A transferência de hidrogênio, além de ser uma reação bimolecular, também envolve a formação de intermediários ramificados, que se tornam limitados quando na presença de zeólitas que apresentam sistemas de microporos com diâmetros restritos. Com esse resultado os autores comprovam a necessidade de se utilizar zeólitas de poros médios para obtenção de olefinas de baixo peso molecular.

CERQUEIRA et al. (2001), estudaram as transformações do *metilcicloexano* a 450 °C sobre as zeólitas HFAU, HBEA e HMFI, com diferentes razões Si/Al. E após classificarem os produtos dessorvidos em cinco categorias

(Isômeros (I), Craqueados (C), Aromáticos (A), H₂ e Metano), propuseram um mecanismo de reação que é descrito na sequência.

O hidrogênio e o metano são formados através da desidrogenação protolítica (reação (a) da Figura 2.31) e craqueamento protolítico (reação (b) da Figura 2.31), respectivamente, via íon carbônio. Este mecanismo é bastante aceito para zeólitas de poros estreitos, como os da ZSM-5, já para zeólitas de poros grandes, como é o caso da USY, ele contribui somente para a etapa de iniciação, formando o primeiro íon carbênio, que seguirá o mecanismo via transferência de hidreto. A primeira etapa do mecanismo dará então, origem a um íon carbênio terciário (reação a) ou a um íon carbênio secundário (reação (b)), porém, através das altas razões molares H₂/CH₄ encontradas, os autores concluíram que a reação (b) ocorre mais lentamente.

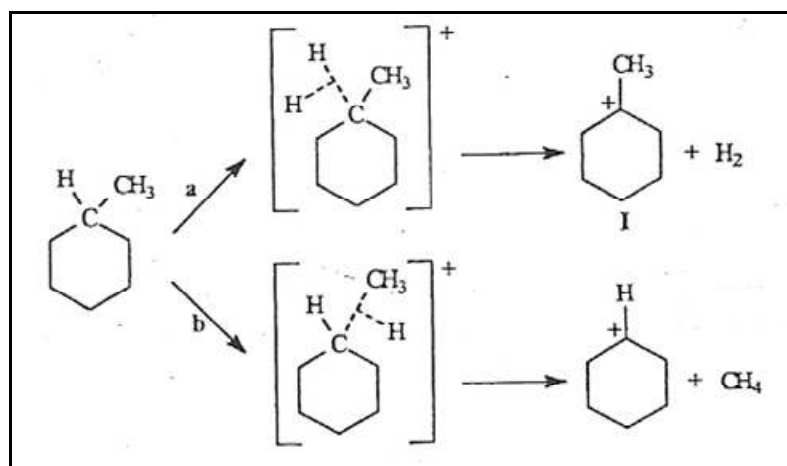


Figura 2.31 – Etapa de Iniciação da reação do metilcicloexano: formação do íon carbônio com posterior (a) desidrogenação e (b) craqueamento (CERQUEIRA et al., 2001).

Os íons metilcicloexanil formados podem isomerizar-se a íons dimetil ou etilciclopentanil (Figura 2.32). Os íons carbênio (metilcicloexanil e dimetilciclopentanil) por sua vez, podem sofrer cisão β levando a formação de íons carbênio olefínicos alifáticos com 7 átomos de carbono (Figura 2.33).

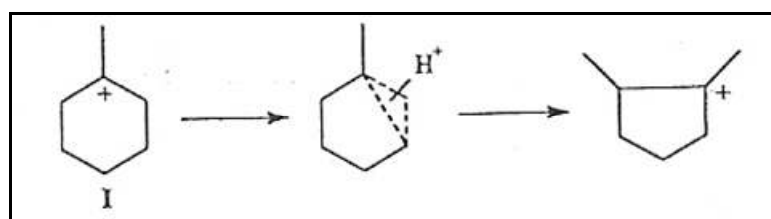


Figura 2.32 – Isomerização do íon metilcicloexanil (CERQUEIRA et al., 2001).

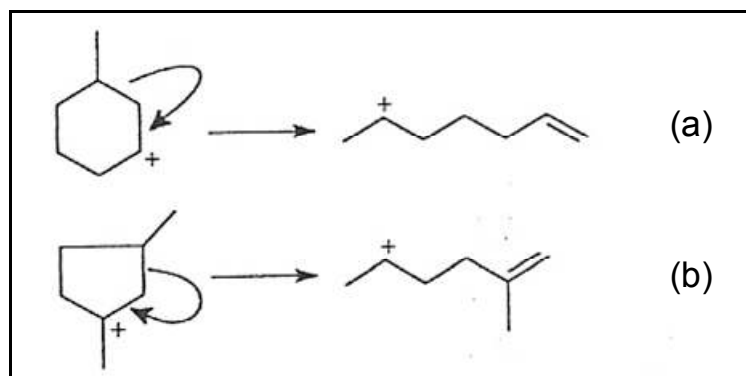


Figura 2.33 – Cisão β dos íons (a) metilcicloexanil e (b) dimetilciclopentanil (CERQUEIRA et al., 2001).

A etapa (b) da Figura 2.33, que envolve um íon carbênio terciário e um secundário, é muito mais rápida que a etapa (a), que envolve dois íons carbênio secundários. O íon carbênio olefínico, o qual é bastante reativo, passa rapidamente por reações intramoleculares, como isomerizações a formas mais estáveis, e reações intermoleculares (Figura 2.34), com formação de um novo íon carbênio, o qual dará início a um novo ciclo de reações (Figura 2.35).

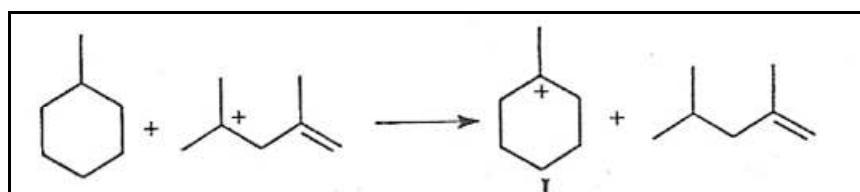


Figura 2.34 – Transferência de hidreto de uma molécula de metilcicloexano para o íon carbênio olefínico (CERQUEIRA et al., 2001).

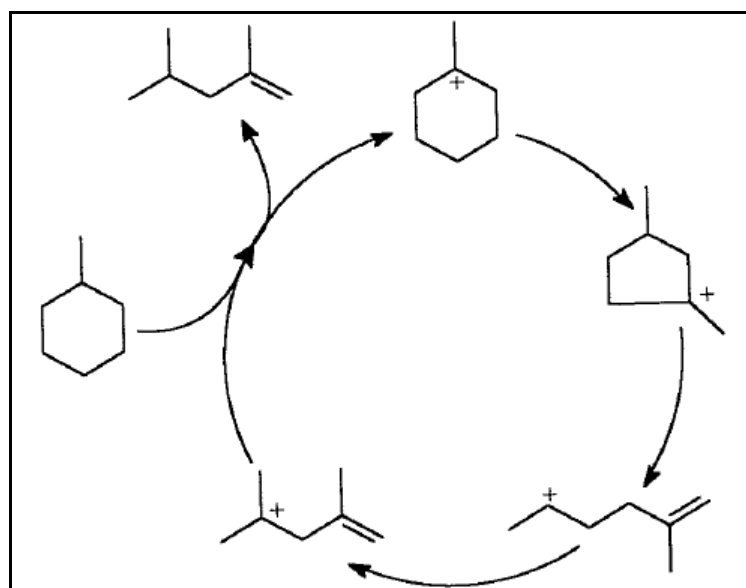


Figura 2.35 – Mecanismo em cadeia (CERQUEIRA et al., 2001).

As moléculas de hepteno geradas são craqueadas a produtos com 3 e 4 átomos de carbono (produtos predominantes), como mostrado na Figura 2.36.

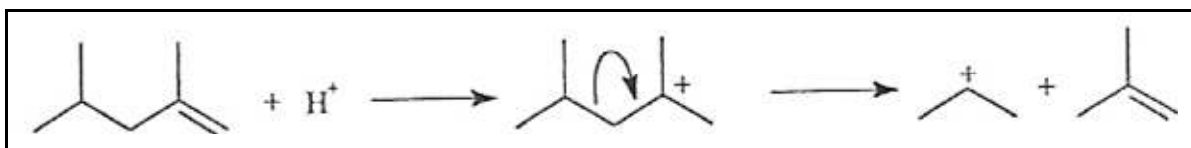


Figura 2.36 – Craqueamento da molécula de hepteno (CERQUEIRA et al., 2001).

O íon carbênio isopropil pode desorver como propeno ou reagir com vários outros produtos. Da mesma forma, o isobuteno pode ser protonado, resultando num íon carbênio terc-butil, que pode sofrer várias outras reações intramoleculares como transferência de hidreto (Figura 2.37) e alquilação-isomerização-craqueamento, processo mostrado na Figura 2.38.

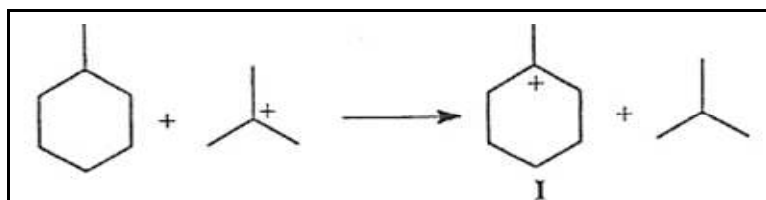


Figura 2.37 – Transferência de hidreto de uma molécula de metilcicloexano para o íon carbênio isopropil (CERQUEIRA et al., 2001).

As reações mostradas na Figura 2.38 permitem explicar a formação de produtos com 5 e 6 átomos de carbono encontrados em grande quantidade em zeólitas de poros grandes.

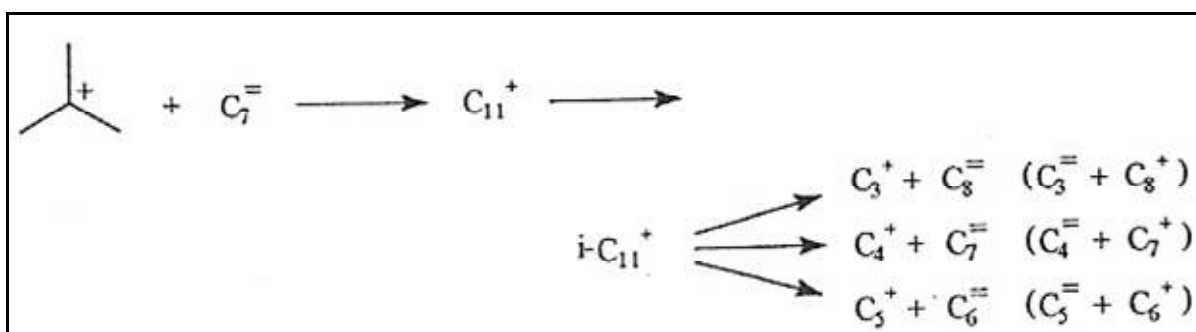


Figura 2.38 – Processo de alquilação-isomerização-craqueamento (CERQUEIRA et al., 2001).

E as reações de transferência de hidrogênio permitem explicar a formação dos alcanos e dos compostos aromáticos (Figura 2.39).

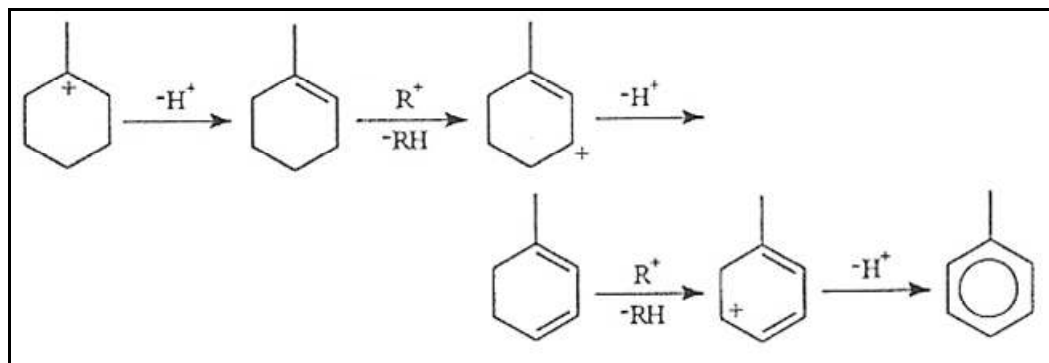


Figura 2.39 – Transferência de hidrogênio gerando aromáticos (CERQUEIRA et al., 2001).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontram-se descritos os procedimentos experimentais realizados para obtenção da zeólita MCM-22, a metodologia utilizada para a obtenção dessa zeólita e das zeólitas USY e ZSM-5 na forma ácida, as técnicas de caracterização para determinação das propriedades físicas e químicas das mesmas, e sua respectiva avaliação catalítica na transformação do cicloexano e metilcicloexano.

3.1 – SÍNTESE DA ZEÓLITA MCM-22

A zeólita MCM-22 foi sintetizada seguindo o procedimento descrito pelo grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas, situado no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp (MARQUES et al. 1999; MARQUES, 2000, MASCARENHAS, 2001). Foram realizadas duas sínteses nomeadas de MCM-22 (A) e MCM-22 (B), ambas com composição molar Si/Al nominal igual a 15.

A hexametilenoimina (HMI) foi utilizada como agente direcionador da estrutura e o gel de síntese foi preparado com composição molar igual a $30 \text{ H}_2\text{O} : 30\text{Na}^+ : 0,60\text{HMI} : \text{SiO}_2 : 0,033 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Para isso, adicionou-se $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) a uma solução aquosa 0,55 mol/L de NaOH (Merck), sob agitação mecânica (100 rpm), a qual foi mantida durante todo o procedimento. Esperou-se 20 minutos para sua completa dissolução, e em seguida, gotejou-se hexametilenoimina (Aldrich) por um período de 40 minutos. Posteriormente, adicionou-se sílica Aerosil 200 (Degussa) durante 20 minutos. O gel resultante foi envelhecido por mais 30 minutos sob agitação mecânica, à temperatura ambiente. Por fim, o gel foi transferido para uma autoclave e submetido a tratamento hidrotérmico sob condições estáticas a 150°C durante

10 dias. O material obtido foi filtrado, lavado até pH neutro e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

O sólido foi então calcinado de acordo com o seguinte procedimento: aquecimento até 500 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min e mantido nesta temperatura por 12 horas, sob fluxo de nitrogênio seco (120 mL/min). Em seguida, a amostra foi aquecida até 580 °C (taxa de aquecimento de 1 °C/min) e, com mudança de atmosfera para ar seco (120 mL/min), permaneceu neste patamar por 6 horas. A amostra foi então resfriada sob o mesmo fluxo de ar e acondicionada em pequenos frascos.

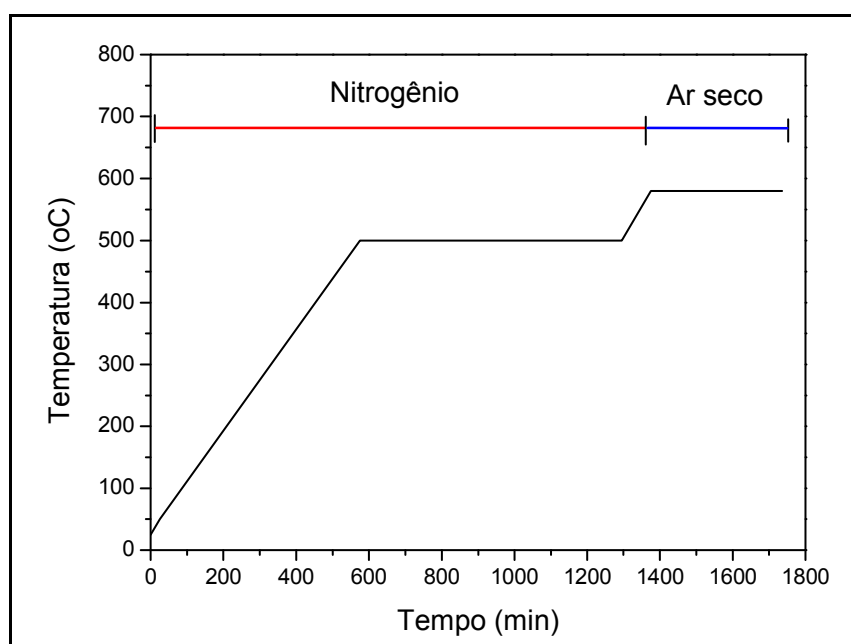


Figura 3.1 – Rampa de aquecimento utilizado no processo de calcinação da MCM-22 recém-sintetizada.

3.2 – ZEÓLITAS NaZSM-5 E NaUSY

Neste trabalho foram utilizadas amostras comerciais de uma zeólita NaUSY (cedida pelo CENPES-Petrobras) com razão Si/Al nominal igual a 3,5, e de zeólita NaZSM-5 (adquiridas da ALSI-PENTA Zeolithe GmbH) de códigos SN-27 e SN-55 (códigos do fabricante, os quais foram mantidos durante todo o trabalho) com razão Si/Al nominal iguais a 12,5 e 22, respectivamente.

3.3 – OBTENÇÃO DA FORMA ÁCIDA DAS ZEÓLITAS

A forma ácida das zeólitas utilizadas nas reações foi obtida por troca iônica dos íons sódio por íons amônio a partir de uma solução de cloreto de amônio 0,1 mol/L, utilizando-se aproximadamente 50 mL de solução por grama de amostra. Foram realizadas três trocas iônicas consecutivas, de 8 horas cada, à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Ao final de cada etapa, o material era filtrado, lavado com 2 L de água destilada e seco em estufa a 100 °C por 15 horas. Em seguida, o sólido era calcinado sob fluxo de ar (120 mL/min) a 500 °C por 8 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As zeólitas foram caracterizadas por análises termogravimétricas (ATG/DTG), difração de raios X, análise química, fisissorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura.

3.4.1 – Análises Termogravimétricas (ATG/DTG)

As análises térmicas permitem avaliar propriedades de uma substância em função do tempo ou da temperatura. Neste último caso, é feito o aquecimento a uma taxa fixa de variação de temperatura para se determinar a taxa de decomposição de substâncias em função dessa variável.

A análise termogravimétrica (ATG), realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar), foi efetuada para uma das amostras de MCM-22 recém sintetizada. O equipamento utilizado foi o TA Instruments, modelo SDT 2960, utilizando um fluxo de 100 mL/min de ar (atmosfera oxidante), 15 mg de amostra e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A alfa-alumina foi usada como referência durante a perda de massa. A derivada da perda de massa (DTG) foi calculada no software do próprio equipamento após a aquisição dos dados de termogravimetria.

3.4.2 – Difração de Raios X (DRX)

Independentemente da aplicação do material zeolítico, é essencial verificar se a amostra utilizada contém apenas o material desejado e com elevado grau de pureza (ausência de impurezas ou outras estruturas zeolíticas). Essa verificação é feita por difração de raios X, tendo cada estrutura zeolítica um difratograma bem definido (GUINET e RIBEIRO, 2004). Estes difratogramas estão catalogados na literatura e servem de material de comparação para se identificar e confirmar uma determinada estrutura cristalina num material de estudo (TREACY e HIGGINS, 2001).

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar), através do método do pó, num difratômetro Rigaku Multiflex, operado com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com variação do ângulo na faixa de 5 a $50^\circ(2\theta)$.

3.4.3 – Análise Química – Composição Global

A composição global de um catalisador zeolítico é geralmente uma das primeiras características a se determinar. Essa informação é particularmente útil para seguir as sínteses e modificações das zeólitas.

Para a realização desta análise, as amostras foram preparadas da seguinte maneira: uma massa de aproximadamente 100 mg de amostra foi colocada em cadinho de porcelana e calcinada em mufla a 700°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) durante 2 horas, sendo posteriormente resfriada em dessecador. A abertura das amostras calcinadas foi realizada em recipientes de teflon, com a adição primeiramente, de 1 mL de água desionizada, para se evitar o contato direto da amostra com os ácidos. Em seguida, adicionou-se 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico. Após a abertura, as amostras foram submetidas a aquecimento em banho de areia a 150°C , ocasionando rapidamente à eliminação do silício na forma de tetrafluoreto de silício (SiF_4) e também o excesso de ácido fluorídrico. A função da adição de ácido sulfúrico é

evitar perdas de alumínio na forma de fluoreto de alumínio (AlF_3). Após um período de aproximadamente 24 horas, o precipitado branco, constituído de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), foi dissolvido em água desionizada e diluído para concentrações próximas à faixa de trabalho do equipamento utilizado para fazer a leitura da amostra (Tabela 3.1).

A leitura foi realizada num espectrofotômetro de absorção atômica com chama, da marca Varian, modelo AA-240FS, instalado no Departamento de Química da UFSCar (DQ/UFSCar), e permitiu determinar a concentração dos metais (Al e Na) presentes nas amostras e, através de cálculos apropriados, estimar a composição química global das zeólitas.

Tabela 3.1 – Faixa de concentração para análise química por EAAC.

| Elemento Químico | Faixa de detecção ppm |
|------------------|-----------------------|
| Sódio (Na) | 0,5 – 50,0 |
| Alumínio (Al) | 0,5 – 60,0 |

3.4.4 – Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção gasosa é a técnica mais utilizada para o estudo das características de poros de materiais sólidos. Basicamente, a técnica determina a quantidade de gás adsorvido no material sólido, que gera informações valiosas a respeito da estrutura e propriedades dos poros. A isoterma obtida das medidas de adsorção representa a impressão digital da estrutura dos poros e fornece informações sobre área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poros (GROEN, 2007).

Dentro desse contexto, para se determinar o volume de microporos e as áreas externa e de microporos dos catalisadores, medidas de fisissorção de N_2 foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) em um equipamento ASAP 2020 Micromeritics, instalado Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar). A amostra era acondicionada em um porta-amostra e tratada à temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas sob vácuo, eliminando-se a água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra era transferida para a unidade

de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) variadas, na faixa onde fenômeno de adsorção ocorre (CIOLA, 1981).

Maiores informações a respeito da classificação das isotermas e dos cálculos utilizados na determinação das propriedades texturais das zeólitas encontram-se no Anexo A.

3.4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é empregada com a finalidade de se observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das amostras.

Na preparação da amostra para esta análise, aproximadamente 10 mg de zeólita foram dispersos em etanol e, em seguida, submetidos a tratamento por ultrassom durante 10 minutos, o qual provoca a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta-gotas, a amostra foi depositada sobre um porta-amostra de alumínio, previamente polido e limpo. Após a evaporação do etanol, o porta-amostra foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra.

A análise foi realizada em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA/UFSCar). O equipamento foi operado sob as seguintes condições: tensão de 20 kV, spot 3 e detector de elétrons secundários (SE).

3.5 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reação de craqueamento foi realizada numa linha especialmente montada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar), com análise de produtos em linha por cromatografia gasosa. Esta unidade (Figura 3.2), é composta por fontes alimentadoras de gases, um reator de laboratório com sistema de aquecimento e um cromatógrafo a gás *Shimadzu* modelo CG-17A,

operado por computador através de um software, o qual permite o cálculo da concentração dos produtos no gás efluente do reator. O detector disponível no cromatógrafo é do tipo ionização de chama (FID).

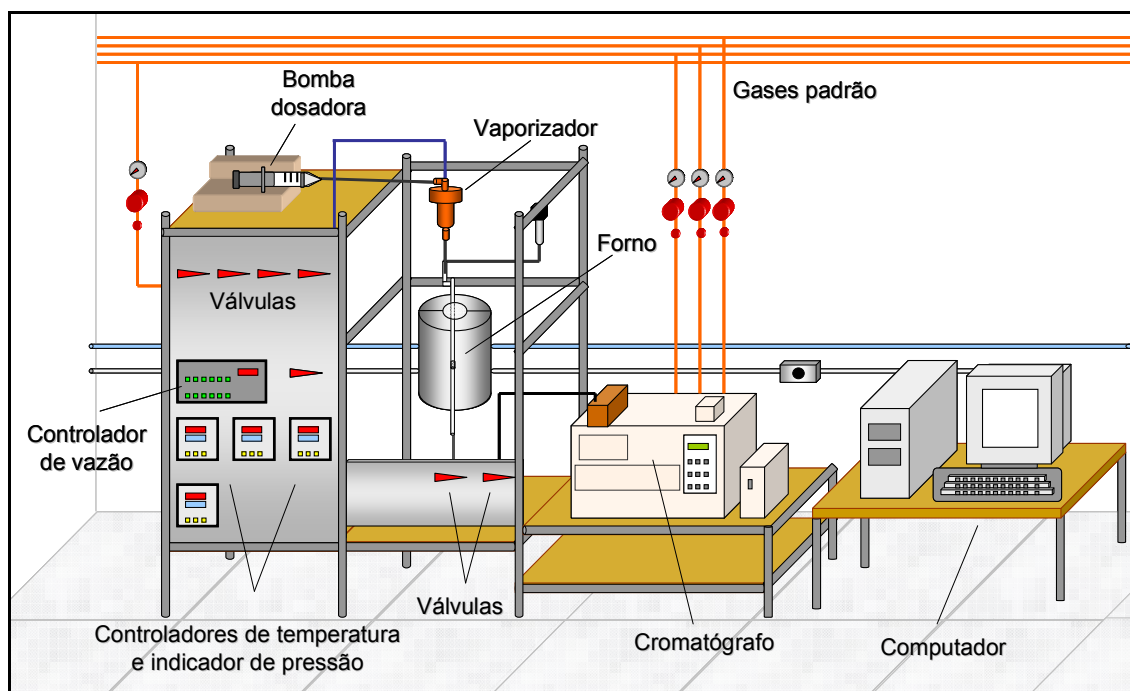


Figura 3.2 – Desenho esquemático do sistema de avaliação de catalisadores instalada no Laboratório Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

Para tal reação, utilizou-se um microrreator de vidro borossilicato possuindo uma placa de vidro sinterizado soldado às paredes com a finalidade de suportar o catalisador. Os primeiros ensaios foram realizados com 200 mg de catalisador misturados com 200 mg de quartzo (70/80 mesh).

O reagente era alimentado em um vaporizador, através de uma bomba dosadora (KdScientific – 781100 – H₂ 50/60), e arrastado através de um fluxo controlado de nitrogênio. Os reagentes utilizados foram cicloexano (99%, A.C.S. reagent, Sigma-Aldrich) e metilcicloexano (99% ReagentPlus™, Sigma-Aldrich). A vazão utilizada foi de 40 mL/min para o nitrogênio e 4,4 mL/h para o reagente, o que resultou num tempo espacial ($\tau = 1/WHSV$) de 0,54 h para o cicloexano e 0,46 h para o metilcicloexano.

A mistura (reagente/nitrogênio) passava através do leito catalítico, que era mantido aquecido por um forno elétrico a 400 °C. Na saída do reator uma válvula de seis vias permitia a alimentação de uma alíquota do efluente ao

sistema de cromatografia gasosa, o qual estava acoplado em linha com o reator. A saída do reator e a referida válvula permaneceram aquecidas por um conjunto de resistências, de modo que não houvesse condensação dos vapores efluentes.

A porção da mistura efluente foi separada por uma coluna capilar, Alumina/KCl de 0,53 mm de diâmetro e 50 m de comprimento, e analisada através de um detector de ionização de chama (FID).

As condições utilizadas no cromatógrafo foram:

- Temperatura do injetor: 150 °C;
- Temperatura do detector: 180 °C

E para a coluna, estabilizada inicialmente a 90 °C, fez-se uma programação térmica diferente para cada reagente, como mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Programação da temperatura da coluna cromatográfica.

| Reagente | Taxa de aquecimento (°C/min) | Temperatura (°C) | Tempo de permanência (min) |
|-----------------|------------------------------|------------------|----------------------------|
| Cicloexano | - | 90 | 4,5 |
| | 6,0 | 150 | 2,0 |
| Metilcicloexano | - | 90 | 4,5 |
| | 6,0 | 170 | 5,0 |

Alguns dos cromatogramas obtidos encontram-se no Apêndice A.

3.5.1. – Determinação da Atividade Catalítica

A atividade catalítica foi expressa em termos da conversão total, rendimento e seletividade a produtos da transformação de cada reagente utilizado.

3.5.1.1 – Cálculo da Conversão dos Reagentes a Produtos.

Para que se pudesse calcular a conversão dos catalisadores em determinado tempo da reação, inicialmente, era calculada a composição molar das substâncias presentes no efluente gasoso do reator, utilizando o método de Resposta Molar Relativa (RMR), segundo a Equação 3.1 (CIOLA, 1973):

$$f_i = \frac{\left(\frac{A_i}{RMR_i} \right)}{\sum \left(\frac{A_i}{RMR_i} \right)} \quad (3.1)$$

Onde:

f_i – fração molar do componente i.

A_i – área do pico referente ao componente i.

RMR_i – Resposta Molar Relativa do componente i.

Mais detalhes sobre o método empregado para utilização da Equação 3.1 encontram-se no Anexo B.

Com os dados das frações molares e através de um balanço de carbono, calculou-se a conversão do reagente a produtos do craqueamento através da Equação 3.2.

$$X\% = \frac{\text{mols de } C_P}{\text{mols de } C_P + \text{mols de } C_R} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

$X\%$ – Conversão.

C_P – mols totais de carbono nos produtos.

C_R – mols de carbono no reagente não convertido.

É importante destacar que o cálculo da conversão pela equação 3.2 representa uma aproximação, visto que não se considera a formação de

coque. O carbono depositado sobre as zeólitas na forma de coque foi posteriormente quantificado conforme apresentado no item 3.6.

3.5.1.2 – Cálculo do Rendimento e Seletividade a Produtos.

O rendimento molar a produtos com “i” átomos de carbono foi obtido pela Equação 3.3.

$$Re_{C_i} \% = \frac{\text{mols de } C_i}{\text{mols de } C_P + \text{mols de } C_R} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$Re_{C_i} \%$ – Rendimento ao produto com “i” átomos de carbono (% molar).

C_i – mols de carbono no produto com “i” átomos de carbono.

C_P – mols totais de carbono nos produtos ($\sum C_i$).

C_R – mols de carbono no reagente não convertido.

A seletividade a produtos com “i” átomos de carbono foi obtido pela Equação 3.4.

$$Se_{C_i} \% = \frac{\text{mols de } C_i}{\text{mols de } C_P} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

$Se_{C_i} \%$ – Seletividade ao produto com “i” átomos de carbono (% molar).

C_i – mols de carbono no produto obtido com “i” átomos de carbono.

C_P – mols totais de carbono nos produtos ($\sum C_i$).

3.6 – DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO NO COQUE

O carbono depositado sobre as zeólitas na forma de coque foi analisado através de um equipamento de análise elementar (CHNS-O, EA 1108, Fisons Instruments), instalado no Departamento de Química da UFSCar (DQ/UFSCar), onde 1 mg de amostra era queimada num forno a 1800 °C (combustão flash), os gases liberados passavam através de um sistema de oxido-redução e, finalmente analisados por cromatografia gasosa. Os resultados são apresentados em termos de porcentagem de carbono por grama de amostra.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes à preparação e caracterização das zeólitas MCM-22, USY e ZSM-5 nas formas sódicas e protônicas e, também, suas respectivas avaliações catalíticas na transformação dos hidrocarbonetos naftênicos cicloexano e metilcicloexano estão apresentados, analisados e discutidos neste capítulo.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

4.1.1 – Análises Termogravimétricas (ATG/ DTA)

Na Figura 4.1 são apresentados os resultados das análises termogravimétricas (ATG/DTA), sob atmosfera oxidante, de uma das amostras de MCM-22 tal como sintetizada.

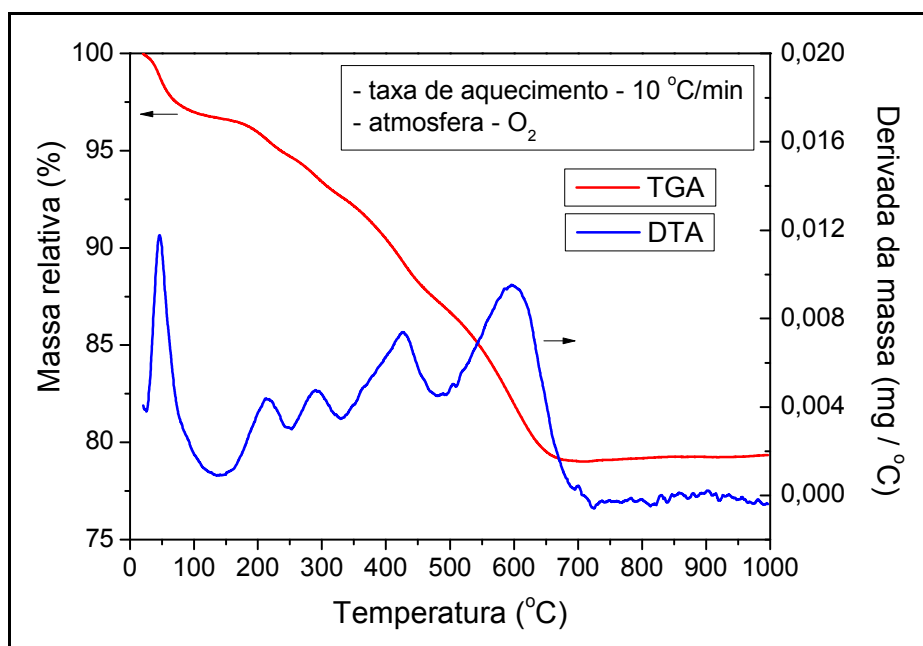


Figura 4.1 – Análise termogravimétrica (ATG), realizada com taxa de aquecimento de 10°C/min, e derivada da massa (DTA) da zeólita MCM-22 (A) como sintetizada.

As derivadas da perda de massa em função da temperatura mostram que a perda de massa ocorre em 5 regiões. A primeira delas corresponde à perda de água adsorvida, e ocorre abaixo de 140 °C. Depois disso, o direcionador (HMI) é eliminado em 4 etapas: nas regiões entre 140 e 250 °C (com máximo em 212 °C), e entre 250 e 330°C (com máximo em 286 °C), correspondente à decomposição do HMI adsorvido nas semicavidades superficiais de 12 membros, encontradas na MCM-22 antes da calcinação, e na região interlamelar; A região entre 330 e 485 °C (com máximo em 424 °C) corresponde ao HMI nos canais sinusoidais bidimensionais delimitados por anéis de 10 membros; Por fim, a região acima de 485°C é relativa à dessorção dos resíduos da fragmentação do direcionador orgânico em altas temperaturas.

Essa interpretação foi proposta com base na semelhança dos resultados encontrados por outros autores para a MCM-22 com razão molar Si/Al = 15 (CORMA et al., 1995; LAWTON et al., 1996; MARQUES et al., 1999; MASCARENHAS, 2004). Segundo esses autores, a perda de massa ocorre em 4 etapas, e não em 5 como observado neste trabalho, porém, a faixa de temperatura apresentada por eles é correspondente a faixa encontrada no presente trabalho.

Entretanto, RAVISHANKAR et al. (1995), observou, sob atmosfera oxidante e taxa de aquecimento de 10 °C/min, que a perda do direcionador da estrutura da MCM-22 ocorre em apenas duas etapas, e atribuiu às diferentes regiões de perda de massa de HMI às diferentes localizações: dentro das supercavidades de 12 membros (interação fraca) e dentro dos canais sinusoidais de 10 membros (interação forte).

A hexametilenoimina pode estar na forma protonada ou neutra, e segundo MASCARENHAS (2004), nos canais intralamelares ela se encontra predominantemente na forma protonada (H^+HMI) devido às restrições estéricas dos canais sinusoidais bidimensionais.

Com base nestes resultados e considerando o procedimento de MARQUES et al. (1999), as amostras de MCM-22 como sintetizadas foram calcinadas a 580 °C, conforme descrito no item 3.1

4.1.2 – Difração de Raios X

A formação da estrutura MWW foi comprovada pela difração de raios X apresentada na Figura 4.2 (TREACY e HIGGINS, 2001), que contém os difratogramas do precursor MCM-22 (P) e do material final após a calcinação (MCM-22).

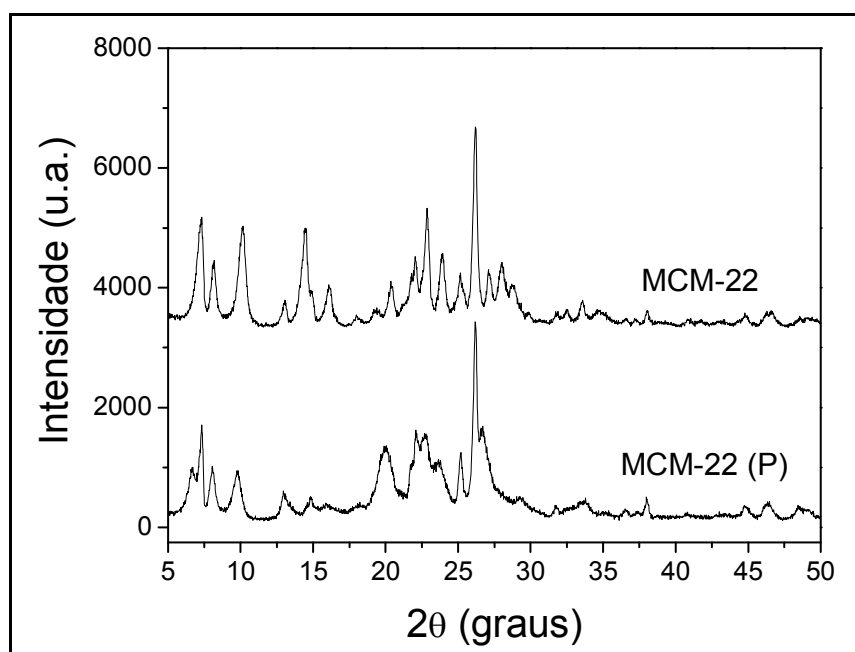


Figura 4.2 – Difratogramas de raios X da zeólita MCM-22 (A) recém-sintetizada (MCM-22 (P)) e após a calcinação (MCM-22).

Observa-se que após o processo de calcinação, os picos de difração em 14,3 e 15,8 °2θ se intensificam e que as difrações entre 21,4 e 23,7 °2θ e entre 26,9 e 28,9 °2θ se apresentam melhor resolvidas, devido à formação das supercavidades (PIRES, 2006). O perfil de difração de raios X do material calcinado é condizente com o padrão de raios X apresentado na literatura (TREACY e HIGGINS, 2001).

Após a troca iônica com NH_4Cl e posterior calcinação, uma análise de raios X também foi realizada para verificar a estabilidade da estrutura MWW. O difratograma é apresentado na Figura 4.3, onde se pode notar que nenhuma alteração estrutural ocorreu, inclusive preservando a cristalinidade quando se compara visualmente os difratogramas.

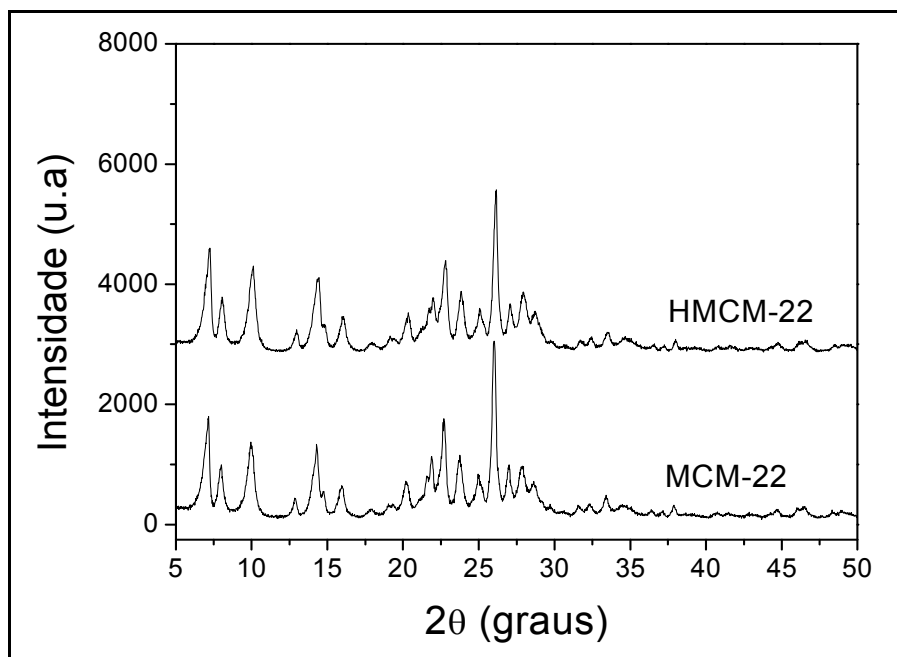


Figura 4.3 – Difratogramas de raios X das zeólita MCM-22 e HMCM-22.

Os difratogramas de raios X das zeólitas USY e ZSM-5 (SN-27 e SN-55), antes e após a troca iônica com NH_4Cl e posterior calcinação, se apresentam nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6, respectivamente. A identificação das fases também foi realizada com base na comparação dos difratogramas das zeólitas em estudo com dados da literatura (TREACY e HIGGINS, 2001), tendo os difratogramas obtidos os correspondentes perfis característicos das estruturas FAU e MFI, não se identificando a presença de outra fase cristalina.

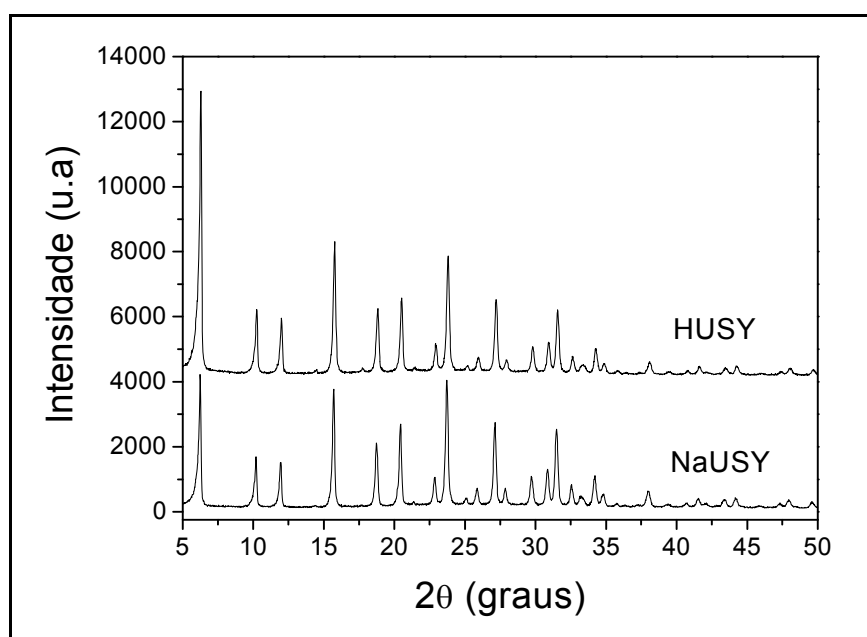


Figura 4.4 – Difratogramas de raios X das zeólita NaUSY e HUSY.

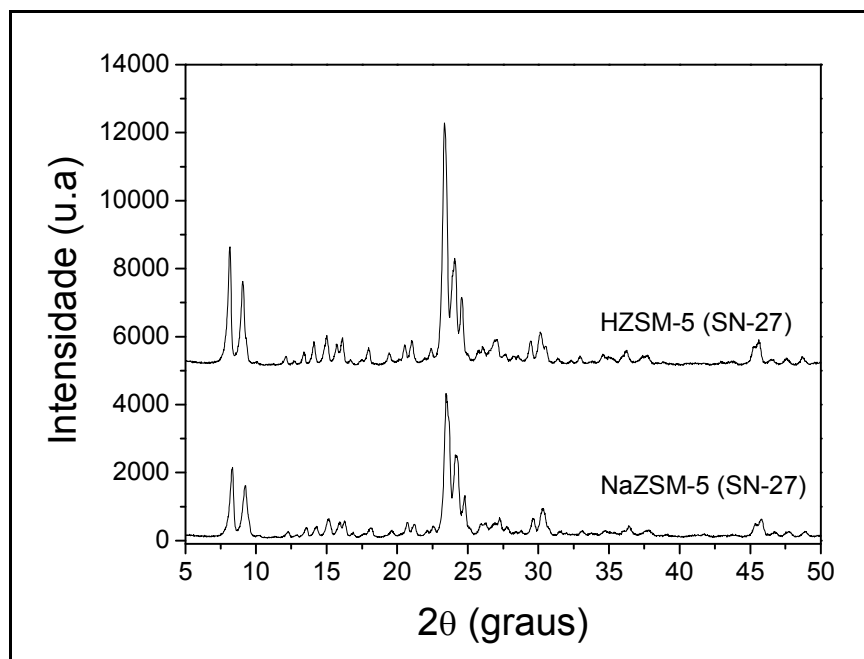


Figura 4.5 – Difratomogramas de raios X das zeólitas NaZSM-5 e HZSM-5 (SN-27).

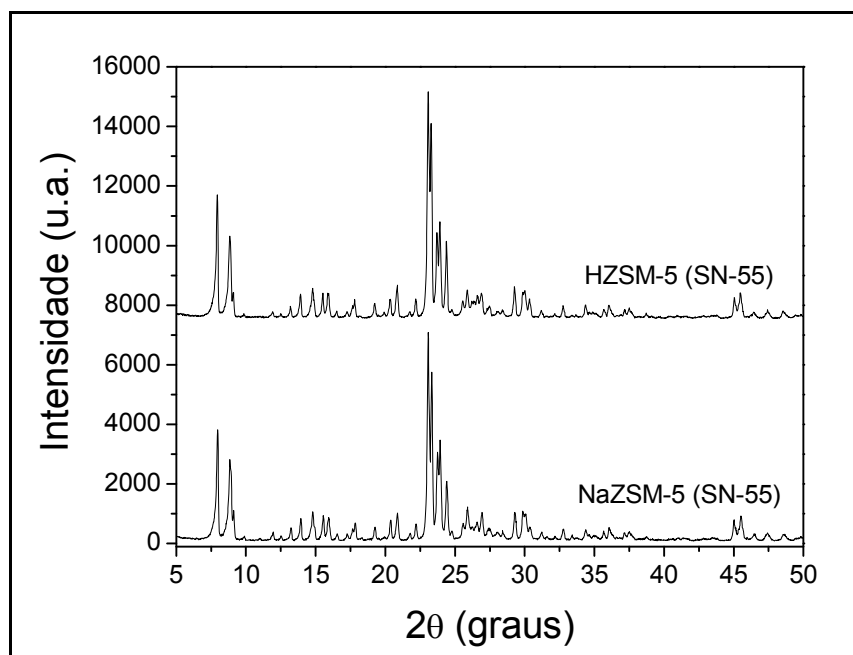


Figura 4.6 – Difratomogramas de raios X das zeólitas NaZSM-5 e HZSM-5 (SN-55).

Como se verifica das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, após o procedimento de troca iônica seguido de calcinação, os difratogramas apresentaram o mesmo perfil de difração do material precursor, porém com um ligeiro aumento de intensidade. Este resultado mostra que esses processos não alteraram a estrutura cristalina do material precursor (OLIVEIRA, 2003).

4.1.3 – Análise Química – Composição Global

Os teores de alumínio e sódio das zeólitas MCM-22 (A e B), USY e ZSM-5 (SN-27 e SN-55) antes e após a troca iônica foram determinados através de Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (EAAC). A composição obtida para cada zeólita é apresentada na Tabela 4.1. A partir desses dados foi possível determinar os valores das razões molares Na/Al e Si/Al.

Tabela 4.1 – Composição química global das zeólitas.

| Amostra | % Al (m/m) | % Na (m/m) | Na/Al * | Si/Al * |
|-----------------|------------|------------|---------|---------|
| NaMCM-22 (A) | 2,83 | ND** | ND** | 14,81 |
| HMCM-22 (A) | 3,03 | ND** | ND** | 13,76 |
| NaMCM-22 (B) | 2,97 | ND** | ND** | 14,06 |
| HMCM-22 (B) | 3,07 | ND** | ND** | 13,58 |
| NaUSY | 9,45 | 3,73 | 0,46 | 3,59 |
| HUSY | 10,08 | 1,31 | 0,15 | 3,41 |
| NaZSM-5 (SN-27) | 2,55 | 2,38 | 1,09 | 15,93 |
| HZSM-5 (SN-27) | 3,03 | 0,65 | 0,25 | 13,75 |
| NaZSM-5 (SN-55) | 1,89 | 1,70 | 1,06 | 22,00 |
| HZSM-5 (SN-55) | 1,69 | 0,55 | 0,39 | 25,46 |

* razão molar ** ND – Não detectável (Abaixo do limite de detecção do equipamento, 0,50 %Na (m/m)).

O gel de síntese da zeólita MCM-22 foi preparado com razão Si/Al = 15 e, como se observa da Tabela 4.1, a análise da composição global para os sólidos obtidos apresentou uma razão próxima a esse valor, evidenciando a incorporação quase simultânea desses elementos no sólido.

Em concordância com os resultados de CORMA et al. (1995), a zeólita MCM-22 como sintetizada apresenta uma relação Na/Al próxima de zero, devido à baixíssima concentração de Na, o que, segundo esses autores, se explica pela presença de HMI protonada no meio reacional, a qual compensa a maior parte da carga negativa da estrutura formada. Durante a calcinação, as moléculas de HMI são decompostas deixando o próton compensando carga.

No caso das zeólitas USY e ZSM-5 (SN-27 e SN-55), após a troca iônica com posterior calcinação, ocorre, coerentemente, uma diminuição significativa da relação Na/Al, indicando que a carga negativa gerada pelo alumínio tetracoordenado está agora sendo principalmente compensada por prótons.

4.1.4 – Fisissorção de Nitrogênio (Isotermas e Análise Textural).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita HMCM-22 (A) são apresentadas na Figura 4.7. Verifica-se dessa Figura que as isotermas apresentam um perfil característico do tipo I com a presença de histerese em altas pressões (histerese do tipo H3, segundo a classificação da IUPAC). Esse comportamento é observado por se tratar de um material microporoso, o qual, como será mostrado em item posterior, é formado por cristais com formato de placas muito finas, os quais, ao se aglomerarem, originam mesoporos em forma de fendas onde ocorre a condensação do N₂ (MARQUES et al., 1999; FIGUEIREDO 2001).

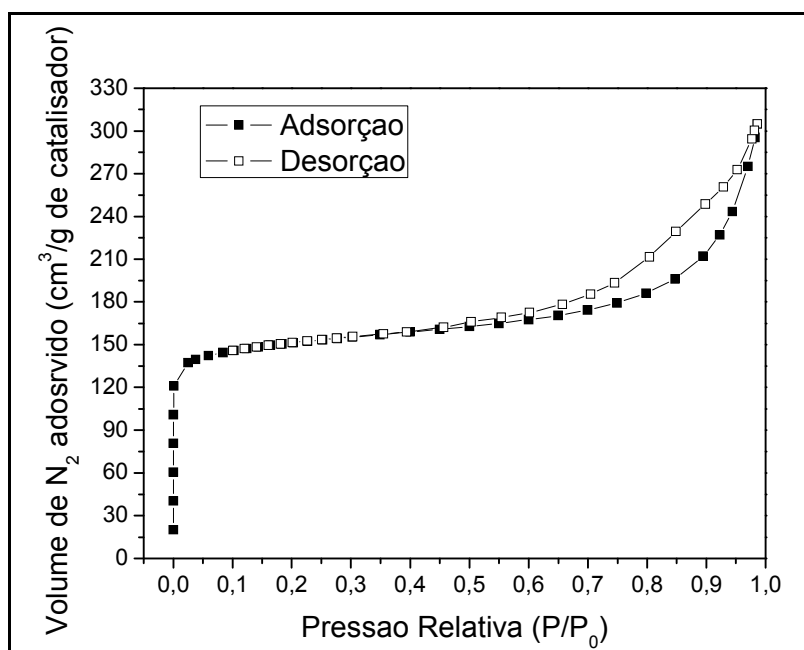


Figura 4.7 – Isotermas de fisissorção de N₂ da zeólita HMCM-22 (A).

A Figura 4.8 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção das zeólitas HUSY e HZSM-5 (27), onde se pode observar que ambas apresentam perfis típicos ao do tipo I (segundo a classificação da IUPAC), característico de sólidos contendo apenas microporos.

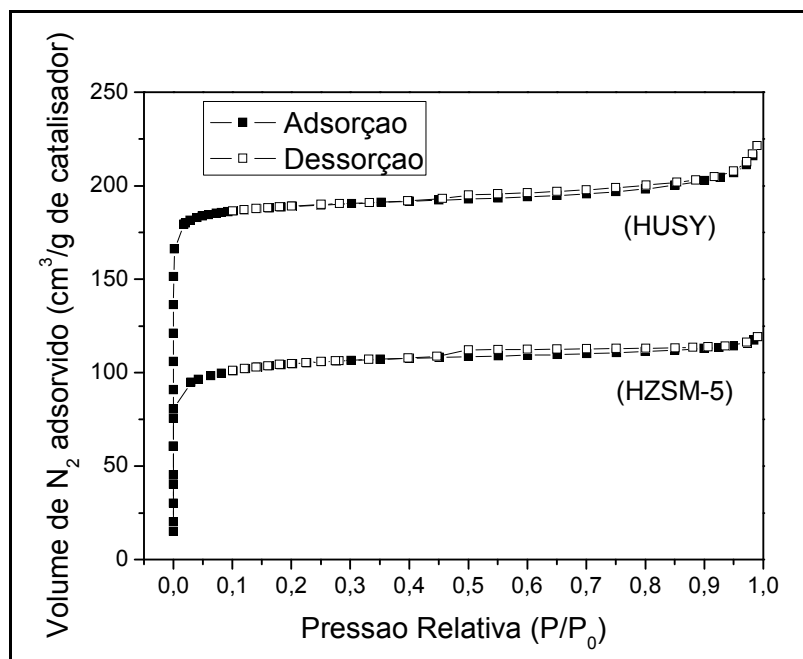


Figura 4.8 – Isotermas de fisissorção de N₂ das zeólitas HUSY e HZSM-5 (27).

Os dados de adsorção de N₂ tratados de acordo com o método t-plot (LIPPENS e BÔER, 1965), forneceram valores de área externa (A_{ext}) e volume de microporos (V_{mic}) das zeólitas utilizadas. Esses dados são apresentados na Tabela 4.2. Sabe-se da restrição do uso do método BET (BRUNAUER et al. 1938) para determinação da área superficial específica de sólidos microporos, entretanto, como aproximação e com a finalidade apenas de se obter dados referenciais, foi determinada também a área superficial específica (A_{BET}) das zeólitas (Tabela 4.2) utilizando-se o método de BET.

Tabela 4.2 – Características texturais das zeólitas.

| Amostra | t-plot | | BET |
|--------------|-----------------|------------------|------------------|
| | A_{ex} | V_{mic} | A_{BET} |
| NaMCM-22 (A) | 110,0 | 0,19 | 473,7 |
| HMCM-22 (A) | 116,8 | 0,18 | 472,7 |
| NaMCM-22 (B) | 121,1 | 0,18 | 529,5 |
| HUSY | 55,8 | 0,27 | 577,1 |
| HZSM-5 (27) | 74,5 | 0,13 | 324,0 |
| HZSM-5 (55) | 89,4 | 0,12 | 318,2 |

A_{BET} – Área Superficial Específica (m²/g), A_{ex} – Área Superficial Externa (m²/g), e V_{mic} – Volume Microporos (cm³/g).

É interessante notar que a zeólita MCM-22 é a que apresenta uma significativa maior área superficial externa, e a zeólita USY maior volume de microporos.

4.1.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Nas Figuras 4.9 a 4.12 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das zeólitas HMCM-22, HUSY, HZSM-5 (SN-27 e SN-55). As ampliações foram escolhidas de forma a se obter imagens representativas da distribuição e do tamanho dos cristais.

As imagens de MEV mostram que a zeólita HMCM-22, com razão Si/Al no gel de síntese igual a 15, obtida por tratamento hidrotérmico sob condições estáticas, é constituída por cristalitos em forma de lâminas (Figura 4.9 a), os quais se aglomeram formando partículas toroidais com diâmetros entre 10 e 12 μm (Figura 4.9 b,c e d). Essa morfologia é condizente com a maior área externa da zeólita MCM-22, apresentada na Tabela 4.2.

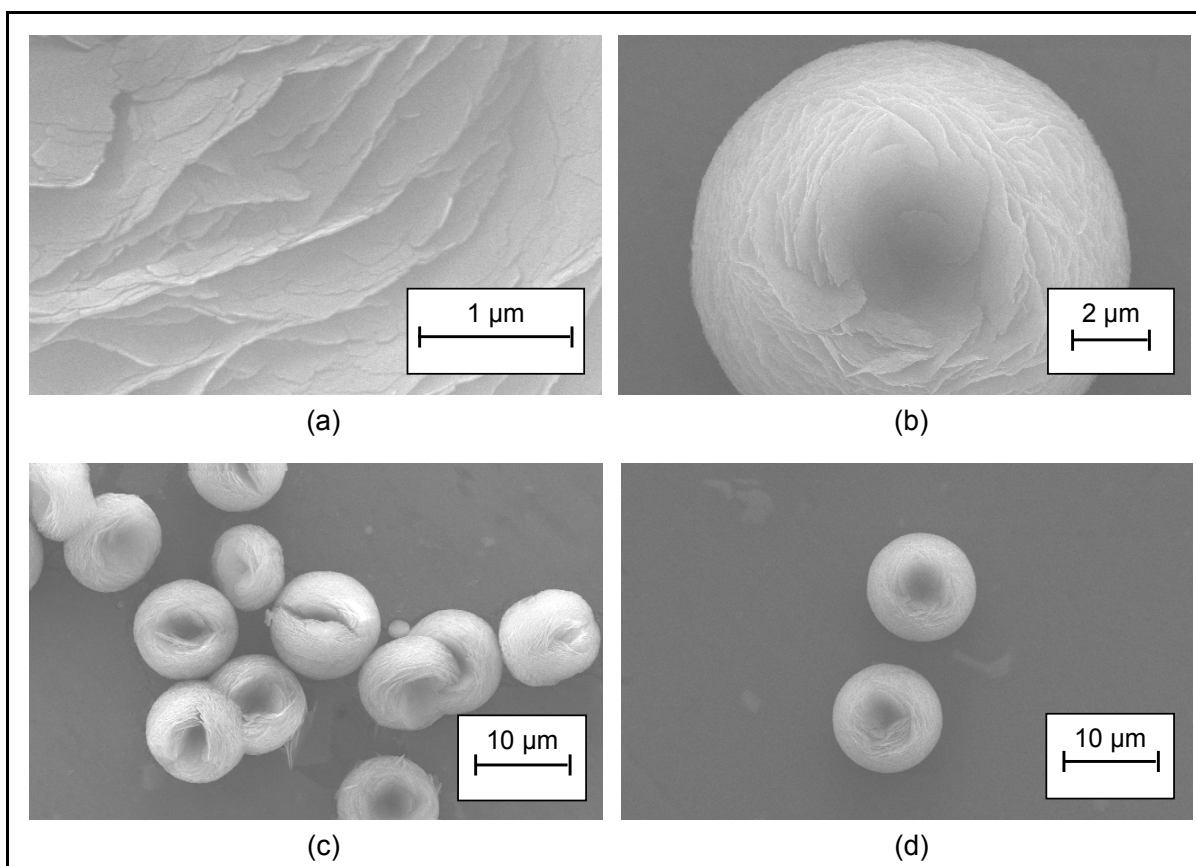


Figura 4.9 – Imagens obtidas por MEV da zeólita HMCM-22 (A).

A partir das micrografias das zeólitas HUSY e HZSM-5, observa-se que os cristais de ambas as estruturas apresentam-se isolados e em forma de prismas irregulares. Entretanto, os cristais da zeólita HUSY (Figura 4.10) apresentam uma distribuição mais homogênea em relação ao seu tamanho, variando entre 0,5 e 1 μm . Já a zeólita HZSM-5 possui cristais de tamanhos variados de acordo com a razão Si/Al. A amostra de HZSM-5 (SN-27) (Figura 4.11) apresenta cristais com tamanhos bem diferentes entre si, com comprimentos que variam entre 1 e 5 μm . E a amostra HZSM-5 (SN-55) (Figura 4.12) apresenta cristais mais homogêneos, variando entre 4 a 6 μm de comprimento.

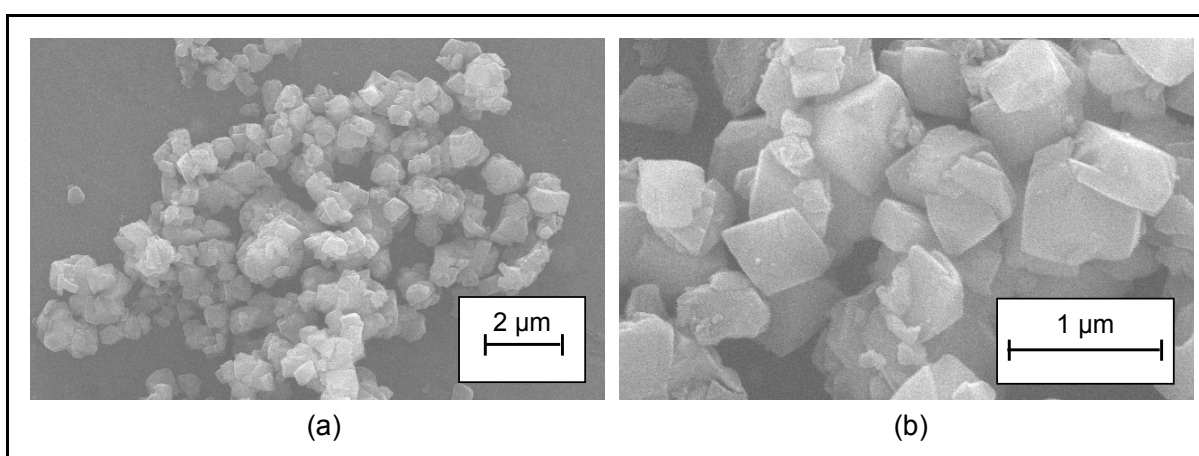


Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV da zeólita USY

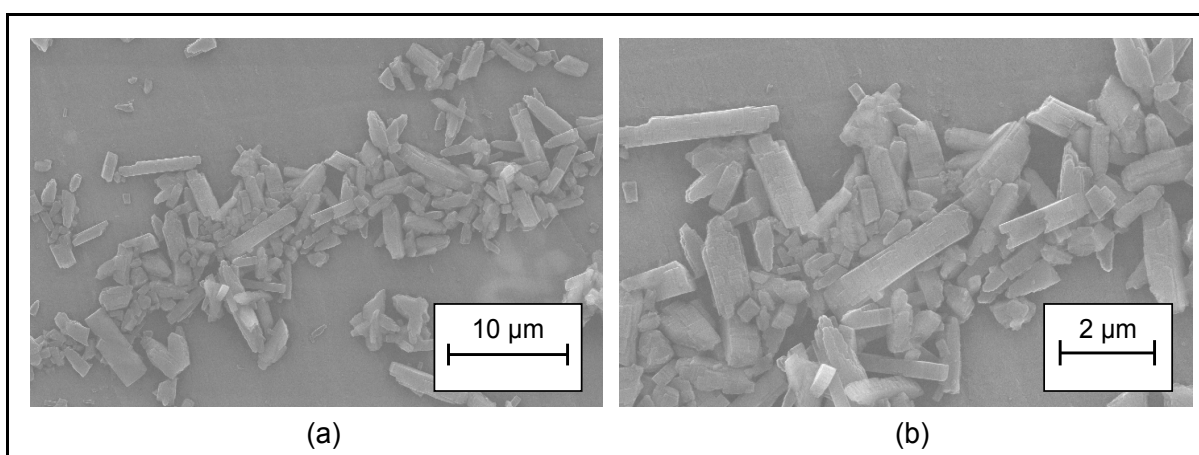


Figura 4.11 – Imagens obtidas por MEV da zeólita ZSM-5 (SN-27).

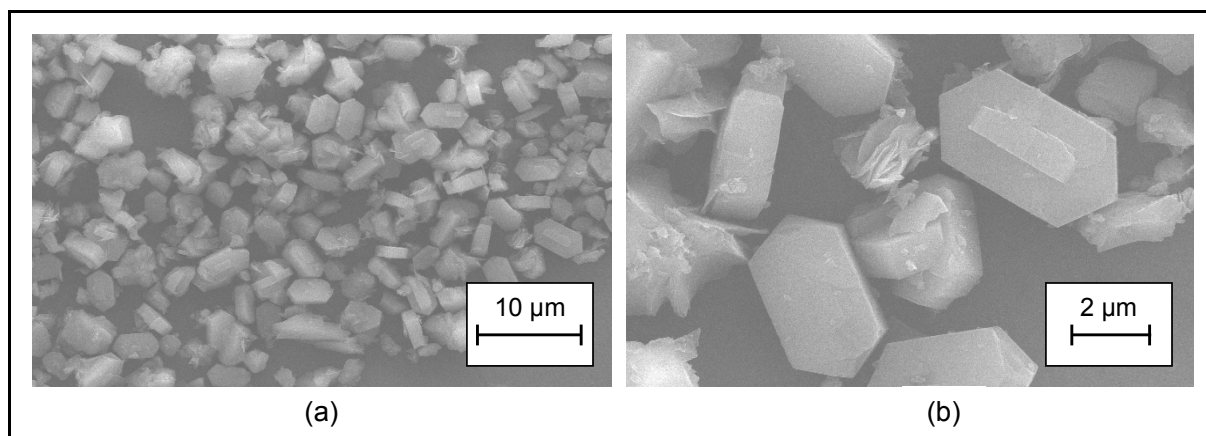


Figura 4.12 – Imagens obtidas por MEV da zeólita ZSM-5 (SN-55).

4.2 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.2.1 – Transformação do Cicloexano

A transformação do cicloexano foi realizado sobre as zeólitas HMCM-22 (A e B), HUSY, HZSM-5 (27) e HZSM-5 (55). Os resultados dos testes catalíticos são apresentados em termos da conversão, rendimento e seletividade.

4.2.1.1 – Conversão do Cicloexano

A conversão de um reagente é consequência de uma série de fatores, dentre eles das propriedades físicas e químicas do catalisador. Assim sendo, as reações foram realizadas nas mesmas condições de operação para todos os catalisadores (temperatura = 400 °C, pressão atmosférica, $\tau = 0,54$ h e razão molar $N_2/\text{cicloexano} = 5,26$), de modo que se pudesse observar estritamente as influências estruturais dos mesmos. Os valores de conversão foram calculados de acordo com o item 3.5.1.1 (Equação 3.2). Na Figura 4.13, são apresentadas as curvas de conversão em função do tempo de reação para cada zeólita utilizada.

Através dessas curvas, observa-se que os níveis de conversão na primeira análise realizada (tempo de reação igual a 10 min) foram inferiores a 20%, sendo, nesse instante, a HUSY a zeólita que apresentou notoriamente maior

conversão, seguida da HZSM-5 (27), HMCM-22 (B) e (A) e finalmente pela HZSM-5 (55).

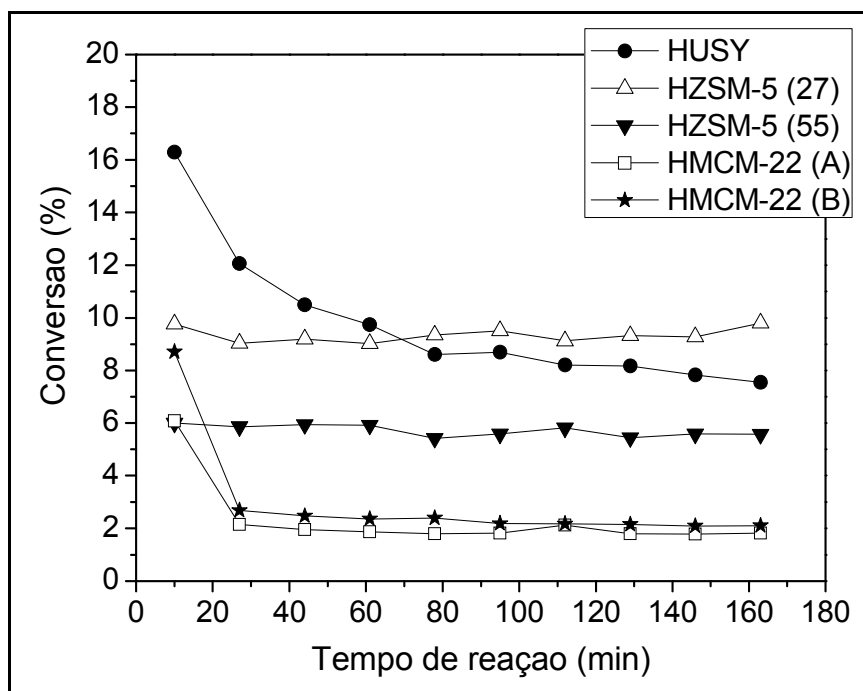


Figura 4.13 – Curvas de conversão do cicloexano a 400 °C em função do tempo de reação para as zeólitas HUSY, HZSM-5 (27) e HZSM-5 (55), HMCM-22 (A), HMCM-22 (B).

Os principais produtos obtidos da transformação do cicloexano foram provenientes das reações de craqueamento e isomerização. De acordo com o mecanismo de craqueamento de hidrocarbonetos (CORMA e ORCHILLÉS, 2000; MARTENS e JACOBS, 2001), a primeira etapa desse processo é a formação de um carbocátion sobre os sítios ácidos do catalisador. Ele se forma mais facilmente a partir de hidrocarbonetos insaturados, como olefinas e aromáticos e, com maior dificuldade, em n-alcanos e naftênicos (SADEGHBEIGI, 2000), o que em parte contribui para os relativamente baixos valores de conversão. Contudo, o número, distribuição e força dos sítios ácidos, os quais em zeólitas estão relacionados com a razão Si/Al, e as propriedades da sua estrutura, são fatores altamente determinantes na atividade para essas reações.

Quanto menor a razão Si/Al, maior o teor de alumínio na rede cristalina, e por conseguinte, maior será a capacidade da zeólita na geração de sítios ácidos (CERQUEIRA et al. 2001). Levando-se em consideração os resultados de análise química (Tabela 4.1), observa-se que a sequência no teor de alumínio (HUSY >> HZSM-5 (27) ~ HMCM-22 (A e B) > HZSM-5 (55)) é razoavelmente coerente quando

se extrapolam os dados de conversão para tempo igual a zero. Entretanto, não se verifica uma proporcionalidade direta entre os valores dessa conversão inicial com o teor de alumínio nas zeólitas, o que mostra uma maior atividade específica para os sítios ativos das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22, em decorrência da presença de sítios ácidos de maior força (JENTYS e LERCHER, 2001).

A atividade de zeólitas é também dependente do número de sítios localizados na superfície externa dos cristais, número esse relacionado ao tamanho dos cristalitos. Esses sítios, apesar de permitirem um melhor contato com o reagente, não oferecem maiores restrições estéricas à ocorrência de certas reações, como os sítios ativos presentes no interior dos poros da zeólita (KARGE, 2001), favorecendo assim, a formação de produtos volumosos, que se depositam sobre os sítios ativos, desativando o catalisador. De acordo com resultados de MEV, apresentados nas Figuras 4.9 a 4.12, e de fisissorção de N₂ (Tabela 4.2), a área externa da zeólita HMCM-22 é consideravelmente superior à da HZSM-5, o que ajuda a explicar sua maior taxa de desativação nos primeiros minutos de reação.

Além disso, segundo MATIAS et al. (2008), na MCM-22, a perda de atividade é também, fortemente influenciada pela formação de moléculas volumosas no interior das supercavidades (0,71 x 1,82 nm), as quais bloqueiam as aberturas de acesso a esse canal (0,40 x 0,55). Semelhantemente, para a zeólita HUSY, além da desativação pela formação de coque nos sítios externos, ocorre também a desativação nas supercavidades alfa. Para a zeólita HZSM-5, observa-se que a desativação é mínima em consequência do seu menor diâmetro de poros. A desativação dos catalisadores será melhor discutida no item 4.3.

4.2.1.2 – *Rendimento e Seletividade*

As curvas de rendimento a hidrocarbonetos com *i* átomos de carbono (C_{*i*}) da transformação do cicloexano sobre as zeólitas HMCM-22 (A e B), HUSY, HZSM-5 (27) e HZSM-5 (55) em função do tempo de reação são apresentados na Figura 4.14, e as curvas de seletividade a C_{*i*} na Figura 4.15. Foram adotadas diferentes escalas no eixo das ordenadas tanto nos gráficos de rendimento como nos de seletividade, a fim de proporcionar melhor visualização dos resultados. Os valores pontuais encontram-se no Apêndice B.

Como discutido no item 2.5, as reações de isomerização e craqueamento ocorrem com a participação de carbocátions, os quais podem ser íons carbônio ou carbênio (MARTENS e JACOBS, 2001), que se formam a partir de sítios de Brønsted e de Lewis. Os carbocátions podem isomerizar-se a formas mais estáveis e na sequência sofrer craqueamento protolítico (através dos íons carbônio, Figura 2.21), e/ou cisão β (através dos íons carbênio, Figura 2.24) (CORMA et al., 2001). O craqueamento protolítico gera íons carbênio, e estes, além da cisão β , podem receber hidretos de outras moléculas parafínicas presentes no meio reacional (Figura 2.23), porém, esta etapa é desfavorecida em zeólitas de poros menores por ser uma reação bimolecular. A última etapa é a dessorção do íon carbênio do sítio ácido por meio da perda de um próton, transformando-se numa olefina e restaurando o sítio (Figura 2.25). Ou então, pode ocorrer o recebimento de um hidreto, proveniente de uma molécula precursora do coque, pelo íon carbênio, resultando numa parafina (MARTENS e JACOBS, 2001).

De acordo com o mecanismo descrito acima e pelas Figuras 4.14 e 4.15 é possível verificar as diferenças qualitativas dos produtos formados de acordo com a zeólita utilizada.

Indicativo da ocorrência de reações de isomerização do cicloexano, o rendimento (Figura 4.14) e a seletividade (Figura 4.15) a hidrocarbonetos com 6 átomos de carbono (C_6) evidenciou a predominância desse tipo de reação sobre a zeólita HUSY, que apresentou seletividade a hidrocarbonetos C_6 superior a 70%. Os produtos de craqueamento, C_5 , C_4 e C_3 , respondem pelo restante, sendo observado apenas traços de olefinas ($\sim 0,7\%$ de seletividade). Resultado semelhante foi encontrado por ABBOT (1990), o qual, ao estudar a transformação do cicloexano sobre a zeólita HY a 400 °C, atribui à menor energia de ativação requerida a causa da predominância das reações de isomerização utilizando essa zeólita.

Da Figura 4.14 observa-se também que, à medida que a zeólita HUSY desativa (diminuição de rendimento) ocorre um ligeiro aumento da seletividade ao produto C_6 (Figura 4.15). Esse resultado mostra que a diminuição do número de sítios ácidos de maior força nessa zeólita, devido à desativação por deposição de coque, diminui a ocorrência das reações de craqueamento.

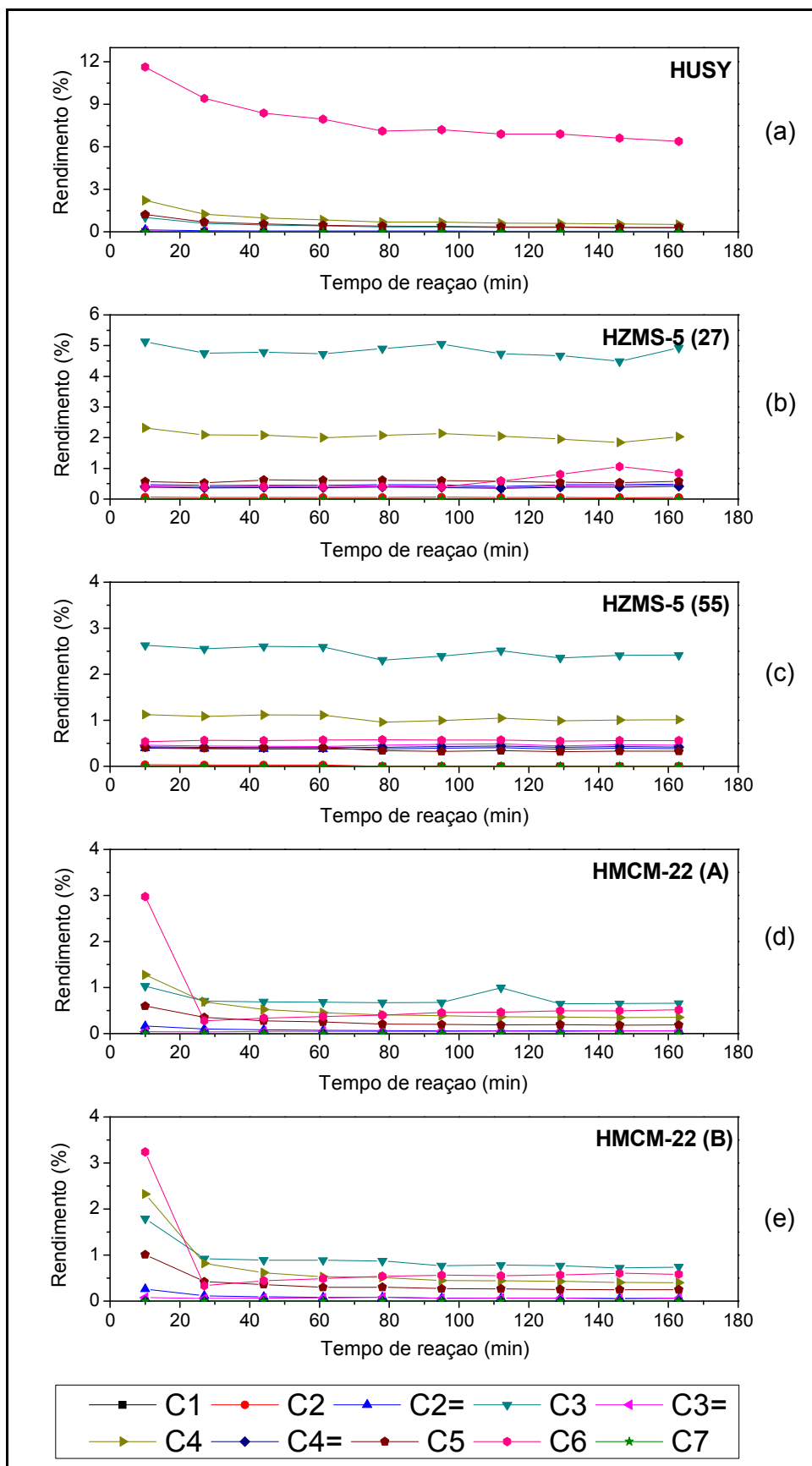


Figura 4.14 – Curvas de rendimento a C_i em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B).

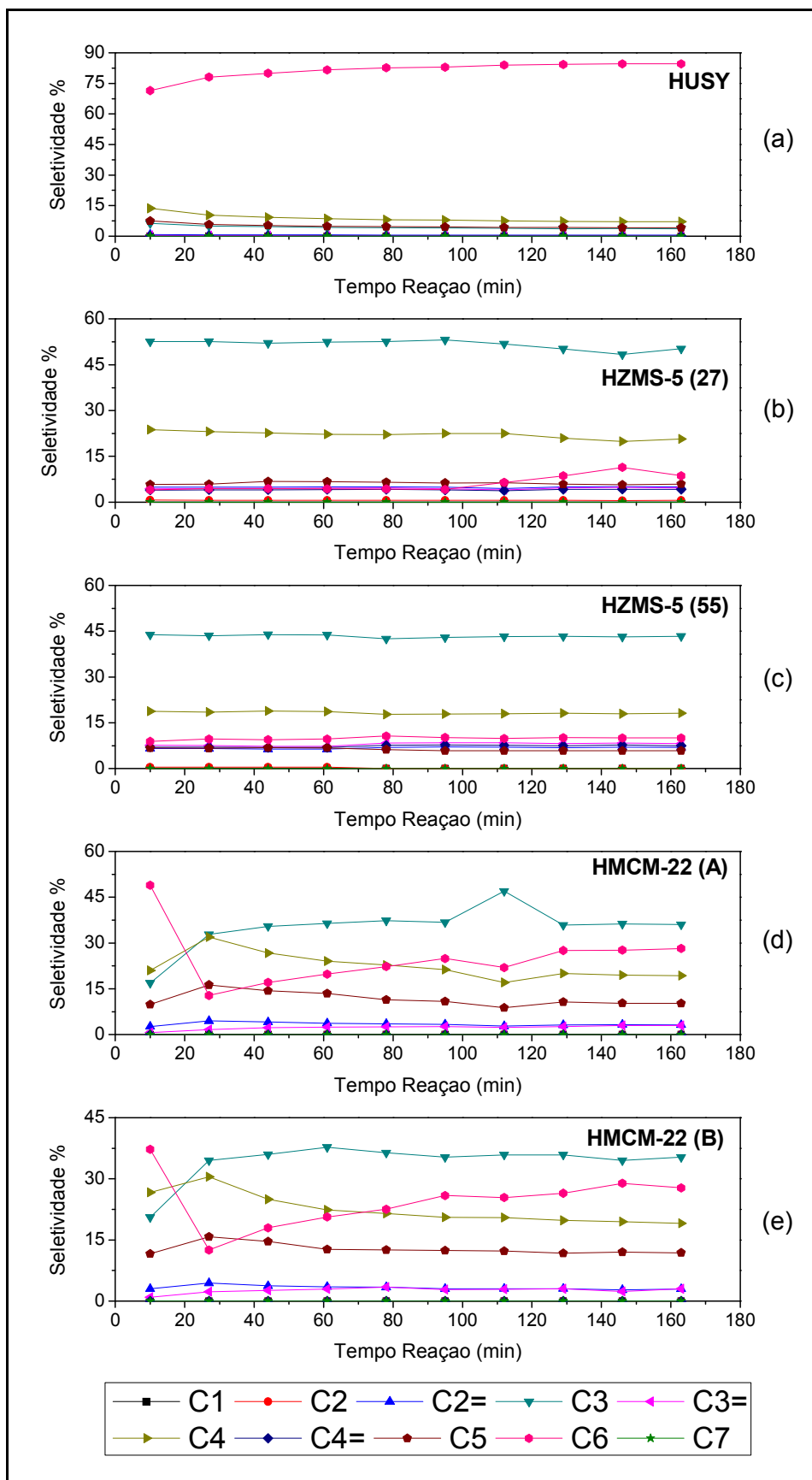


Figura 4.15 – Curvas de seletividade a C_i em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B).

A zeólita HZSM-5 apresentou perfis de produtos semelhantes para as duas amostras utilizadas, verificando-se apenas variação no rendimento (Figura 4.14), devido às diferentes razões Si/Al adotadas. De acordo com os produtos formados, observa-se que a estrutura MFI favorece a formação de produtos de craqueamento, sobretudo propano e butanos. Os produtos restantes foram hidrocarbonetos C_6 , C_5 , e olefinas com 2,3 e 4 átomos de carbono, com seletividade a essas olefinas de 13%. Como sustentado por outros autores, esse resultado está associado à maior força ácida dos sítios (JENTYS e LERCHER, 2001), e ao menor diâmetro de poros da HZSM-5 (0,55 nm) (SCOFIELD et al., 1998), quando comparados com as cavidades e canais presentes na HUSY e HMCM-22.

A zeólita HMCM-22 apresentou rendimento a produtos provenientes das reações de isomerização e craqueamento. Os hidrocarbonetos C_6 (no início da reação) e o propano e butano (após o processo de desativação) foram os produtos majoritários, seguidos de pentanos. Esse resultado indica um comportamento da HMCM-22 intermediário ao das zeólitas HUSY e HZSM-5, onde no início da reação os sítios externos e aqueles das supercavidades permitem, sem restrições estéricas a quebra do anel do cicloexano, seguido de reações de transferência de hidrogênio, com formação predominante de hexanos. Após a significativa desativação inicial, o rendimento à produtos de craqueamento é majoritário, com seletividade a olefinas leves ($C_{2=}$, $C_{3=}$ e $C_{4=}$) próxima de 7%, indicando maior participação dos canais sinusoidais.

A Figura 4.16 apresenta as curvas de razão molar Olefinas/Parafinas em função do tempo de reação para as zeólitas em estudo. Essa razão foi obtida somando-se os produtos olefínicos com 2,3 e 4 átomos de carbono e dividindo pela soma dos produtos saturados com mesmo número de átomos de carbono.

O baixo rendimento a olefinas pela zeólita HUSY se dá pelas subsequentes reações de transferência de hidrogênio. Por ser uma reação bimolecular, a transferência de hidrogênio ocorre em menor proporção em zeólitas com anéis de 10 membros. Além disso, a transferência de hidrogênio envolve intermediários mais volumosos que no craqueamento protolítico, assim, quanto mais estreitos forem os poros das zeólitas, menor a razão transferência de hidrogênio/craqueamento (TH/C), e conseqüentemente maior a razão olefinas/parafinas, como é o caso da HZSM-5.

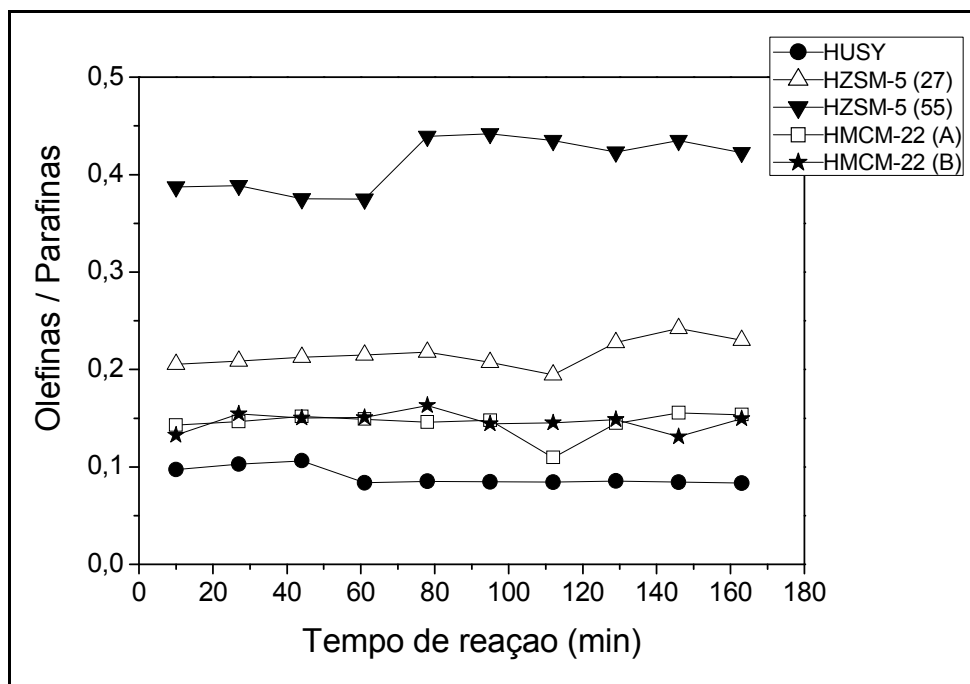


Figura 4.16 – Curvas de razão molar Olefinas/Parafinas (C2, C3 e C4) em função do tempo de reação para as zeólitas: HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B).

Embora a HMCM-22 apresente um dos seus sistemas de canais parecido com os da HZSM-5, ela apresentou maior taxa de transferência de hidrogênio que a HZSM-5. Essa diferença é devido a presença de sítios ativos na superfície dos cristais e principalmente nas supercavidades do outro sistema de canais, que não impõem maiores impedimentos estéricos as reações de transferência de hidrogênio.

Resultado semelhante foi apresentado por CORMA et al. (2001), estudando o comportamento da decalina e tetralina em várias estruturas zeolíticas, dentre elas a ZSM-5, MCM-22 e USY. Como mencionado, as reações de transferência de hidrogênio em zeólitas de poros menores ocorrem na superfície externa do cristal, e no caso da MCM-22 os autores também sugeriram que elas acontecem na extensa superfície externa, formada pelas semicavidades definidas pelos anéis de 12 membros. Isso foi confirmado pelos autores através das reações com a zeólita ITQ-2, gerada através do processo de deslaminação da MCM-22. A ITQ-2 apresenta menor densidade de sítios, porém, devido ao maior número de semicavidades apresentou maior taxa de transferência de hidrogênio.

Entre as zeólitas HZSM-5, observa-se que a amostra com menor razão Si/Al, HZSM-5 (27), apresentou menor razão olefinas/parafinas. Dessa forma, pode-se verificar que, além das restrições impostas pelo tamanho dos poros, as reações de transferência de hidrogênio são também afetadas pelo número de sítios. Por serem reações bimoleculares, quanto menor a razão Si/Al (maior densidade de sítios), maior a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio, portanto, menor é a razão olefinas/parafinas. Resultados semelhantes foram também observados por CERQUEIRA et al. (2001) durante a transformação do cicloexano sobre as zeólitas HFAU, HBEA e HMF1.

Nenhum trabalho foi encontrado na literatura comparando o craqueamento do cicloexano sobre diferentes estruturas zeolíticas. Porém, em resumo, as diferenças entre os produtos formados estão associadas à acidez, estrutura zeolítica, e também ao tamanho dos poros.

4.2.1.3 – *Rendimento e Seletividade a Isoconversão*

Para se comparar o rendimento e a seletividade em valores de conversão próximos, observa-se dos valores pontuais obtidos da conversão do cicloexano, apresentados no Apêndice C (Tabela AP-C.1), que as zeólitas HUSY, HZSM-5 (27) e HMCM-22 (B) apresentam conversões similares em torno de 9% (Figura 4.13).

Na tentativa de se obter outros pontos de isoconversão, foi realizado um ensaio reduzindo-se a massa da zeólita HUSY de 200 (ensaio da Figura 4.13) para 100 mg (Figura 4.17). Como esperado, os valores de conversão obtidos nessa nova condição foram menores que os obtidos preliminarmente. A partir dessa nova curva, foi obtido um novo conjunto de pontos de isoconversão em torno de 6%, correspondente às zeólitas HUSY, HZSM-5 (55) e HMCM-22 (A).

Os valores de rendimento e seletividade para cada conjunto de pontos se apresentam nas Tabelas 4.3 e 4.4. A partir desses dados é possível verificar que o rendimento e a seletividade na transformação de cicloexano sobre as zeólitas HUSY, HZSM-5 e HMCM-22 apresentam perfis muito semelhantes aos discutidos no item 4.2.1.2 a partir das Figura 4.14 e 4.15.

Tabela 4.4 – Rendimento e seletividade para conversões do cicloexano próximas de 6%.

| Zeólita | HUSY (100 mg) | | HZSM-5 (55) | | HMCM-22 (A) | |
|-----------------|---------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| X % | 5,6 | | 6,0 | | 6,1 | |
| C _i | Rend % | Selet % | Rend % | Selet % | Rend % | Selet % |
| C ₁ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C ₂ | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 0,51 | 0,00 | 0,00 |
| C ₂₌ | 0,04 | 0,63 | 0,39 | 6,58 | 0,16 | 2,66 |
| C ₃ | 0,24 | 4,29 | 2,63 | 43,86 | 1,03 | 16,89 |
| C ₃₌ | 0,00 | 0,00 | 0,46 | 7,60 | 0,04 | 0,68 |
| C ₄ | 0,48 | 8,70 | 1,13 | 18,79 | 1,28 | 20,98 |
| C ₄₌ | 0,00 | 0,00 | 0,42 | 7,03 | 0,00 | 0,00 |
| C ₅ | 0,28 | 5,01 | 0,40 | 6,71 | 0,60 | 9,85 |
| C ₆ | 4,53 | 81,37 | 0,53 | 8,91 | 2,97 | 48,93 |
| C ₇ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

4.2.2 – Transformação do Metilcicloexano

A transformação do metilcicloexano foi também realizada sobre as zeólitas HMCM-22 (A e B), HUSY, HZSM-5 (27) e HZSM-5 (55), e os resultados apresentados em termos da conversão, rendimento e seletividade.

4.2.2.1 – Conversão do Metilcicloexano

A Figura 4.18 traz os resultados de conversão do metilcicloexano a 400°C, pressão atmosférica, $\tau = 0,46$ h e razão molar N₂/metilcicloexano = 6,21.

Extrapolando-se os dados de conversão para tempo igual a zero na Figura 4.18, observa-se que, igualmente à conversão do cicloexano, a zeólita HUSY foi a que apresentou maior conversão, seguida da HMCM-22 (A e B), HZSM-5 (27) e por fim, da HZSM-5 (55). Entretanto, os valores de conversão alcançados para a transformação do metilcicloexano foram superiores aos obtidos com o cicloexano,

principalmente para a zeólita HUSY. Essa maior conversão se dá provavelmente, pela presença do carbono terciário na molécula do metilcicloexano, que é mais susceptível ao ataque protônico dos sítios ácidos de Brønsted (MARTENS e JACOBS, 2001).

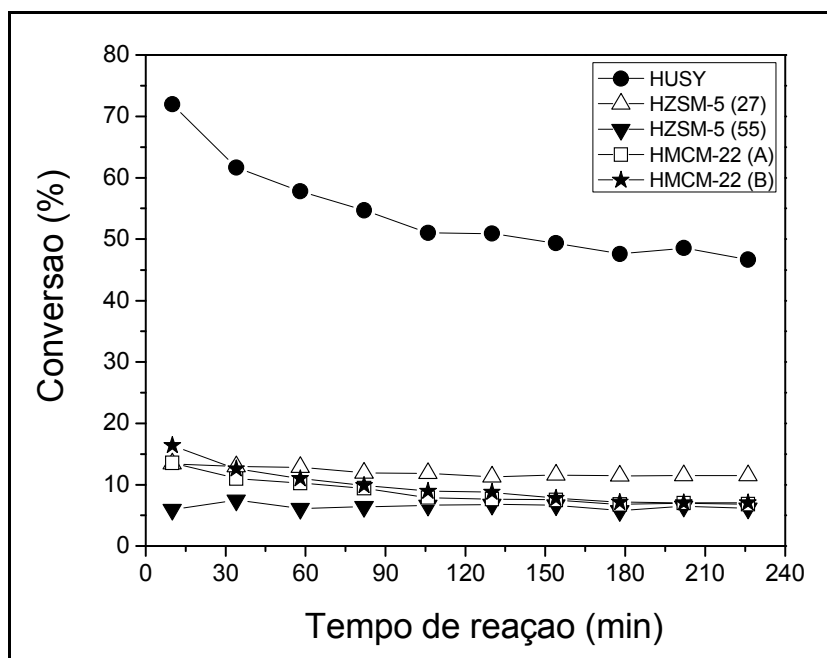


Figura 4.18 – Curvas de conversão do metilcicloexano a 400 °C em função do tempo de reação sobre as zeólitas HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B).

Em relação à razão Si/Al, a ordem do número de sítios foi satisfeita, sendo que quanto menor a razão Si/Al, maior é o número de sítios disponíveis e portanto, maior a conversão. Essa ordem de atividade é reforçada, também, pelo tamanho do cristal onde a HUSY, com menor tamanho de cristal e menor razão Si/Al que as zeólitas HZSM-5, deve apresentar maior número de sítios ativos externos.

Quanto à desativação por deposição de coque, a HMCM-22 apresentou uma menor taxa de desativação, quando comparada com a desativação sofrida durante a transformação do cicloexano, o que deve ser atribuído à menor difusão do metilcicloexano nessa zeólita, com acesso ao sistema poroso delimitado por anéis de 10 membros. A zeólita HUSY, por apresentar abertura de acesso às supercavidades delimitada por anéis de 12 membros, apresentou taxas de desativação semelhantes às observadas durante a transformação do cicloexano (Figura 4.13). A HZSM-5, nas duas amostras utilizadas, não apresentou desativação significativa.

4.2.2.2 – *Rendimento e Seletividade*

As curvas de rendimento a C_i da transformação do metilcicloexano sobre as zeólitas em estudo estão apresentadas na Figura 4.19, e as curvas de seletividade a C_i na Figura 4.20. Os valores pontuais de rendimento e seletividade encontram-se no Apêndice B.

A zeólita HUSY apresentou altos rendimentos (Figura 4.19) e seletividade (Figura 4.20) a compostos com 7 átomos de carbono, com a seletividade aumentando com o tempo de reação, passando de 40 para quase 75%. Comportamento esse, semelhante ao observado na conversão do cicloexano, pois com o decréscimo do rendimento, devido a desativação dos sítios ácidos de maior força, há um aumento da seletividade a produtos de isomerização (C_7), os quais não necessitam de sítios de maior força. Os outros produtos formados na presença desta zeólita em ordem de seletividade foram: butanos, hexanos, pentanos e propano. A formação de olefinas leves também foi desprezível.

A zeólita HZSM-5, novamente, se mostrou seletiva a produtos de craqueamento, principalmente propano e butanos. Entre o restante dos produtos verificou-se a formação significativa de olefinas leves (butenos, propeno e eteno). Houve também a formação de produtos com 5, 6 e 7 átomos de carbono, porém em menor quantidade.

Diferentemente da reação com cicloexano, a zeólita HMCM-22 catalisando as reações do metilcicloexano, apresentou maior rendimento a produtos com 7 átomos de carbono (~ 40% de seletividade) e butanos (~ 20% de seletividade), comportamento semelhante ao observado com a zeólita HUSY, indicando maior participação das semi- e supercavidades presentes na estrutura da HMCM-22. Os demais produtos foram hexanos, pentanos, propano, e olefinas leves.

Como discutido para o cicloexano, a diferença entre os produtos formados para cada zeólita está associada à quantidade de sítios ácidos presentes em cada uma delas, porém, a estrutura dos microporos afeta consideravelmente os resultados obtidos. O tamanho da abertura dos poros, como sugerido por SCOFIELD et al. (1998), influencia a seletividade dos produtos da seguinte maneira: a medida que o tamanho da abertura do poro aumenta, diminui a seletividade a

produtos com número de átomos de carbono menor que 6 (produtos de craqueamento).

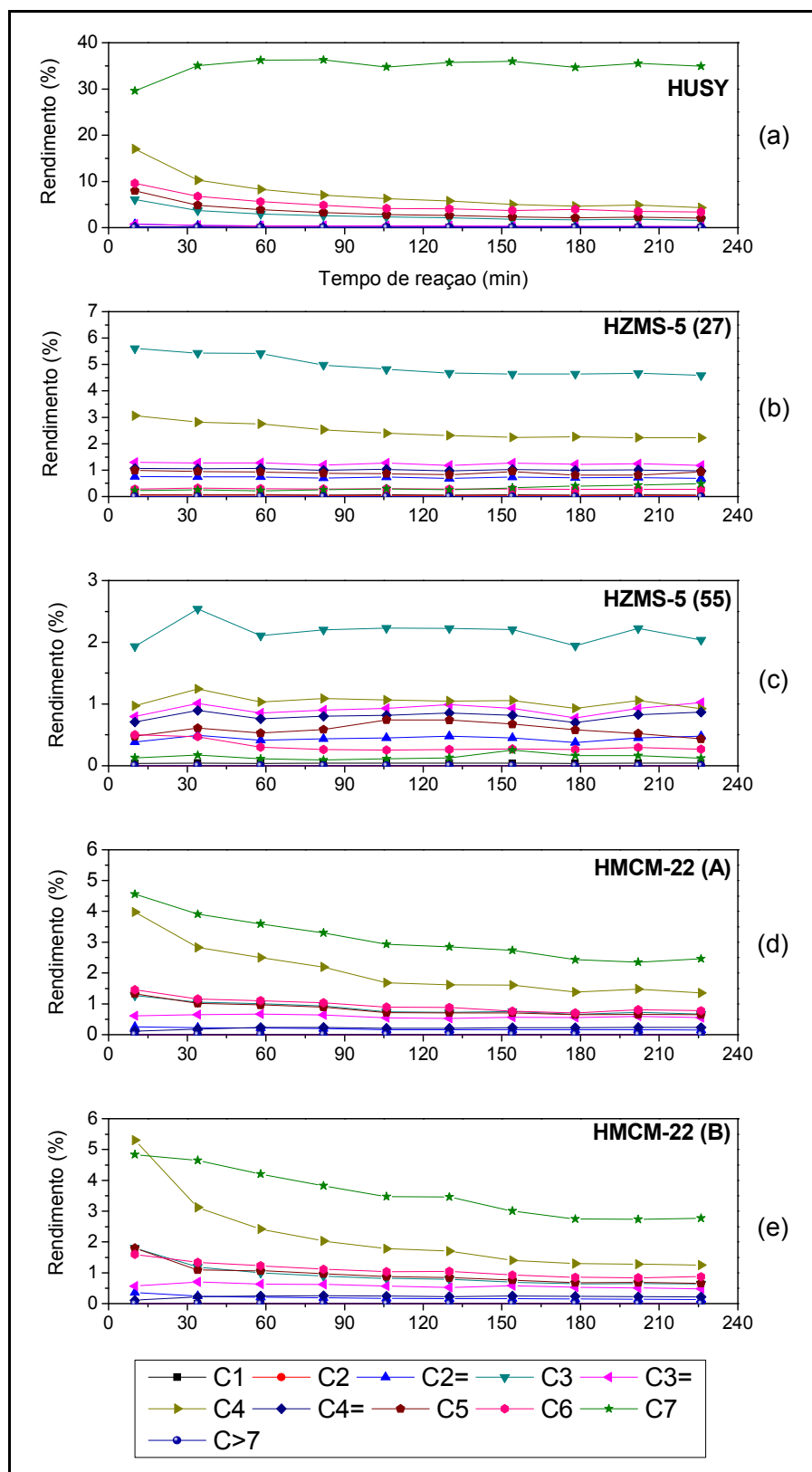


Figura 4.19 – Curvas de rendimento a C_i em função do tempo de reação para as zeólitas (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B).

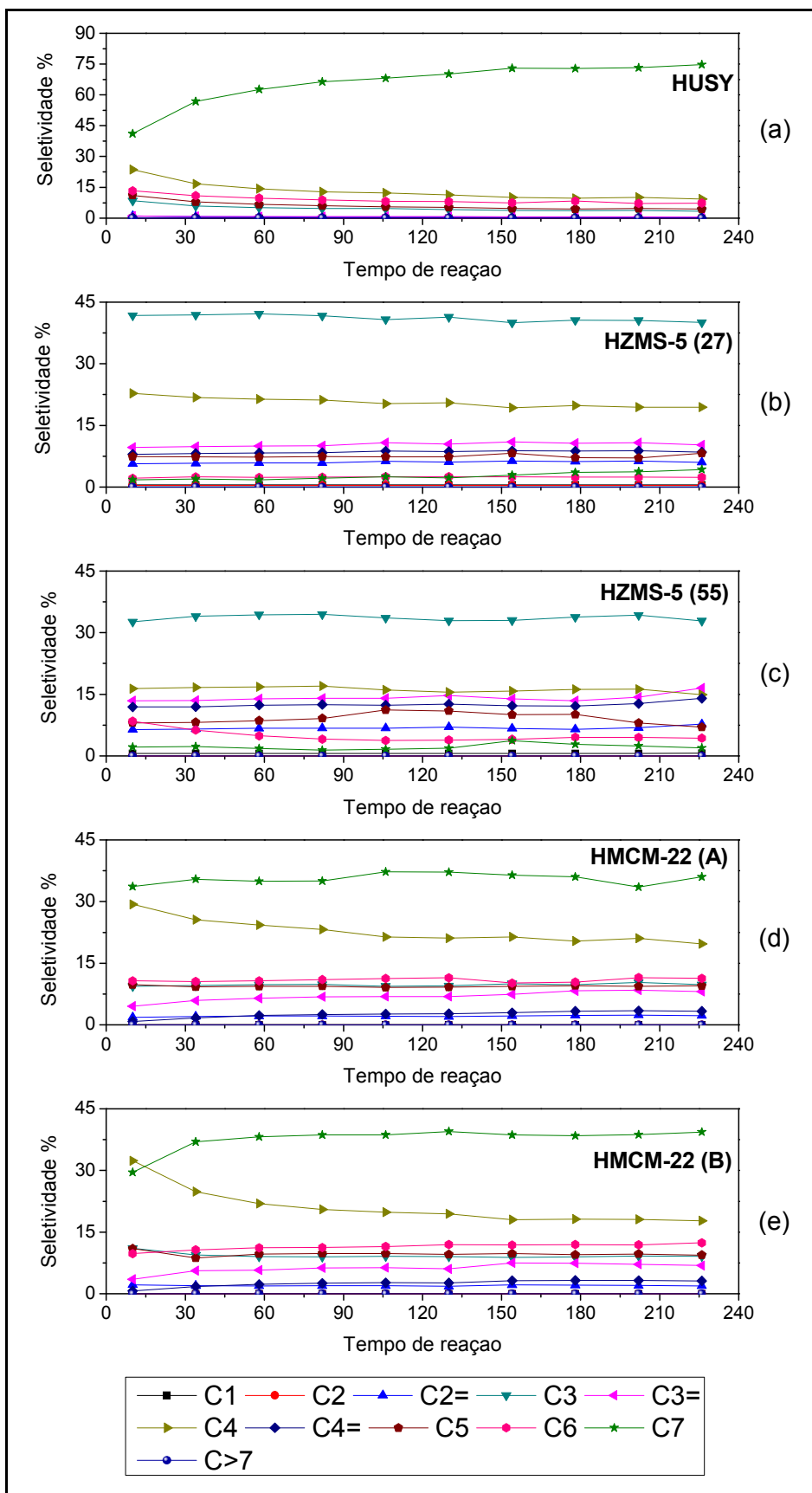


Figura 4.20 – Curvas de seletividade a C_i em função do tempo de reação para as zeólitas: (a) HUSY, (b) HZSM-5 (27), (c) HZSM-5 (55), (d) HMCM-22 (A), (e) HMCM-22 (B).

A Figura 4.21 ilustra esse resultado, sendo que na transformação do metilcicloexano, a zeólita HUSY, com maior abertura de poros (0,74 nm) apresenta menor seletividade a produtos com número de átomos de carbono menor ou igual a seis ($SC_{\leq 6}$). A HMCM-22, apesar de possuir abertura de poros semelhantes aos da HZSM-5, apresenta menor seletividade $SC_{\leq 6}$ do que a HZSM-5 devido à presença das semicavidades superficiais que possuem um diâmetro de abertura de 0,71 nm.

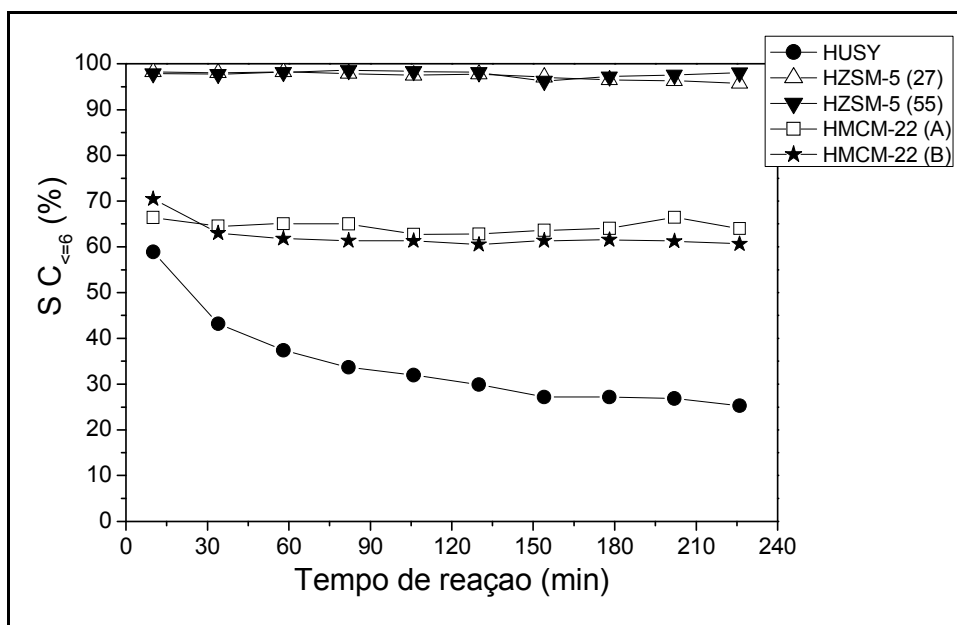


Figura 4.21 – Curvas de seletividade a produtos contendo de 1 a 6 átomos de carbono ($SC_{\leq 6}$) em função do tempo de reação para as zeólitas: HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B).

Pela análise das Figuras 4.19 e 4.20, de rendimento e seletividade respectivamente, nota-se que nenhuma das zeólitas utilizadas apresentou seletividade significativa a olefinas. Entretanto, através da Figura 4.22, que apresenta as curvas da razão molar olefinas/parafinas em função do tempo, é possível avaliar a taxa de transferência de hidrogênio, que define o maior ou menor rendimento a olefinas.

O rendimento a olefinas sobre zeólita HUSY é insignificante, principalmente quando comparada com as outras estruturas zeolíticas utilizadas neste trabalho. Essa diferença é mais uma vez atribuída ao diâmetro dos poros, sendo que quando maior o espaço disponível, maior é a ocorrência das reações de transferência de hidrogênio, e portanto menor o rendimento a olefinas. (SCOFIELD et al., 1998).

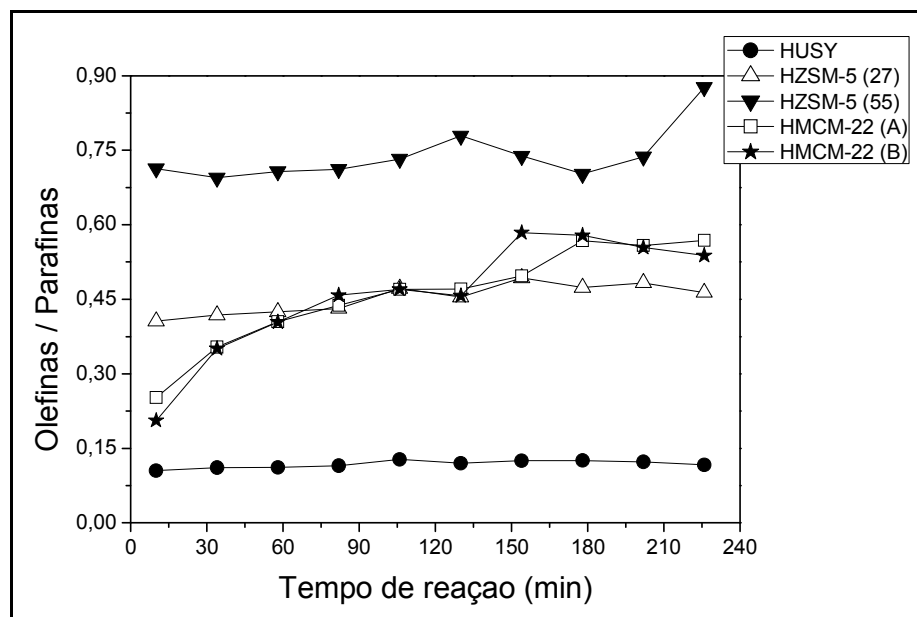


Figura 4.22 – Curvas de razão molar Olefinas/Parafinas (C_2 , C_3 e C_4) em função do tempo de reação para as zeólitas: HUSY, HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B).

Na transformação do metilcicloexano, a zeólita HMCM-22 atingiu valores mais próximos aos da HZSM-5 (com relação Si/Al próxima), no decorrer da reação, sugerindo que a desativação preferencial dos sítios externos e das supercavidades da HMCM-22 proporcione maior seletividade a olefinas leves devido à menor desativação dos sítios presentes nos canais sinusoidais delimitado por anéis de 10 membros.

A zeólita HZSM-5 (55), com menor teor de alumínio que a HZSM-5 (27), apresentou maior proporção de olefinas/parafinas, corroborando a influência do menor tamanho de poros e do menor teor de alumínio sobre o rendimento a olefinas leves.

4.2.2.3 – *Rendimento e Seletividade à Conversões Seleccionadas*

Como se verifica da Figura 4.18, na transformação do metilcicloexano não há pontos de isoconversão entre as zeólitas utilizadas (HUSY, HZSM-5 e HMCM-22), pois a conversão sobre a HUSY é consideravelmente maior. Na tentativa de se obter conversões mais próximas foi realizado um novo teste utilizando 100 mg de HUSY (Figura 4.23). Como se verifica dessa figura, o nível de

conversão ao longo do tempo foi sempre menor que o observado no primeiro teste, porém, ainda muito maior ao obtido com as outras estruturas zeolíticas.

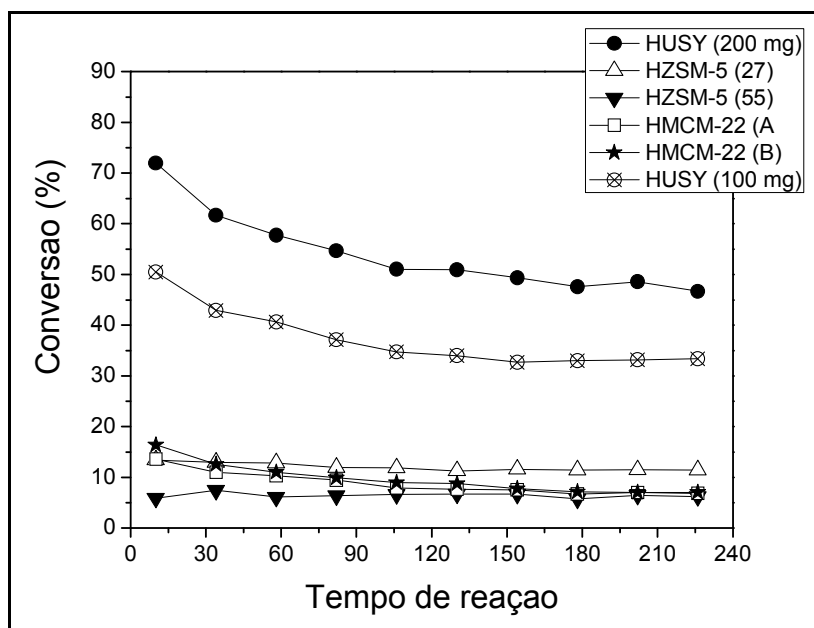


Figura 4.23 – Curvas de conversão do metilcicloexano a 400 °C em função do tempo de reação sobre as zeólitas HUSY (200 e 100 mg), HZSM-5 (27), HZSM-5 (55), HMCM-22 (A) e HMCM-22 (B).

Assim, a comparação de rendimento e seletividade foi realizada entre pontos de conversão bastante próximos a 13,5 para as zeólitas HZSM-5 (27) e HMCM-22 (A), e o menor valor de conversão obtido para a HUSY utilizando 100 mg de amostra (Tabela AP-C2, Apêndice C).

De acordo com a Tabela 4.5, que apresenta os valores de rendimento e seletividade para os pontos de conversão selecionados, confirma-se para a zeólita HUSY um valor maior para compostos com 7 átomos de carbono e para a zeólita HZSM-5 um maior rendimento a produtos de craqueamento, principalmente propano e butanos. A zeólita HMCM-22 apresenta um maior rendimento a produtos C₇, seguidos de butanos.

Tabela 4.5 – Rendimento e seletividade para conversões do metilcicloexano

| Zeólita | HUSY (100 mg) | | HZSM-5 (27) | | HMCM-22 (A) | |
|--------------------------|----------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|
| X % | 33,35 | | 13,43 | | 13,56 | |
| C_i | Rend % | Selet % | Rend % | Selet % | Rend % | Selet % |
| C₁ | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,50 | 0,00 | 0,00 |
| C₂ | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,42 | 0,00 | 0,00 |
| C₂₌ | 0,09 | 0,28 | 0,76 | 5,68 | 0,25 | 1,83 |
| C₃ | 0,72 | 2,16 | 5,61 | 41,73 | 1,27 | 9,39 |
| C₃₌ | 0,18 | 0,55 | 1,30 | 9,64 | 0,61 | 4,53 |
| C₄ | 2,23 | 6,67 | 3,06 | 22,77 | 3,97 | 29,30 |
| C₄₌ | 0,00 | 0,00 | 1,07 | 7,95 | 0,11 | 0,83 |
| C₅ | 1,12 | 3,37 | 1,00 | 7,42 | 1,33 | 9,77 |
| C₆ | 2,22 | 6,65 | 0,29 | 2,13 | 1,45 | 10,72 |
| C₇ | 26,79 | 80,31 | 0,24 | 1,75 | 4,56 | 33,62 |
| C_{>7} | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

4.3 – DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

Sabe-se que, em reações envolvendo a transformação de hidrocarbonetos sobre sítios ácidos, a desativação do catalisador ocorre principalmente devido à deposição de coque, obstruindo os sítios catalíticos. O coque é resultado da formação de poliaromáticos através das sucessivas reações de alquilação, ciclização e desidrogenação, sendo a maioria delas reações bimoleculares. Assim sendo, a acidez e a estrutura porosa das zeólitas desempenham um papel importante na desativação pelo coque. Os centros ácidos mais fortes (e, portanto os mais ativos) são os primeiros a se desativarem. A estrutura porosa das zeólitas está associada à desativação por bloqueio dos poros, que pode ter efeito desativante muito mais acentuado que a cobertura dos centros, bastando apenas uma molécula de coque para impedir o acesso a vários centros ativos (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

A partir das Figuras 4.13 e 4.18, que mostram a conversão de cicloexano e metilcicloexano, respectivamente, verifica-se uma considerável perda de atividade das zeólitas HUSY e HMCM-22 com o tempo de reação.

De acordo com os resultados das análises de teor carbono realizadas com as zeólitas após avaliação catalítica, verifica-se que todas apresentam teores de carbono (Tabela 4.6), o que evidencia a presença de material carbonáceo (coque) depositado sobre a superfície desses sólidos, o qual deve ser o responsável pela desativação desses materiais durante a reação.

Coerente com a maior perda de atividade apresentada pelas zeólitas HUSY e HMCM-22, a Tabela 4.6 mostra que a quantidade de coque formado sobre essas zeólitas é substancialmente maior que o encontrado na zeólita HZSM-5. Nos resultados do presente trabalho, a menor formação de coque na HZSM-5 se explica, muito mais, pelo espaço restrito no interior dos seus poros para a formação de intermediários de alto peso molecular precursoras de coque, do que pela menor densidade de sítios ácidos, quando comparada à densidade desses sítios com os da zeólita HUSY. O coque que se forma na HZSM-5 (Tabela 4.6) deve estar localizado na superfície externa dos cristais, cuja área externa foi, também, menor do que as outras zeólitas (Tabela 4.2).

Em relação à formação de coque e a consequente desativação das zeólitas, estas ocorrem muito acentuadamente nos primeiros instantes da reação (Figuras 4.13 e 4.18). Esse comportamento mostra que no início da reação uma grande quantidade de sítios não são mais acessíveis ao reagente, indicando a ocorrência de bloqueio de poros como mecanismo predominante de desativação (GUISNET e RIBEIRO, 2004). Essa desativação ocorre de maneira concomitante com a desativação dos sítios externos (CERQUEIRA, et al., 1999).

A acentuada desativação por bloqueio de poros que ocorre nas zeólitas HUSY e HMCM-22 se explica pela presença de cavidades, em cujos espaços há a ocorrência de reações bimoleculares (SCOFIELD et al., 1998) com formação de produtos volumosos, os quais não conseguem difundir para o exterior das cavidades. A dificuldade de difusão dessas moléculas volumosas é mais acentuada na zeólita HMCM-22, cujas cavidades possuem aberturas de acesso delimitadas por anéis de 10 membros. Deve notar-se ainda que, na zeólita HMCM-22 a ocorrência de reações bimoleculares é também favorecida na sua expressiva

maior área superficial externa (Tabela 4.2) (MIHINDOU-KOUMBA et al., 2001). Esses fatores podem ser apontados como os responsáveis pelo maior conteúdo de carbono (coque) que ocorre na HMCM-22 em ambas as reações estudadas (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Teor mássico de carbono (%) nas zeólitas após ensaio catalítico.

| Zeólita | Cicloexano | Metilcicloexano |
|----------------|-------------------|------------------------|
| HUSY | 4,04 | 6,78 |
| HZSM-5 (27) | 1,98 | 2,66 |
| HZSM-5 (55) | 1,38 | 2,56 |
| HMCM-22 (A) | 4,99 | 6,93 |

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Todas as zeólitas utilizadas se mostraram ativas na conversão do cicloexano e metilcicloexano. Porém, a atividade em termos de conversão, rendimento e seletividade, foi dependente das características físicas e químicas de cada catalisador, em particular das características do sistema poroso, tamanho de cristalito e teor de alumínio.

O metilcicloexano foi mais reativo, em relação ao cicloexano, o qual gerou maiores níveis de conversão. Esse resultado foi atribuído ao fato da molécula do metilcicloexano apresentar em sua estrutura um carbono terciário, que facilita a formação do carbocátion terciário, de maior estabilidade.

Entre as zeólitas estudadas, observou-se que a HUSY alcançou maiores conversões, devido ao maior número de sítios ativos e menor tamanho de cristalito que as zeólitas HZSM-5, e apresentou maior seletividade a produtos de isomerização. Por outro lado, as zeólitas HZSM-5 apresentaram melhores rendimentos a produtos de craqueamento (hidrocarbonetos leves) e maiores seletividades a olefinas leves, principalmente $C_{3=}$ e $C_{4=}$. Sendo que essa seletividade diminui com o aumento do número de sítios ativos, o que favorece a ocorrência de reações bimoleculares de transferência de hidrogênio. A ocorrência de uma maior ou menor atividade nas reações de craqueamento evidencia que além das propriedades analisadas, a força ácida deve, também, ser considerada. A zeólita HMCM-22, por apresentar dois sistemas de canais distintos e uma extensa área superficial externa com a presença de semicavidades, combina as seletividades individuais de cada sistema, resultando numa distribuição mista de produtos de craqueamento e isomerização.

A desativação por deposição de coque se mostrou muito mais dependente do tipo de estrutura zeolítica (canais e cavidades) do que do teor de Al presente, pois, a desativação foi mais significativa nas zeólitas contendo cavidades,

como é o caso das zeólitas HUSY e HMCM-22, que permitem a formação de moléculas volumosas precursoras do coque.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na continuidade do estudo apresentado, sugere-se otimizar os procedimentos experimentais de forma a obter resultados que permitam compreender melhor os mecanismos de reação envolvidos e sua relação com as propriedades físico-químicas das zeólitas estudadas.

A utilização de outras moléculas naftênicas é também necessária no sentido de melhorar a compreensão dos processos de transformação desse tipo de composto e poder encontrar uma molécula modelo que possa ser usada em estudos comparativos envolvendo diferentes catalisadores.

Em relação ao catalisador, sugere-se a utilização de outras estruturas zeolíticas que promovam primeiramente a abertura do anel e na sequência permitam a seletividade a olefinas leves. A zeólita ITQ-2, obtida a partir da deslaminação da MCM-22, pode ser uma estrutura interessante, pois essa estrutura não apresenta supercavidades, as que como discutido, favorecem as reações de isomerização e transferência de hidrogênio e contribuem fortemente para a desativação da MCM-22.

Propõe-se outros estudos envolvendo o uso de zeólitas MCM-22 com outras razões Si/Al, e a desaluminização da zeólita USY utilizada, de maneira a se obter uma razão Si/Al mais próxima às das estruturas MCM-22 e ZSM-5.

Por fim, a temperatura de reação, vazões de reagente e gás de arraste e massa de catalisador devem ser, também, variáveis a serem consideradas em estudos posteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Processo de Refinação. Instituto Brasileiro de Petróleo. **Apostila do Curso Refino de Petróleo** 05 a 09 de agosto de 2002.

ABBOT, J.; Active sites and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY; **Journal of Catalysis**, 123, 383-395, 1990.

ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B.W. Catalytic Reactions of Cyclooctane and Ethylcyclohexane on HY Zeolite; **Journal of Catalysis**, 107, 571-578, 1987.

ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B.W. Catalytic Reactions of Methylcyclopentane on HY Zeolite; **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 67, 833 – 838, 1989.

ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B.W.; Reactions of Cyclopentane on HY Zeolite; **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 66, 637 – 643, 1988.

ALMEIDA, M.B.B., PIMENTA, R.D.M., **Catalisadores – Parte I – Conceitos Básicos, Componentes e Tecnologias**, Curso funcional de Craqueamento Catalítico Fluido – FCC, Universidade Petrobrás, Petrobrás, 2004.

ANP – Site da Agência Nacional do Petróleo - http://www.anp.gov.br/petro/refino_esquema_producao.asp - Acessado em 2008.

BAERLOCHER, CH., MEIERS, W.M., OLSON, D.H. **Atlas of Zeolite Framework Types**, 5ª Edição, Elsevier, 2001.

BARRER, R. M. – Synthesis of Zeolites. In: DRŽAJ, B.; HOČEVAR, S. PEJOVNIK, S. **Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application**, Studies in Surface Science and Catalysis, 24, 1-26, 1985.

- BRAGA, A. A. C, MORGON, N. H., Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, 30 (1), 178-188, 2007.
- BRANCO, D.A.C., SZKLO, A.S., GOMES, G.L., Desafios e oportunidades tecnológicas para o refino de petróleo: o caso de uma refinaria no Brasil. **Petro & Química**, 306, 44-48, 2008.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. J., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers., **Journal of the American Chemical Society**. 60, 309-319, 1938.
- CAMBLOD, M. A.; CORMA, A.; DIAZ-CABANAS, M. J.; BAERLOCHER, C., J. Synthesis and Structural Characterization of MWW Type Zeolite ITQ-1, the Pure Silica Analog of MCM-22 and SSZ-25. **The Journal of Physical Chemistry B**, 102, 44-51, 1998.
- CERQUEIRA, H.S., MAGNOUX, P., MARTIN, D., GUISET, M. Effect of contact time on the nature and location of coke during methylcyclohexane transformation over a USHY zeolite. In: DELMON, B.; FROMENT, G.F. **Catalyst Deactivation 1999**. Studies in Surface and Science Catalysis, 126, 105-112, 1999.
- CERQUEIRA, H.S., MIHINDOU-KOUMBA, P.C., MAGNOUX, P., GUISET, M. Methylcyclohexane Transformation over HFAU, HBEA and HMF1 Zeolites: I. Reaction Scheme and Mechanisms. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 40, 1032-1041, 2001.
- CHENG, W-C., RAJAGOPALAN, K.; Conversion of cyclohexane over Y-zeolites: A model reaction for hydrogen transfer. **Journal of Catalysis**, 119, 354-358, 1989.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Ed. Moderna; EDUSP, 1981.
- CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. Editora Egard Blücher Ltda: São Paulo, 1973.
-

- CORMA A., ORCHILLER, A. V., Formation of products responsible for motor and research octane of gasolines produced by cracking: The implication of framework Si/Al ratio and operation variables **Journal of Catalysis**, 115, 551-566, 1989
- CORMA, A., MOCHOLI, F., ORCHILLES, A. V., KOERMER, G.S., MADON, R. J. Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts. **Applied Catalysis**, 67 (1), 307-324, 1991.
- CORMA, A.; CORELL, C.; MARTÍNEZ, A.; PÉREZ-PARIENTE, J., Insight into the pore structure of zeolite MCM-22 through catalytic tests. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H.G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. **Zeolites and Related Microporous Materials : state of the art 1994**. Studies in Surface Science and Catalysis, 84A, 859-866, 1994.
- CORMA, A., CORELL, C., PÉREZ-PARIENTE, J., Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite, **Zeolites**, 15, 2-8, 1995.
- CORMA, A.; CORELL, C.; PÉREZ-PARIENTE, J.; GUIL, J.M.; GUIL-LÓPEZ, R.; NICOLOPOULOS, S.; CALBET, J.G.; VALLET-REGIT, M. Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure. **Zeolites**, 16, 7-14, 1996.
- CORMA, A., Sorption, diffusion and catalytic properties of zeolites containing 10- and 12-member ring pores in the same structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, 21, 487-495, 1998.
- CORMA, A., ORCHILLÉS, A.V. Current views on the mechanism of catalytic cracking. **Microporous and Mesoporous Material**, 35-36, 21-30, 2000.
- CORMA, A.; MARTÍNEZ-SORIA, V.; SCHNOEVELD, E. Alkylation of Benzene with Short-Chain Olefins over MCM-22 Zeolite: Catalytic Behaviour and Kinetic Mechanism. **Journal of Catalysis** 192, 163–173, 2000.
- CORMA, A.; GONZÁLES-ALFARO, V.; ORCHILLÉS, A. V. Decalin and Tetralin as Probe Molecules for Cracking and Hydrotreating the Light Cycle Oil.
-

Journal of Catalysis, 200 (1), 34-44, 2001.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeólitas as catalysts. **Journal of Catalysis**, 216, 298-312, 2003.

COSTA, A.F., CERQUEIRA, H.S, FERREIRA, J.M.M.,RUIZ, N.M.S., MENEZES, S.M.C. BEA and MOR as additives for light olefins production. **Applied Catalysis A: General**, 319, 137-143, 2007.

DE LA PUENTE, G., SEDRAN, U., Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts. A new approach for cyclohexane as a test reactant. **Chemical Engineering Science**, 55, 759-765, 2000.

DE LA PUENTE, G., SEDRAN, U.; Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeolite FCC catalysts; **Applied. Catalysis. A:General**, 144, 147-158, 1996.

DEGNAN, T.F., CHITNIS, G.K., SHIPPER, P.H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. **Microporous and Mesoporous Materials**, 35-36, 245-252, 2000.

DU, H., OLSON, D.H. Surface Acidic Properties of A HMCM-22 Zeolite: Collidine Poisoning and Hydrocarbon Adsorption Studies. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106, 395-400, 2002.

DU, H.; FAIRBRIDGE, C.; YANG, H.; RING, Z. The chemistry of selective ring-opening catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 294 (1), 1-21, 2005.

FIGUEIREDO, J. L. Caracterização por Adsorção: Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos. In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., MACHADO, F. J., **2º Curso Ibero – Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**. São Carlos, Brasil, 2001.

FLANIGEN, E.M. Zeolites and Molecular Sieves. An Historical Perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 11-35, 2001.

- FU, J.; DING, C. Study on alkylation of benzene with propylene over MCM-22 zeolite catalyst by in situ IR. **Catalysis Communications** 6, 770–776, 2005.
- GIANETTO G., Zeolitas: **Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- GROEN, J. C., **Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication**, PhD Thesis, Delf University of Technology, The Netherlands, 225f., 2007
- GUINET, M., RIBEIRO, F. R., **Zeólitos: Um nanomundo a servido da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- JENTYS, A.; LERCHER, J.A. Techiques of zeolite characterization. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 345-386, 2001.
- KARGE, H.G. Coke formation on zeolites. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 707–746, 2001.
- KOUWENHOVEN, H.W.; KROES B., Preparation of zeolite catalysts. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 673-706, 2001.
- KUBIČKA D., KUMAR N., MÄKI-ARVELA P., TIITTA M., NIEMI V., SALMI T., MURZIN D. YU. Ring opening of decalin over zeolites: I. Activity and selectivity of proton-form zeolites. **Journal of Catalysis**, 222 (1), 65-79, 2004.
- LAFORGE, S.; AYRAULT, P.; MARTIN, D.; GUINET, M. Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors. **Applied Catalysis A: General**, 279, 79–88, 2005.
- LAWTON, S.L., FUNG, A.S., KENNEDY, G.J., ALEMANY, L.B., CHANG, C. D.,
-

HATZIKOS G.H., LISSY, D.N., RUBIN, M.K., TIMKEN, H-K. C., STEUERNAGEL, S., WOESSNER, D.E., Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization, **The Journal of Physical Chemistry**, 100, 3788-3798, 1996.

LAWTON, S.L., LEONOWICZ, M.E., PARTRIDGE, R.B., CHU, P., RUBIN, M.K. Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals, **Microporous and Mesoporous Materials**, 23 (1-3), 109-117, 1998.

LEONOWICZ, M. E.; LAWTON, J. A.; LAWTON, S. L.; RUBIN, M. K., MCM-22: a molecular sieve with two independent multidimensional channel systems, **Science**, 264 (5167), 1910 -1913, 1994.

LIPPENS, B. C.; BÔER, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts .V. T. Method. **Journal of Catalysis**, 4, 319-323, 1965.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise, **Química Nova**, 24 (6), 885-892, 2001.

MAESEN, T.; MARCUS, B. The Zeolite Scene – An Overview. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 1-9, 2001.

MARQUES, A. L. S. **Preparação de MCM-22 em sistemas estático e agitado**. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, 144f., 2000.

MARQUES, A.L.S., MONTEIRO, J.L.F., PASTORE, H.O., Static crystallization off zeolite MCM-22 and MCM-49. **Microporous and Mesoporous Materials**. 32, 131-145, 1999.

MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. Introduction to Acid Catalysis with Zeolites in Hydrocarbon Reactions. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**, Studies in Surface Science and Catalysis, 633-671, 2001.

- MARTINS, A.; SILVA, J. M.; HENRIQUES, C.; RIBEIRO, F. R.; RIBEIRO, M. F. Influence of rare earth elements La, Nd and Yb on the acidity of H-MCM-22 and H-Beta zeolites. **Catalysis Today**, 107–108, 663–670, 2005.
- MARTINS, C. A. **Introdução da Concorrência e Barreiras à Entrada na Atividade de Refino de Petróleo no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Economia) – Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 112f., 2003.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação Catalítica De Peneiras Moleculares Básicas Micro E Mesoporosas. **Química Nova**, 29 (2), 258-364, 2006.
- MASCARENHAS, A. J. S., **Utilização dos Zeólitos Fe-,Co- e Cu-MCM-22 na Decomposição dos Óxidos de Nitrogênio** – Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 236 f., 2004.
- MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H.; PASTORE, H. O. Transition Metal Exchanged-MCM-22 Catalysts for N₂O Decomposition. In GALARNEAU, A.; RENZO, F. Di; FAJULA, F., VEDRINE, J. **Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century**. Studies in Surface Science and Catalysis. 135, 322, 2001.
- MATIAS, P.; LOPES, J.M.; LAFORGE, S.; MAGNOUX, P.; RUSSO, P.A.; RIBEIRO CARROTT, M.M.L, GUISET, M. Methylcyclohexane transformation over HMCM-22 zeolite: Mechanism and location of the reactions. *Journal of Catalysis*, 259, 190-202, 2008.
- MELONI, D.; MARTIN, D.; GUISET, M. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 2. *n*-Heptane cracking: activity, selectivity and deactivation by coking. **Applied Catalysis A: General**, 215, 67–79, 2001.
- MIHINDOU-KOUMBA, P. C.; CERQUEIRA, H.S.; MAGNOUX, P.; GUISET, M. Methylcyclohexane transformation over HFAU, HBEA, and HMF1 zeolites: II. Deactivation and coke formation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 40, 1042-1051, 2001.
-

- OKUMURA, K.; HASHIMOTO, M.; MIMURA, T.; NIWA, M. Acid Properties and Catalysis of MCM-22 with Different Al Concentrations. **Journal of Catalysis**, 206, 23–28, 2002.
- OLIVEIRA, E. C. – **Nanoreatores Zeolíticos** - Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 148 f., 2003.
- OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, 85 (15), 2238-2243, 1981.
- PALELLA, B. I.; PIRONE, P.; RUSSO, G.; ALBUQUERQUE, A.; PASTORE, H.O.; CADONI, M.; FRACHE, A.; MARCHESE, L. On the activity and hydrothermal stability of CuMCM-22 in the decomposition of nitrogen oxides: a comparison with CuZSM-5. **Catalysis Communications**, 5, 191–194, 2004.
- PDE 2008-2017 - **Plano Decenal de Energia 2008-2017**, EPE – Empresa de Pesquisa Energética do Ministério de Minas e Energia. Disponível em www.epe.gov.br (Acessado em Janeiro de 2009).
- PERGHER, S. B.C., CORMA, A., FORNÉS, V., Preparación y Caracterización de la Zeolita MCM-22 y de su Precursor Laminar. **Química Nova**, 26 (6), 785-802, 2003.
- PETROBRAS. **Relatório Anual 2003**. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br/ri/port/ConhecaPetrobras/RelatorioAnual/RelatorioAnual.asp> (Acessado em Janeiro de 2009).
- PIRES, C.T.G.V.M.T., **Síntese de Peneiras Moleculares de Carbono a partir da Replicação dos Zeólitos Y e MCM-22**, Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 2006.
- RAVISHANKAR, R.; BHATTACHARYA, D.; JACOB, N. E.; SIVASANKER, S. Characterization and catalytic properties of zeólita MCM-22, **Microporous Materials**. 4, 83-93, 1995.
-

- RIGOREAU, J.; LAFORGE, S.; GNEP, N.S.; GUISET, M. Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions. **Journal of Catalysis**, 236, 45–54, 2005.
- RITTER, R. E., CREIGHTON, J. E., ROBERIE, T. G., CHIN, D. S., EWEAR, C. C. Catalytic Octane from the FCC. **NPRA Meeting**, 23-25, 1986.
- ROSSINSKII, A.M., GAIRBEKOV, T.M., KHADZIEV, S.N., Some Peculiarities of Cyclohexane Conversion on Zeolite Catalysts, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 28 (2): 347-352, 1985.
- RUBIN, M. K.; CHU, P., U. S. Patent 4 959 325, 1990
- SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook, Design, Operation and Troubleshooting of FCC facilities**. Second Edition, Gulf Professional Publishing, 2000.
- SCHERZER, J., Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, 31 (3), 215-354, 1989.
- SCOFIELD, C. F.; BENAZZI, E.; CAUFFRIEZ, H.; MARCILLY, C. Methylcyclohexane conversion to light olefins. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 15 (2), 218-224, 1998.
- SHANGA, Y.; ZHANGA, W.; JIAA, M.; YANGA, P.; JIANGA, D.; WU, T. Selective skeletal isomerization of *n*-butene over modified mcm-22 zeolite catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 85 (2), 245-251, 2005.
- SHREVE, R.N.; BRINK, JR.J.A. **Chemical Process Industries**, 4^a Ed, McGraw-Hill, 1977, trad.port. “Indústrias de Processos Químicos”, 4^a Edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 1980.
- SILVA, C.R., **Formação de Mesoporos na Síntese de Zeólitas ZSM-5 via Nanomoldagem – Avaliação no Craqueamento de n-Decano**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de
-

Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 126f., 2008-a.

SILVA, E.D., **Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY – Avaliação na Redução de NO com CO.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 105f., 2008-b.

SZKLOA, A. S., MACHADO, G., ROBERTO SCHAEFFER, R., SIMÕES, A.F., MARIANO, J.B. – Placing Brazil's heavy acid oils on international markets - **Energy Policy**, 34 (6), 692–705, 2006.

TAVARES, M. E. E. **Análise do Refino No Brasil: estado e perspectivas - uma análise “cross-section”.** 2005. Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento Energético), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

TOREM, M.; LAM, Y. L.; ALVARENGA, C. Soluções catalíticas para aplicações de fronteira no processo de FCC. **FCC en Revista**, 45, 6-17, 2005. (disponível em www.fccsa.com.br).

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B., **Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites**, 4ª Edição. Elsevier, Amsterdam, 2001.

TSAI, C., ZHONG, C., WANG, I., LIU, S., CHEN, W., TSAI, T. Vapor phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone. **Applied Catalysis A: General**, 267, 87-94, 2004.

UNVERRICHT, S.; HUNGER, M.; ERNST, S.; KARGE, H. G.; WEITKAMP, J., Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization. In: WEITKAMP, J.; KARGE, H.G.; PFEIFER, H.; HÖLDERICH, W. **Zeolites and Related Microporous Materials : state of the**

art 1994, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84A, 37-44, 1994.

WANG, S.; LI, H.; XU, L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, 295, 71–78, 2006.

YUNES, S. Caracterização por Adsorção: Fisissorción en sólidos microporosos. In: CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., MACHADO, F. J., **2º Curso Ibero – Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**. São Carlos, Brasil, 2001.

ZHU, X.; LIU, S.; SONG, Y.; XIE, S.; XU, L. Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethene on MCM-22 zeolite. **Applied Catalysis A: General**, 290, 191–199, 2005.

APÊNDICES

APÊNDICE A

AP – A.1 – Cromatogramas – Cicloexano.

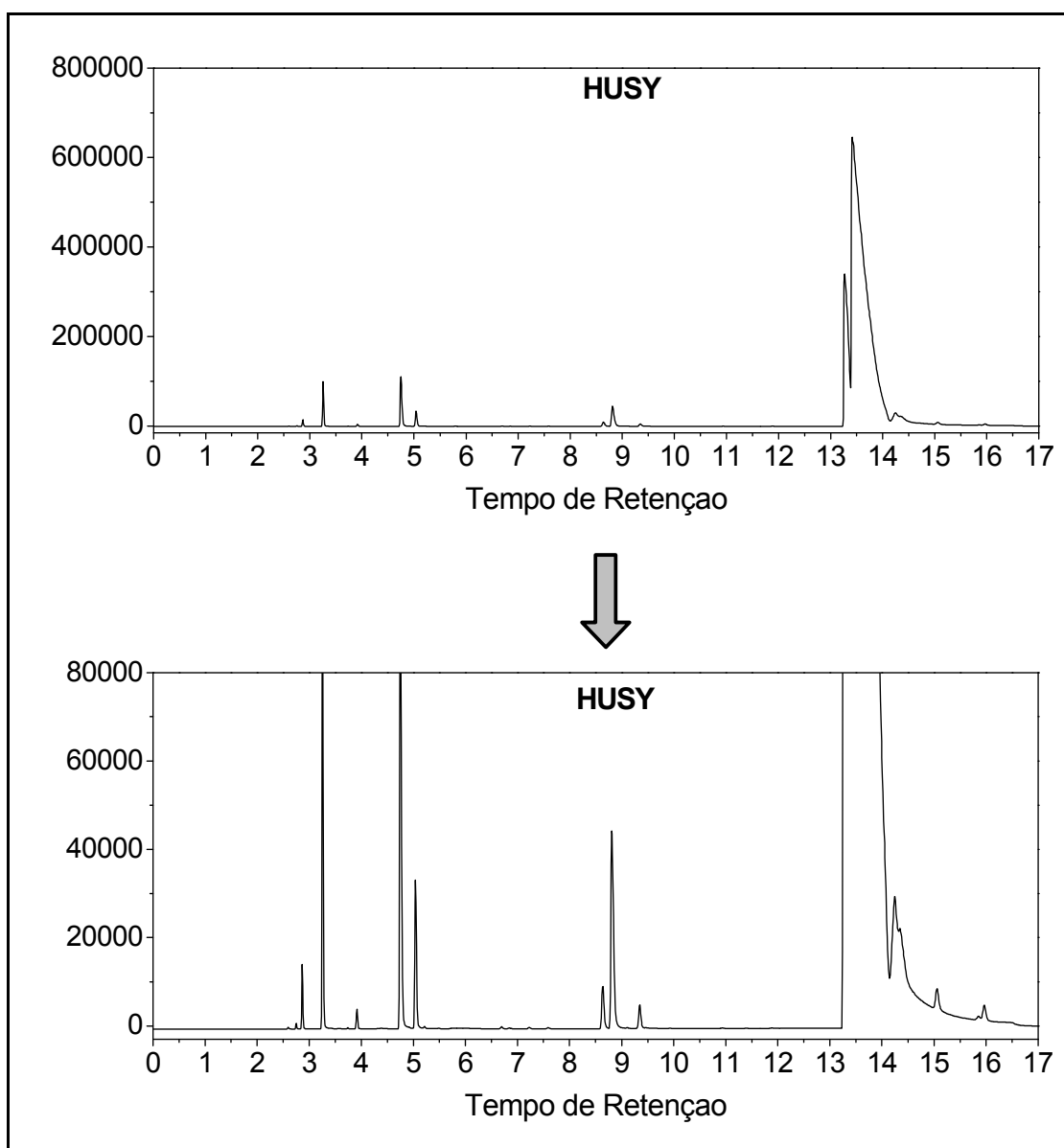


Figura AP.A.1 – Cromatograma obtido das reações com cicloexano sobre a zeólita HUSY.

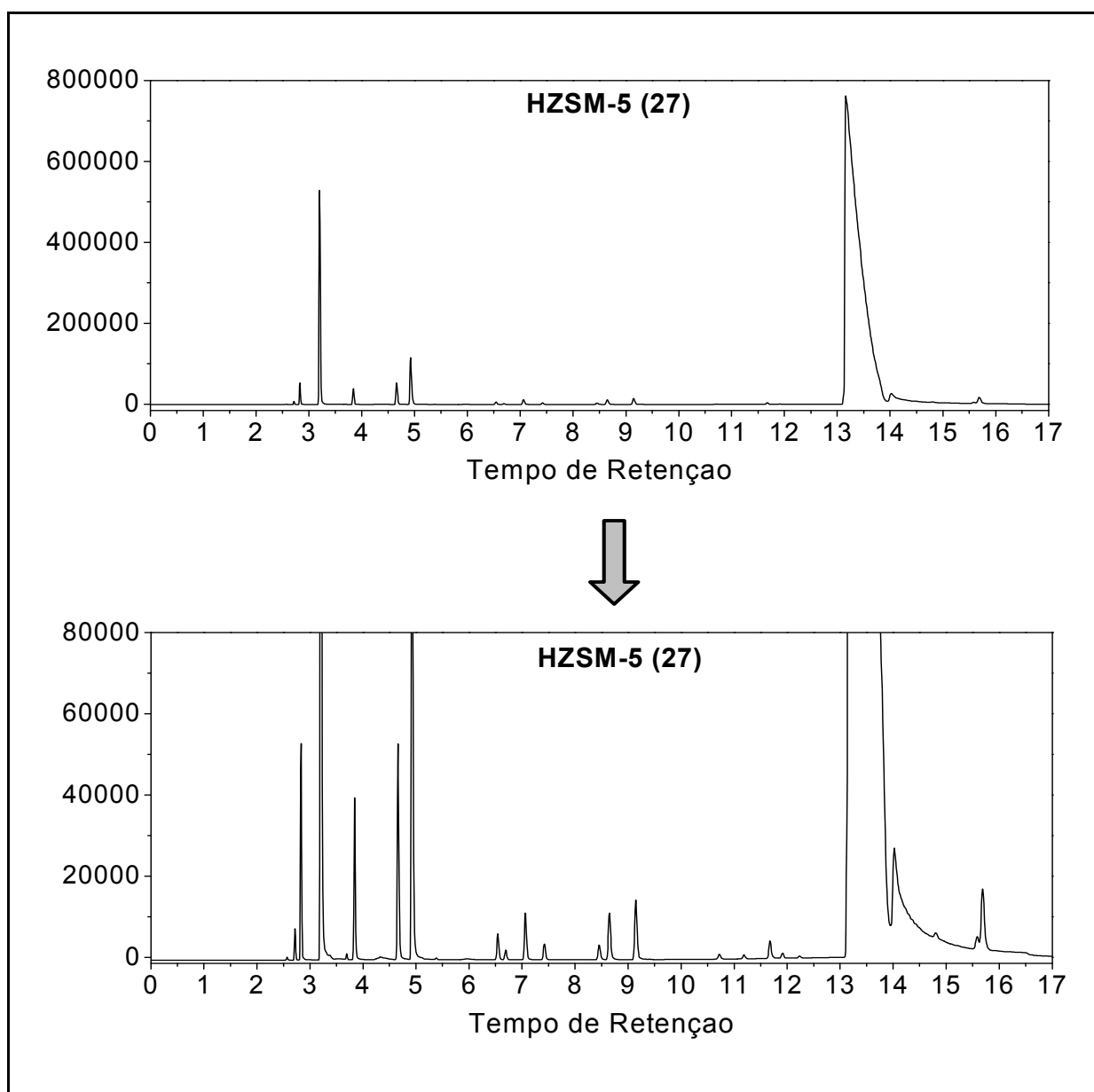


Figura AP.A.2 – Cromatograma obtido das reações com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27).

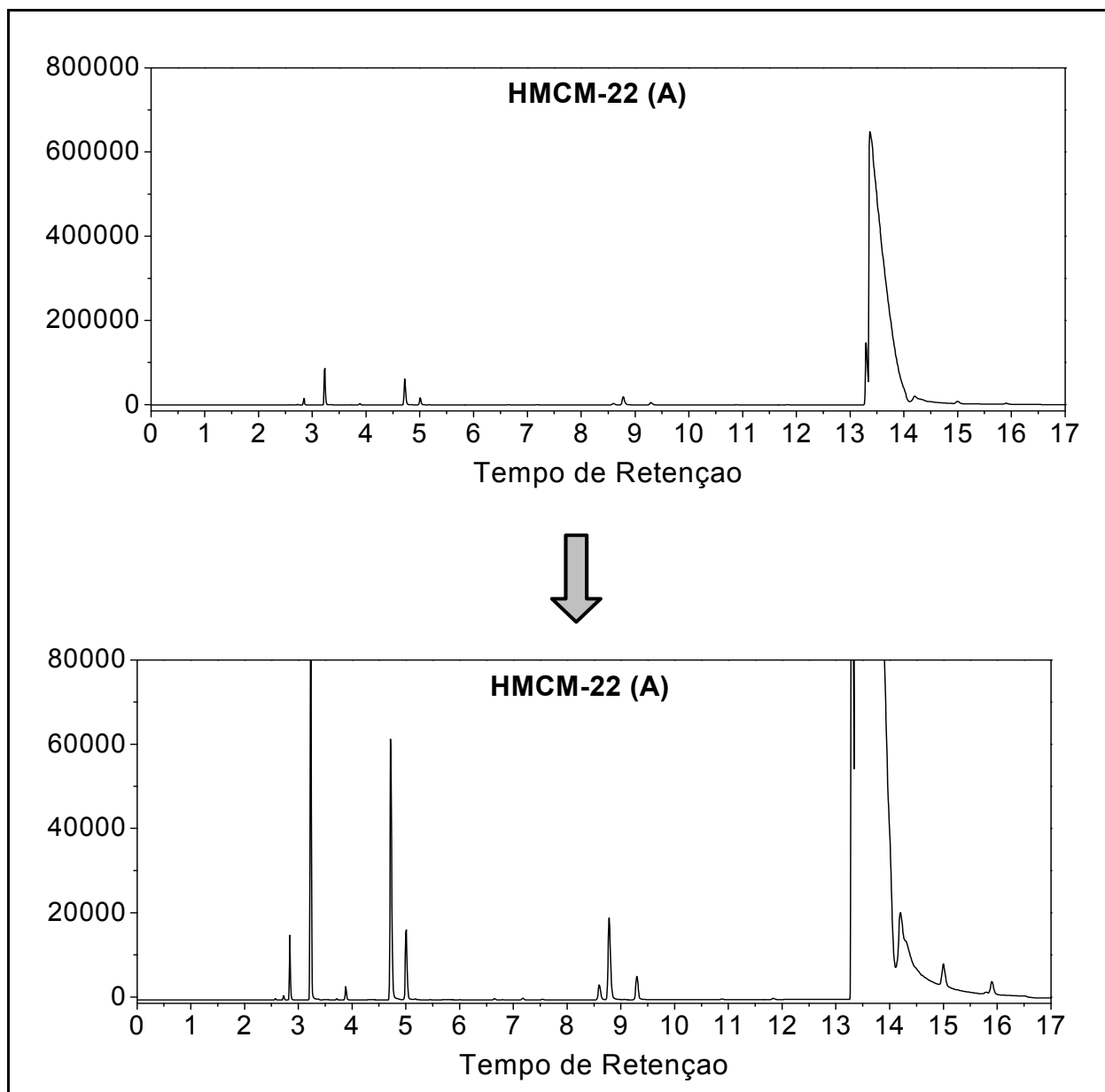


Figura AP.A.3 – Cromatograma obtido das reações com cicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A).

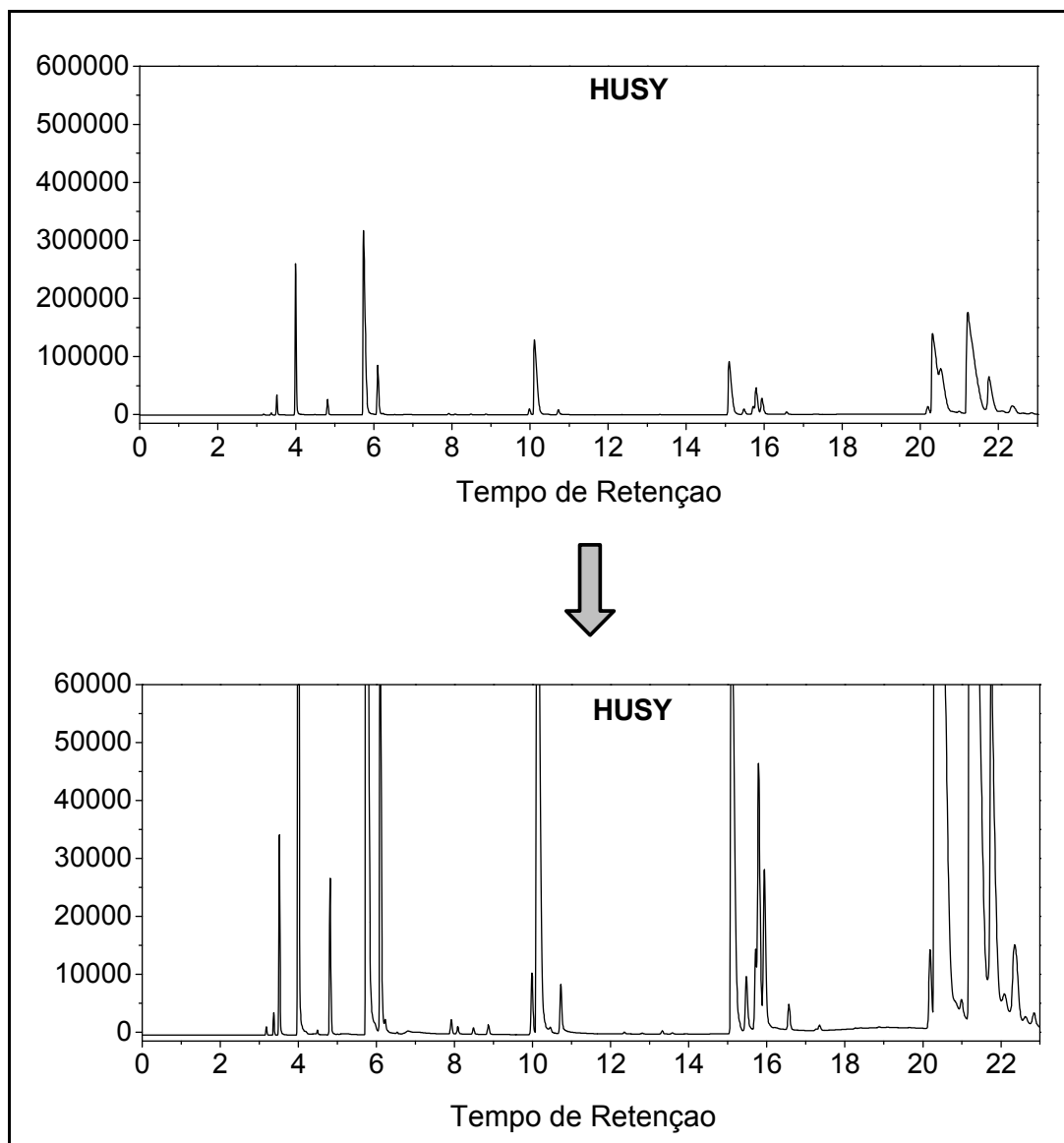
AP – A.2 – Cromatogramas – Metilcicloexano.

Figura AP.A.4 – Cromatograma obtido das reações com metilcicloexano sobre a zeólita HUSY.

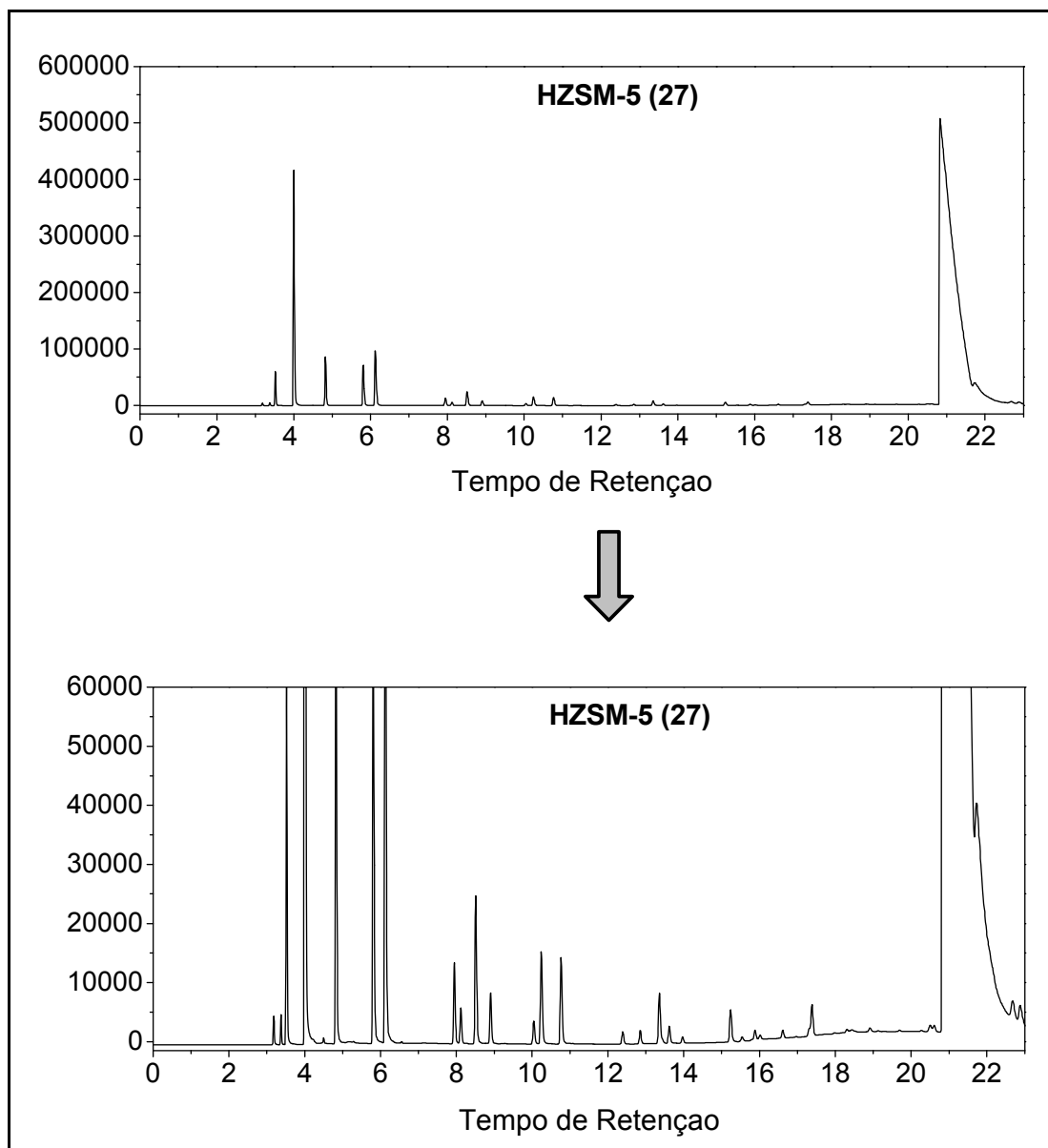


Figura AP.A.5 – Cromatograma obtido das reações com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27).

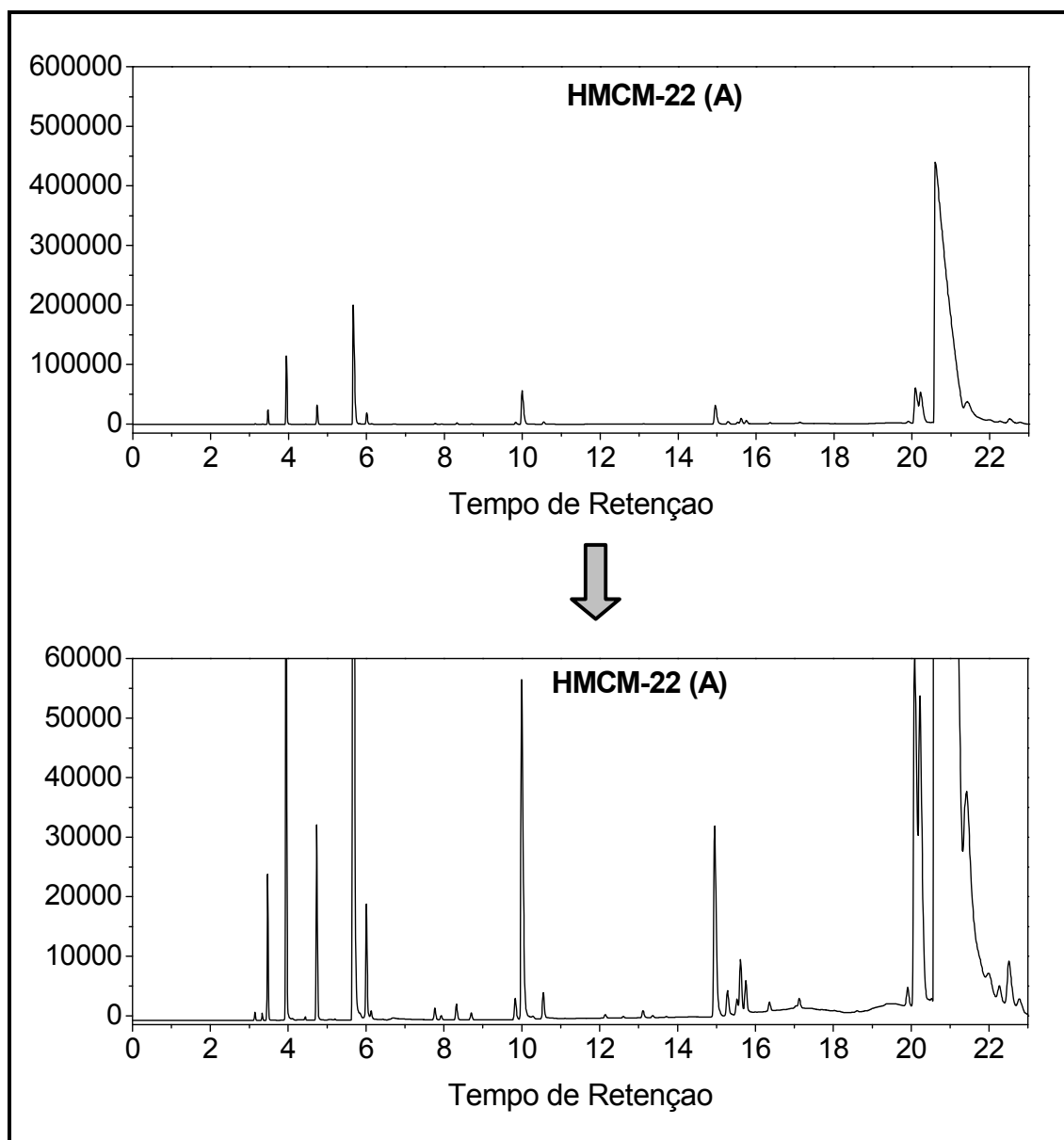


Figura AP.A.6 – Cromatograma obtido das reações com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22.

APÊNDICE B

AP – B.1 – Quadros de Rendimento e Seletividade do Cicloexano

AP – B.1.1 – HUSY

Quadro AP-B.1 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com cicloexano sobre a zeólita HUSY.

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|----------|
| | C_1 | C_2 | $C_{2=}$ | C_3 | $C_{3=}$ | C_4 | $C_{4=}$ | C_5 | C_6 | $C_{>6}$ |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 1,02 | 0,05 | 2,22 | 0,00 | 1,22 | 11,64 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,59 | 0,03 | 1,24 | 0,00 | 0,69 | 9,42 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,48 | 0,03 | 0,98 | 0,00 | 0,55 | 8,39 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,42 | 0,00 | 0,84 | 0,00 | 0,47 | 7,95 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,35 | 0,00 | 0,70 | 0,00 | 0,40 | 7,11 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,35 | 0,00 | 0,69 | 0,00 | 0,39 | 7,21 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,31 | 0,00 | 0,61 | 0,00 | 0,35 | 6,90 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,30 | 0,00 | 0,59 | 0,00 | 0,35 | 6,90 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,29 | 0,00 | 0,56 | 0,00 | 0,32 | 6,62 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,27 | 0,00 | 0,53 | 0,00 | 0,31 | 6,39 | 0,00 |

Quadro AP-B.2 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com cicloexano sobre a zeólita HUSY.

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-------|----------|
| | C_1 | C_2 | $C_{2=}$ | C_3 | $C_{3=}$ | C_4 | $C_{4=}$ | C_5 | C_6 | $C_{>6}$ |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 0,85 | 6,25 | 0,33 | 13,64 | 0,00 | 7,48 | 71,45 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,00 | 0,68 | 4,93 | 0,28 | 10,25 | 0,00 | 5,74 | 78,12 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,00 | 0,64 | 4,59 | 0,28 | 9,30 | 0,00 | 5,23 | 79,97 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,00 | 0,60 | 4,29 | 0,00 | 8,61 | 0,00 | 4,85 | 81,65 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 0,58 | 4,10 | 0,00 | 8,10 | 0,00 | 4,59 | 82,62 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 0,56 | 4,02 | 0,00 | 7,91 | 0,00 | 4,50 | 83,01 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 0,52 | 3,77 | 0,00 | 7,42 | 0,00 | 4,25 | 84,03 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 0,52 | 3,65 | 0,00 | 7,24 | 0,00 | 4,24 | 84,36 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 0,51 | 3,69 | 0,00 | 7,10 | 0,00 | 4,09 | 84,61 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 0,50 | 3,63 | 0,00 | 7,06 | 0,00 | 4,12 | 84,69 | 0,00 |

AP – B.1.2 – HZSM-5 (27)

Quadro AP-B.3 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,06 | 0,48 | 5,13 | 0,43 | 2,31 | 0,39 | 0,57 | 0,39 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,06 | 0,44 | 4,75 | 0,40 | 2,09 | 0,37 | 0,53 | 0,40 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,06 | 0,45 | 4,79 | 0,41 | 2,08 | 0,37 | 0,63 | 0,40 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,06 | 0,45 | 4,73 | 0,41 | 2,00 | 0,37 | 0,61 | 0,39 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,06 | 0,47 | 4,91 | 0,43 | 2,07 | 0,39 | 0,61 | 0,40 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,06 | 0,46 | 5,06 | 0,42 | 2,14 | 0,38 | 0,60 | 0,40 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,06 | 0,41 | 4,73 | 0,36 | 2,05 | 0,34 | 0,58 | 0,59 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,05 | 0,46 | 4,68 | 0,43 | 1,95 | 0,39 | 0,55 | 0,80 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,05 | 0,47 | 4,49 | 0,44 | 1,85 | 0,39 | 0,53 | 1,06 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,06 | 0,49 | 4,93 | 0,46 | 2,03 | 0,41 | 0,58 | 0,85 | 0,00 |

Quadro AP-B.4 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | |
|--------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,64 | 4,88 | 52,57 | 4,37 | 23,72 | 3,96 | 5,83 | 4,04 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,63 | 4,89 | 52,61 | 4,43 | 23,14 | 4,04 | 5,85 | 4,41 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,62 | 4,91 | 52,09 | 4,49 | 22,63 | 4,06 | 6,81 | 4,39 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,62 | 4,98 | 52,43 | 4,51 | 22,23 | 4,09 | 6,75 | 4,38 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,61 | 5,03 | 52,53 | 4,61 | 22,19 | 4,17 | 6,56 | 4,29 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,63 | 4,88 | 53,18 | 4,38 | 22,45 | 4,02 | 6,28 | 4,18 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,62 | 4,49 | 51,85 | 3,98 | 22,45 | 3,76 | 6,37 | 6,47 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,58 | 4,99 | 50,21 | 4,62 | 20,96 | 4,16 | 5,86 | 8,62 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,55 | 5,06 | 48,37 | 4,79 | 19,89 | 4,22 | 5,71 | 11,41 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,58 | 5,02 | 50,28 | 4,67 | 20,71 | 4,18 | 5,92 | 8,63 | 0,00 |

AP – B.1.3 – HZSM-5 (55)

Quadro AP-B.5 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,03 | 0,39 | 2,63 | 0,46 | 1,13 | 0,42 | 0,40 | 0,53 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,03 | 0,38 | 2,55 | 0,44 | 1,08 | 0,41 | 0,39 | 0,57 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,03 | 0,38 | 2,61 | 0,43 | 1,12 | 0,41 | 0,40 | 0,56 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,03 | 0,38 | 2,59 | 0,43 | 1,11 | 0,41 | 0,40 | 0,57 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 0,38 | 2,31 | 0,45 | 0,96 | 0,41 | 0,34 | 0,58 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 2,39 | 0,47 | 0,99 | 0,43 | 0,32 | 0,57 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 0,41 | 2,51 | 0,49 | 1,05 | 0,44 | 0,34 | 0,57 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 0,37 | 2,36 | 0,44 | 0,99 | 0,41 | 0,32 | 0,55 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 0,39 | 2,41 | 0,47 | 1,00 | 0,43 | 0,33 | 0,56 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 0,38 | 2,41 | 0,45 | 1,01 | 0,42 | 0,33 | 0,56 | 0,00 |

Quadro AP-B.6 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com cicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,51 | 6,58 | 43,86 | 7,60 | 18,79 | 7,03 | 6,71 | 8,91 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,50 | 6,52 | 43,55 | 7,56 | 18,50 | 7,03 | 6,67 | 9,66 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,51 | 6,38 | 43,87 | 7,31 | 18,81 | 6,88 | 6,82 | 9,43 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,51 | 6,35 | 43,79 | 7,28 | 18,72 | 6,88 | 6,79 | 9,67 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 6,96 | 42,49 | 8,36 | 17,71 | 7,61 | 6,23 | 10,63 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 7,08 | 42,93 | 8,50 | 17,83 | 7,70 | 5,79 | 10,16 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 7,02 | 43,24 | 8,42 | 17,99 | 7,65 | 5,82 | 9,86 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 6,85 | 43,30 | 8,16 | 18,16 | 7,53 | 5,88 | 10,11 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 7,00 | 43,15 | 8,38 | 17,95 | 7,66 | 5,82 | 10,04 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 6,88 | 43,37 | 8,16 | 18,17 | 7,49 | 5,89 | 10,04 | 0,00 |

AP – B.1.4 – HMCM-22 (A)

Quadro AP-B.7 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM22 (A).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 1,03 | 0,04 | 1,28 | 0,00 | 0,60 | 2,97 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,71 | 0,04 | 0,69 | 0,00 | 0,35 | 0,28 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,69 | 0,04 | 0,52 | 0,00 | 0,28 | 0,33 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,68 | 0,05 | 0,45 | 0,00 | 0,25 | 0,37 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,67 | 0,05 | 0,41 | 0,00 | 0,21 | 0,40 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,67 | 0,05 | 0,39 | 0,00 | 0,20 | 0,46 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 1,00 | 0,05 | 0,36 | 0,00 | 0,19 | 0,47 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,64 | 0,05 | 0,36 | 0,00 | 0,19 | 0,50 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,65 | 0,05 | 0,35 | 0,00 | 0,18 | 0,49 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,66 | 0,05 | 0,35 | 0,00 | 0,19 | 0,51 | 0,00 |

Quadro AP-B.8 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 2,66 | 16,89 | 0,68 | 20,98 | 0,00 | 9,85 | 48,93 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,00 | 4,46 | 32,83 | 1,63 | 31,94 | 0,00 | 16,31 | 12,83 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,00 | 4,11 | 35,47 | 2,25 | 26,70 | 0,00 | 14,38 | 17,10 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,00 | 3,76 | 36,42 | 2,46 | 24,05 | 0,00 | 13,52 | 19,79 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 3,59 | 37,35 | 2,56 | 22,77 | 0,00 | 11,47 | 22,26 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 3,41 | 36,78 | 2,68 | 21,27 | 0,00 | 10,92 | 24,94 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 2,78 | 47,00 | 2,38 | 17,08 | 0,00 | 8,80 | 21,96 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 3,16 | 35,86 | 2,64 | 20,06 | 0,00 | 10,71 | 27,58 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 3,25 | 36,26 | 3,05 | 19,50 | 0,00 | 10,27 | 27,68 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 3,19 | 36,03 | 2,99 | 19,31 | 0,00 | 10,26 | 28,22 | 0,00 |

AP – B.1.5 – HMCM-22 (B)

Quadro AP-B.9 – Rendimento molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM22 (B).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 1,79 | 0,08 | 2,32 | 0,00 | 1,01 | 3,24 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,00 | 0,12 | 0,92 | 0,06 | 0,82 | 0,00 | 0,42 | 0,34 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 0,89 | 0,06 | 0,62 | 0,00 | 0,36 | 0,45 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,89 | 0,07 | 0,53 | 0,00 | 0,30 | 0,49 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,87 | 0,08 | 0,52 | 0,00 | 0,30 | 0,54 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,77 | 0,06 | 0,45 | 0,00 | 0,27 | 0,57 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,78 | 0,06 | 0,45 | 0,00 | 0,27 | 0,55 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 0,07 | 0,77 | 0,06 | 0,43 | 0,00 | 0,25 | 0,57 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,72 | 0,05 | 0,41 | 0,00 | 0,25 | 0,60 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,74 | 0,06 | 0,40 | 0,00 | 0,25 | 0,58 | 0,00 |

Quadro AP-B.10 – Seletividade molar ao produto Ci da reação com cicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (B).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C _{>6} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 2,99 | 20,56 | 0,90 | 26,69 | 0,00 | 11,62 | 37,24 | 0,00 |
| 27,0 | 0,00 | 0,00 | 4,40 | 34,49 | 2,27 | 30,51 | 0,00 | 15,80 | 12,53 | 0,00 |
| 44,0 | 0,00 | 0,00 | 3,73 | 36,02 | 2,62 | 25,00 | 0,00 | 14,63 | 18,00 | 0,00 |
| 61,0 | 0,00 | 0,00 | 3,51 | 37,76 | 2,96 | 22,38 | 0,00 | 12,71 | 20,67 | 0,00 |
| 78,0 | 0,00 | 0,00 | 3,41 | 36,44 | 3,46 | 21,53 | 0,00 | 12,56 | 22,59 | 0,00 |
| 95,0 | 0,00 | 0,00 | 3,01 | 35,32 | 2,81 | 20,55 | 0,00 | 12,41 | 25,91 | 0,00 |
| 112,0 | 0,00 | 0,00 | 3,03 | 35,91 | 2,90 | 20,46 | 0,00 | 12,26 | 25,44 | 0,00 |
| 129,0 | 0,00 | 0,00 | 3,03 | 35,91 | 3,01 | 19,79 | 0,00 | 11,77 | 26,49 | 0,00 |
| 146,0 | 0,00 | 0,00 | 2,70 | 34,51 | 2,38 | 19,46 | 0,00 | 12,01 | 28,93 | 0,00 |
| 163,0 | 0,00 | 0,00 | 2,95 | 35,32 | 3,00 | 19,08 | 0,00 | 11,86 | 27,78 | 0,00 |

AP – B.2 – Quadros de Rendimento e Seletividade do Metilcicloexano

AP – B.2.1 – HUSY

Quadro AP-B.11 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HUSY.

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,00 | 0,08 | 0,77 | 6,10 | 0,73 | 17,03 | 0,14 | 7,97 | 9,57 | 29,59 | 0,00 |
| 34,0 | 0,00 | 0,05 | 0,46 | 3,66 | 0,50 | 10,26 | 0,11 | 4,86 | 6,74 | 35,04 | 0,00 |
| 58,0 | 0,00 | 0,04 | 0,37 | 2,94 | 0,41 | 8,22 | 0,09 | 3,90 | 5,63 | 36,19 | 0,00 |
| 82,0 | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 2,54 | 0,39 | 7,02 | 0,05 | 3,26 | 4,83 | 36,28 | 0,00 |
| 106,0 | 0,00 | 0,00 | 0,29 | 2,34 | 0,42 | 6,25 | 0,05 | 2,78 | 4,16 | 34,75 | 0,00 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,26 | 2,10 | 0,35 | 5,76 | 0,04 | 2,64 | 4,06 | 35,71 | 0,00 |
| 154,0 | 0,00 | 0,00 | 0,23 | 1,83 | 0,32 | 4,99 | 0,04 | 2,29 | 3,69 | 35,95 | 0,00 |
| 178,0 | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 1,70 | 0,31 | 4,60 | 0,04 | 2,12 | 3,95 | 34,65 | 0,00 |
| 202,0 | 0,00 | 0,00 | 0,22 | 1,81 | 0,31 | 4,90 | 0,04 | 2,25 | 3,51 | 35,52 | 0,00 |
| 226,0 | 0,00 | 0,00 | 0,19 | 1,56 | 0,26 | 4,31 | 0,03 | 2,05 | 3,38 | 34,89 | 0,00 |

Quadro AP-B.12 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HUSY.

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,00 | 0,11 | 1,07 | 8,48 | 1,02 | 23,66 | 0,20 | 11,07 | 13,29 | 41,11 | 0,00 |
| 34,0 | 0,00 | 0,07 | 0,75 | 5,93 | 0,81 | 16,63 | 0,17 | 7,89 | 10,93 | 56,82 | 0,00 |
| 58,0 | 0,00 | 0,06 | 0,63 | 5,09 | 0,71 | 14,23 | 0,15 | 6,74 | 9,75 | 62,63 | 0,00 |
| 82,0 | 0,00 | 0,00 | 0,58 | 4,64 | 0,70 | 12,85 | 0,09 | 5,96 | 8,84 | 66,34 | 0,00 |
| 106,0 | 0,00 | 0,00 | 0,58 | 4,59 | 0,82 | 12,25 | 0,10 | 5,45 | 8,15 | 68,07 | 0,00 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,51 | 4,12 | 0,69 | 11,32 | 0,08 | 5,19 | 7,97 | 70,12 | 0,00 |
| 154,0 | 0,00 | 0,00 | 0,47 | 3,70 | 0,65 | 10,12 | 0,08 | 4,64 | 7,48 | 72,86 | 0,00 |
| 178,0 | 0,00 | 0,00 | 0,44 | 3,57 | 0,64 | 9,66 | 0,08 | 4,47 | 8,31 | 72,84 | 0,00 |
| 202,0 | 0,00 | 0,00 | 0,45 | 3,73 | 0,64 | 10,09 | 0,08 | 4,63 | 7,22 | 73,15 | 0,00 |
| 226,0 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 3,35 | 0,55 | 9,24 | 0,07 | 4,40 | 7,25 | 74,75 | 0,00 |

AP – B.2.2 – HZSM-5 (27)

Quadro AP-B.13 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,07 | 0,06 | 0,76 | 5,61 | 1,30 | 3,06 | 1,07 | 1,00 | 0,29 | 0,24 | 0,00 |
| 34,0 | 0,07 | 0,05 | 0,75 | 5,43 | 1,27 | 2,82 | 1,06 | 0,95 | 0,32 | 0,25 | 0,00 |
| 58,0 | 0,07 | 0,05 | 0,75 | 5,41 | 1,28 | 2,75 | 1,07 | 0,93 | 0,30 | 0,23 | 0,00 |
| 82,0 | 0,06 | 0,05 | 0,70 | 4,98 | 1,20 | 2,53 | 1,00 | 0,89 | 0,29 | 0,26 | 0,00 |
| 106,0 | 0,06 | 0,05 | 0,74 | 4,82 | 1,27 | 2,40 | 1,03 | 0,87 | 0,30 | 0,30 | 0,00 |
| 130,0 | 0,06 | 0,05 | 0,69 | 4,67 | 1,18 | 2,32 | 0,97 | 0,83 | 0,28 | 0,25 | 0,00 |
| 154,0 | 0,06 | 0,05 | 0,74 | 4,65 | 1,27 | 2,24 | 1,02 | 0,96 | 0,29 | 0,34 | 0,00 |
| 178,0 | 0,06 | 0,05 | 0,71 | 4,64 | 1,22 | 2,26 | 1,00 | 0,81 | 0,28 | 0,40 | 0,00 |
| 202,0 | 0,06 | 0,05 | 0,73 | 4,67 | 1,25 | 2,23 | 1,01 | 0,81 | 0,28 | 0,43 | 0,00 |
| 226,0 | 0,06 | 0,04 | 0,69 | 4,59 | 1,18 | 2,23 | 0,97 | 0,94 | 0,27 | 0,49 | 0,00 |

Quadro AP-B.14 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (27).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,50 | 0,42 | 5,68 | 41,73 | 9,64 | 22,77 | 7,95 | 7,42 | 2,13 | 1,75 | 0,00 |
| 34,0 | 0,50 | 0,42 | 5,76 | 41,84 | 9,81 | 21,76 | 8,17 | 7,32 | 2,46 | 1,95 | 0,00 |
| 58,0 | 0,51 | 0,42 | 5,85 | 42,13 | 9,98 | 21,43 | 8,31 | 7,27 | 2,32 | 1,78 | 0,00 |
| 82,0 | 0,50 | 0,42 | 5,87 | 41,67 | 10,02 | 21,18 | 8,34 | 7,43 | 2,42 | 2,15 | 0,00 |
| 106,0 | 0,52 | 0,41 | 6,27 | 40,76 | 10,75 | 20,25 | 8,71 | 7,33 | 2,50 | 2,50 | 0,00 |
| 130,0 | 0,52 | 0,41 | 6,08 | 41,36 | 10,46 | 20,49 | 8,63 | 7,32 | 2,50 | 2,24 | 0,00 |
| 154,0 | 0,52 | 0,40 | 6,37 | 40,02 | 10,98 | 19,30 | 8,81 | 8,24 | 2,46 | 2,89 | 0,00 |
| 178,0 | 0,52 | 0,40 | 6,22 | 40,59 | 10,67 | 19,80 | 8,74 | 7,12 | 2,42 | 3,52 | 0,00 |
| 202,0 | 0,53 | 0,40 | 6,30 | 40,52 | 10,83 | 19,40 | 8,81 | 7,05 | 2,42 | 3,73 | 0,00 |
| 226,0 | 0,51 | 0,39 | 5,99 | 40,04 | 10,28 | 19,46 | 8,48 | 8,21 | 2,38 | 4,26 | 0,00 |

AP – B.2.3 – HZSM-5 (55)

Quadro AP-B.15 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,03 | 0,00 | 0,38 | 1,93 | 0,80 | 0,97 | 0,71 | 0,48 | 0,50 | 0,13 | 0,00 |
| 34,0 | 0,04 | 0,00 | 0,49 | 2,54 | 1,01 | 1,25 | 0,89 | 0,61 | 0,47 | 0,17 | 0,00 |
| 58,0 | 0,04 | 0,00 | 0,41 | 2,11 | 0,85 | 1,03 | 0,76 | 0,53 | 0,30 | 0,11 | 0,00 |
| 82,0 | 0,04 | 0,00 | 0,43 | 2,20 | 0,90 | 1,09 | 0,80 | 0,59 | 0,26 | 0,09 | 0,00 |
| 106,0 | 0,04 | 0,00 | 0,45 | 2,23 | 0,93 | 1,06 | 0,82 | 0,74 | 0,25 | 0,11 | 0,00 |
| 130,0 | 0,04 | 0,00 | 0,47 | 2,22 | 0,99 | 1,05 | 0,85 | 0,74 | 0,26 | 0,13 | 0,00 |
| 154,0 | 0,04 | 0,00 | 0,45 | 2,21 | 0,93 | 1,06 | 0,82 | 0,67 | 0,27 | 0,25 | 0,00 |
| 178,0 | 0,03 | 0,00 | 0,37 | 1,94 | 0,77 | 0,93 | 0,70 | 0,58 | 0,26 | 0,16 | 0,00 |
| 202,0 | 0,04 | 0,00 | 0,45 | 2,22 | 0,93 | 1,05 | 0,83 | 0,52 | 0,29 | 0,16 | 0,00 |
| 226,0 | 0,04 | 0,00 | 0,48 | 2,04 | 1,02 | 0,92 | 0,87 | 0,43 | 0,27 | 0,12 | 0,00 |

Quadro AP-B.16 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HZSM-5 (55).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,58 | 0,00 | 6,42 | 32,62 | 13,45 | 16,37 | 11,92 | 8,04 | 8,46 | 2,14 | 0,00 |
| 34,0 | 0,58 | 0,00 | 6,56 | 34,01 | 13,50 | 16,67 | 11,95 | 8,17 | 6,29 | 2,27 | 0,00 |
| 58,0 | 0,59 | 0,00 | 6,72 | 34,36 | 13,89 | 16,84 | 12,34 | 8,57 | 4,89 | 1,80 | 0,00 |
| 82,0 | 0,60 | 0,00 | 6,78 | 34,43 | 14,05 | 17,01 | 12,48 | 9,16 | 4,07 | 1,41 | 0,00 |
| 106,0 | 0,60 | 0,00 | 6,75 | 33,61 | 14,03 | 16,03 | 12,34 | 11,20 | 3,78 | 1,66 | 0,00 |
| 130,0 | 0,61 | 0,00 | 7,03 | 32,89 | 14,66 | 15,51 | 12,64 | 10,94 | 3,85 | 1,87 | 0,00 |
| 154,0 | 0,58 | 0,00 | 6,70 | 32,99 | 13,90 | 15,79 | 12,20 | 10,06 | 4,03 | 3,75 | 0,00 |
| 178,0 | 0,58 | 0,00 | 6,48 | 33,78 | 13,43 | 16,18 | 12,14 | 10,08 | 4,53 | 2,80 | 0,00 |
| 202,0 | 0,61 | 0,00 | 6,88 | 34,25 | 14,33 | 16,23 | 12,72 | 8,01 | 4,51 | 2,45 | 0,00 |
| 226,0 | 0,68 | 0,00 | 7,73 | 32,88 | 16,54 | 14,92 | 13,99 | 6,99 | 4,32 | 1,95 | 0,00 |

AP – B.2.4 – HMCM-22 (A)

Quadro AP-B.17 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | | |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 0,25 | 1,27 | 0,61 | 3,97 | 0,11 | 1,33 | 1,45 | 4,56 | 0,00 |
| 34,0 | 0,00 | 0,00 | 0,22 | 1,06 | 0,65 | 2,82 | 0,18 | 1,02 | 1,16 | 3,91 | 0,00 |
| 58,0 | 0,00 | 0,00 | 0,22 | 1,01 | 0,67 | 2,50 | 0,23 | 0,96 | 1,10 | 3,59 | 0,00 |
| 82,0 | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,93 | 0,64 | 2,19 | 0,24 | 0,89 | 1,04 | 3,31 | 0,00 |
| 106,0 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,74 | 0,54 | 1,69 | 0,21 | 0,72 | 0,89 | 2,93 | 0,00 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,73 | 0,52 | 1,62 | 0,21 | 0,70 | 0,88 | 2,85 | 0,00 |
| 154,0 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,75 | 0,56 | 1,61 | 0,22 | 0,70 | 0,76 | 2,73 | 0,00 |
| 178,0 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,66 | 0,56 | 1,38 | 0,22 | 0,65 | 0,70 | 2,43 | 0,00 |
| 202,0 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,72 | 0,59 | 1,48 | 0,24 | 0,66 | 0,81 | 2,35 | 0,00 |
| 226,0 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,67 | 0,55 | 1,35 | 0,23 | 0,65 | 0,77 | 2,46 | 0,00 |

Quadro AP-B.18 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (A).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | | |
|--------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 1,83 | 9,39 | 4,53 | 29,30 | 0,83 | 9,77 | 10,72 | 33,62 | 0,00 |
| 34,0 | 0,00 | 0,00 | 2,03 | 9,58 | 5,89 | 25,61 | 1,67 | 9,23 | 10,53 | 35,46 | 0,00 |
| 58,0 | 0,00 | 0,00 | 2,12 | 9,79 | 6,47 | 24,31 | 2,25 | 9,38 | 10,71 | 34,96 | 0,00 |
| 82,0 | 0,00 | 0,00 | 2,15 | 9,83 | 6,82 | 23,24 | 2,51 | 9,43 | 11,00 | 35,02 | 0,00 |
| 106,0 | 0,00 | 0,00 | 2,07 | 9,39 | 6,89 | 21,43 | 2,64 | 9,08 | 11,29 | 37,22 | 0,00 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 2,02 | 9,50 | 6,84 | 21,07 | 2,71 | 9,19 | 11,47 | 37,20 | 0,00 |
| 154,0 | 0,00 | 0,00 | 2,16 | 10,00 | 7,47 | 21,41 | 2,98 | 9,39 | 10,18 | 36,41 | 0,00 |
| 178,0 | 0,00 | 0,00 | 2,31 | 9,76 | 8,28 | 20,41 | 3,31 | 9,55 | 10,39 | 35,99 | 0,00 |
| 202,0 | 0,00 | 0,00 | 2,36 | 10,30 | 8,47 | 21,05 | 3,39 | 9,37 | 11,51 | 33,55 | 0,00 |
| 226,0 | 0,00 | 0,00 | 2,23 | 9,77 | 8,11 | 19,73 | 3,34 | 9,49 | 11,32 | 36,01 | 0,00 |

AP – B.2.5 – HMCM-22 (B)

Quadro AP-B.19 – Rendimento molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (B).

| Tempo (min) | Rendimento (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 0,36 | 1,81 | 0,57 | 5,30 | 0,11 | 1,80 | 1,60 | 4,84 | 0,00 |
| 34,0 | 0,00 | 0,00 | 0,24 | 1,19 | 0,70 | 3,12 | 0,22 | 1,09 | 1,34 | 4,65 | 0,00 |
| 58,0 | 0,00 | 0,00 | 0,21 | 1,00 | 0,64 | 2,42 | 0,25 | 1,07 | 1,23 | 4,21 | 0,00 |
| 82,0 | 0,00 | 0,00 | 0,20 | 0,89 | 0,62 | 2,03 | 0,25 | 0,97 | 1,12 | 3,83 | 0,00 |
| 106,0 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,82 | 0,57 | 1,78 | 0,24 | 0,88 | 1,03 | 3,48 | 0,00 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 0,16 | 0,79 | 0,53 | 1,70 | 0,23 | 0,84 | 1,05 | 3,46 | 0,00 |
| 154,0 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,69 | 0,58 | 1,41 | 0,25 | 0,76 | 0,92 | 3,01 | 0,00 |
| 178,0 | 0,00 | 0,00 | 0,15 | 0,64 | 0,53 | 1,30 | 0,23 | 0,68 | 0,85 | 2,75 | 0,00 |
| 202,0 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,65 | 0,51 | 1,28 | 0,23 | 0,68 | 0,84 | 2,73 | 0,00 |
| 226,0 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,64 | 0,48 | 1,25 | 0,22 | 0,66 | 0,87 | 2,77 | 0,00 |

Quadro AP-B.20 – Seletividade molar ao produto C_i da reação com metilcicloexano sobre a zeólita HMCM-22 (B).

| Tempo (min) | Seletividade (%) | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
| | C ₁ | C ₂ | C ₂₌ | C ₃ | C ₃₌ | C ₄ | C ₄₌ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C _{>7} |
| 10,0 | 0,00 | 0,00 | 2,19 | 11,03 | 3,48 | 32,36 | 0,66 | 10,98 | 9,76 | 29,54 | 0,00 |
| 34,0 | 0,00 | 0,00 | 1,94 | 9,47 | 5,60 | 24,83 | 1,79 | 8,70 | 10,68 | 36,99 | 0,00 |
| 58,0 | 0,00 | 0,00 | 1,90 | 9,06 | 5,78 | 21,97 | 2,26 | 9,67 | 11,16 | 38,19 | 0,00 |
| 82,0 | 0,00 | 0,00 | 1,98 | 8,98 | 6,28 | 20,50 | 2,54 | 9,80 | 11,27 | 38,64 | 0,00 |
| 106,0 | 0,00 | 0,00 | 1,94 | 9,13 | 6,37 | 19,87 | 2,69 | 9,78 | 11,51 | 38,70 | 0,00 |
| 130,0 | 0,00 | 0,00 | 1,84 | 9,03 | 6,05 | 19,43 | 2,64 | 9,58 | 11,93 | 39,49 | 0,00 |
| 154,0 | 0,00 | 0,00 | 2,13 | 8,85 | 7,48 | 18,06 | 3,20 | 9,78 | 11,88 | 38,63 | 0,00 |
| 178,0 | 0,00 | 0,00 | 2,11 | 9,02 | 7,47 | 18,16 | 3,28 | 9,50 | 11,98 | 38,47 | 0,00 |
| 202,0 | 0,00 | 0,00 | 2,01 | 9,19 | 7,18 | 18,09 | 3,22 | 9,67 | 11,90 | 38,74 | 0,00 |
| 226,0 | 0,00 | 0,00 | 1,93 | 9,14 | 6,86 | 17,78 | 3,13 | 9,41 | 12,41 | 39,35 | 0,00 |

APÊNDICE C

AP – C.1 – Tabela de Conversão do Cicloexano

Tabela AP – C.1 – Valores pontuais de conversão do cicloexano.

| Tempo de reação (min) | Conversão (X %) | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | <i>HUSY</i> (200 mg) | <i>HZSM-5</i> (27) | <i>HZSM-5</i> (55) | <i>HMCM-22</i> (A) | <i>HMCM-22</i> (B) | <i>HUSY</i> (100 mg) |
| 10 | 16,29 | 9,76 | 6,00 | 6,08 | 8,71 | 7,04 |
| 27 | 12,06 | 9,03 | 5,86 | 2,15 | 2,68 | 5,57 |
| 44 | 10,50 | 9,19 | 5,94 | 1,95 | 2,47 | 5,04 |
| 61 | 9,73 | 9,02 | 5,92 | 1,87 | 2,35 | 4,58 |
| 78 | 8,61 | 9,34 | 5,43 | 1,80 | 2,39 | 4,60 |
| 95 | 8,69 | 9,51 | 5,58 | 1,83 | 2,18 | 3,94 |
| 112 | 8,21 | 9,13 | 5,81 | 2,12 | 2,18 | 3,60 |
| 129 | 8,17 | 9,32 | 5,44 | 1,80 | 2,15 | 2,97 |
| 146 | 7,83 | 9,28 | 5,59 | 1,78 | 2,09 | 2,82 |
| 163 | 7,55 | 9,80 | 5,57 | 1,82 | 2,11 | 2,92 |

AP – C.2 – Tabela de Conversão do Metilcicloexano

Tabela AP – C.2 – Valores pontuais de conversão do metilcicloexano.

| Tempo de reação (min) | Conversão (X %) | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| | <i>HUSY</i> (200 mg) | <i>HZSM-5</i> (27) | <i>HZSM-5</i> (55) | <i>HMCM-22</i> (A) | <i>HMCM-22</i> (B) | <i>HUSY</i> (100 mg) |
| 10 | 71,97 | 13,43 | 5,93 | 13,56 | 16,38 | 50,50 |
| 34 | 61,67 | 12,97 | 7,47 | 11,02 | 12,57 | 42,91 |
| 58 | 57,79 | 12,85 | 6,14 | 10,27 | 11,02 | 40,66 |
| 82 | 54,68 | 11,94 | 6,40 | 9,44 | 9,90 | 37,13 |
| 106 | 51,05 | 11,83 | 6,64 | 7,88 | 8,98 | 34,72 |
| 130 | 50,93 | 11,30 | 6,76 | 7,66 | 8,76 | 34,02 |
| 154 | 49,34 | 11,61 | 6,69 | 7,50 | 7,78 | 32,70 |
| 178 | 47,57 | 11,43 | 5,75 | 6,76 | 7,14 | 33,01 |
| 202 | 48,56 | 11,51 | 6,49 | 7,01 | 7,06 | 33,16 |
| 226 | 46,68 | 11,46 | 6,20 | 6,83 | 7,04 | 33,35 |

ANEXOS

ANEXO A

AN – A.1 – Classificação das isotermas de adsorção e dessorção

Segundo a IUPAC, as isotermas de equilíbrio são classificadas em seis tipos característicos, sendo que cada isoterma apresenta informações aproximadas da estrutura do poro de materiais porosos. Essa classificação foi possível através da análise de numerosos resultados experimentais.

Na Figura An.A.1 estão apresentados apenas os tipos I a V, classificação originalmente proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (FIGUEIREDO, 2001).

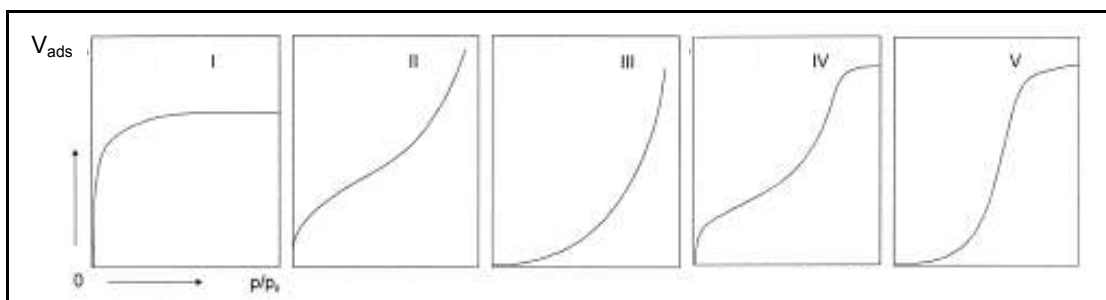


Figura An.A.1 – Tipos de isotermas de adsorção definidos por Brunauer (JENTYS e LERCHER, 2001).

A adsorção física, que produz as isotermas do tipo I, indica que o material é composto por microporos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais uma vez cheios de adsorbato deixam pouco ou nenhuma superfície para adsorção adicional. (CIOLA, 1981).

Quando se trata de um sólido que contém além da sua microporosidade, uma porção importante de mesoporos, a isoterma resultante é uma combinação das isotermas do tipo I e IV, com uma histerese relevante, indicando a presença de mesoporos (YUNES, 2001).

O volume de microporos específico pode ser determinado utilizando-se o método t-plot. Esta técnica envolve medidas de N₂ adsorvido pela amostra a valores a baixa pressão. No método t-plot (LIPPENS e BÔER, 1965) o volume de microporos é calculado através de uma curva de volume de gás adsorvido versus t (espessura média da camada de N₂ adsorvido). Os valores de t podem ser calculados em função da pressão relativa através da equação de Harkins & Jura (Equação An.A.1) (YUNES, 2001):

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(P_0 / P)} \right]^{0,5} \quad (\text{An.A.1})$$

A Figura An.A.2 representa o método t-plot de amostras com microporos, na qual é apresentada a extrapolação até $t=0$, indicando o volume de microporos da amostra. O volume de gás adsorvido (V_{ads}^{STP}) em condições padrões de temperatura e pressão (STP) é expresso pela Equação An.A.2:

$$PV=nRT \quad (\text{An.A.2})$$

Sendo $T= 273,15 \text{ K}$ e $R=82,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ e considerando a densidade do N₂ igual a $0,809 \text{ g/mL}$.

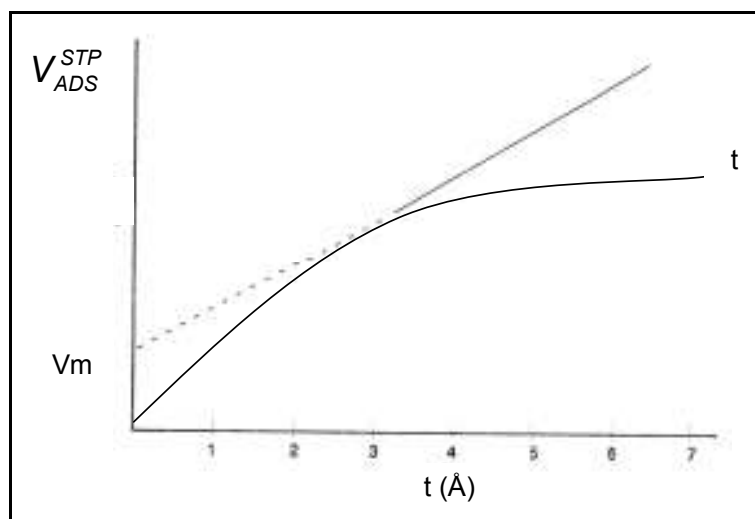


Figura An.A.2 – Método t-plot de uma amostra microporosa (YUNES, 2001).

Por outro lado, a área externa do sólido, que corresponde a área de todos os poros que não são considerados como microporos, é determinada a partir do declive da parte retilínea da curva t. Como uma aproximação e como

medida de referência, a área total específica é obtida diretamente da equação de BET, assim para se obter a área correspondente aos microporos basta subtrair da área BET a área externa, de acordo com a Equação An.A.3 (YUNES, 2001):

$$A_{\text{mic}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{ext}} \text{ (m}^2\text{/g)} \quad (\text{An.A.3})$$

ANEXO B

AN – B.1 – Cálculo da composição usando RMR (Resposta Molar Relativa)

Seja o cromatograma de uma mistura de S1, S2, S3,..., Si, substâncias para as quais se obtiveram, respectivamente, as áreas experimentais A1, A2, A3,..., Ai.

A composição percentual em mols ou em volume gasoso será, portanto,

$$P_i^n = \frac{A_i / (RMR)_b^i}{\sum \frac{A_i}{(RMR)_b^i}} \cdot 100 \quad (\text{An.B.1})$$

As áreas corrigidas para o cálculo da composição em massa serão:

$$A_{ci} = \frac{A_i M_i}{(RMR)_b^i} \quad (\text{An.B.2})$$

Que usadas na expressão da normalização interna darão à composição em massa por cento:

$$P_i^n = \frac{A_{ci}}{\sum A_{ci}} \cdot 100 \quad (\text{An.B.3})$$

O emprego da RMR com detectores de ionização de chama constitui talvez o método mais preciso de análise com esse detector.

A Tabela An.B.1 apresenta a RMR de alguns hidrocarbonetos utilizados neste trabalho. (CIOLA, 1973).

Tabela An.B.1 – RMR para diversos compostos relativa ao heptano utilizando detector FID (CIOLA, 1973).

| Componente | Número de Átomos de Carbono | RMR |
|--------------------|-----------------------------|-----|
| Metano | 1 | 90 |
| Etano | 2 | 189 |
| Propano | 3 | 284 |
| n-butano | 4 | 378 |
| 2-metilpropano | 4 | 378 |
| n-pentano | 5 | 524 |
| 2-metilbutano | 5 | 529 |
| n-hexano | 6 | 620 |
| 2,3-dimetilbutano | 6 | 620 |
| 2,2-dimetilbutano | 6 | 626 |
| 3-metilpentano | 6 | 626 |
| 2-metilpentano | 6 | 632 |
| 2,3-dimetilpentano | 7 | 693 |
| n-heptano | 7 | 700 |
| 2-metilexano | 7 | 700 |
| 3-metilhexano | 7 | 714 |
| 2,2-dimetilpentano | 7 | 714 |
| 2,4-dimetilpentano | 7 | 714 |
| 3-etilpentano | 7 | 714 |
| metilciclopentano | 6 | 558 |
| cicloexano | 6 | 558 |
| metilcicloexano | 7 | 657 |

AN – B.2 – Cálculo da conversão através do balanço de carbono.

O cálculo da conversão foi possível através de um balanço de carbono. Um exemplo empírico é mostrado a seguir.

Seja a reação:



Onde:

R, A, B, C, – componentes da reação

r_e, a, b, c, r_s – coeficientes estequiométricos dos componentes.

$\dot{R}, \dot{A}, \dot{B}, \dot{C}$ – número de carbono de cada componente.

A conversão a produtos é então calculada da seguinte maneira
(Equação An.B.5):

$$X_R \% = \frac{a.\dot{A} + b.\dot{B} + c.\dot{C}}{a.\dot{A} + b.\dot{B} + c.\dot{C} + r_s.\dot{R}} \cdot 100 \quad (\text{An.B.5})$$